

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 437**

51 Int. Cl.:

**C09D 183/04** (2006.01)

**C09D 5/16** (2006.01)

**C09D 171/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2014 PCT/EP2014/053379**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO2014131695**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2014 E 14706536 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2961805**

54 Título: **Composiciones antiincrustantes con un polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado**

30 Prioridad:

**26.02.2013 EP 13156771**

**04.03.2013 US 201361772084 P**

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

**13.06.2017**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.  
(100.0%)  
Velperweg 76  
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**REYNOLDS, KEVIN, JOHN y  
TYSON, BRENT VICKERS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 616 437 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**

Composiciones antiincrustantes con un polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado

5 La invención se refiere a una composición antiincrustante que comprende un polímero curable y un polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado, a un método para inhibir la incrustación en un entorno acuático y a un sustrato revestido con la composición antiincrustante.

10 Las estructuras hechas por el hombre tales como cascos de barcos y buques, boyas, plataformas perforadoras, equipos de diques secos, plataformas de producción de petróleo y gas, embarcaciones flotantes de procesamiento, almacenamiento y descarga de petróleo y gas, equipos y redes de acuicultura, dispositivos de generación de energía, entradas de centrales eléctricas y cables y tuberías que están sumergidos en agua y tanques, tuberías y conductos usados para almacenar y transportar agua son propensas a la incrustación de organismos acuáticos tales como diatomeas, biopelículas de limo, algas verdes y marrones, percebes, mejillones y similares. Tales estructuras son habitualmente de metal, pero también pueden comprender otros materiales estructurales tales como madera, plástico reforzado con vidrio o cemento. Esta incrustación en el entorno marino es una molestia en los cascos de los barcos, porque aumenta la resistencia friccional durante el movimiento a través del agua, siendo la consecuencia velocidades reducidas y costes de combustible aumentados. Es una molestia sobre estructuras estáticas tales como las patas de las plataformas perforadoras y las plataformas de producción, almacenamiento, procesamiento y descarga de petróleo y gas, en primer lugar porque la resistencia de las gruesas capas de incrustación a las olas y a las corrientes puede causar tensiones impredecibles y potencialmente peligrosas en la estructura, y en segundo lugar, porque las incrustaciones hacen difícil inspeccionar la estructura en cuanto a defectos tales como formación de grietas por tensión y corrosión. Es una molestia en tuberías tales como entradas y salidas de agua de enfriamiento, porque el área de sección transversal efectiva es reducida por la incrustación, con la consecuencia de que los caudales son reducidos.

15 Los métodos comercialmente más exitosos para inhibir la incrustación han implicado el uso de revestimientos antiincrustantes que contienen sustancias tóxicas para la vida acuática, por ejemplo cloruro de tributilestaño u óxido cuproso. Tales revestimientos, sin embargo, se están contemplando cada vez con más desaprobación, debido a los efectos perjudiciales que pueden tener tales toxinas si son liberadas en el entorno acuático en cantidades excesivas. Hay por consiguiente una necesidad de revestimientos antiincrustantes que no liberen materiales marcadamente tóxicos en cantidades excesivas.

20 Se sabe desde hace muchos años, por ejemplo como se describe en la patente británica GB 1.307.001 y la patente de EE.UU. 3.702.778, que los revestimientos de caucho de silicona resisten la incrustación de organismos acuáticos. Se cree que tales revestimientos presentan una superficie a la que los organismos no pueden adherirse fácilmente, y pueden llamarse por consiguiente revestimientos de liberación de la incrustación más que revestimientos antiincrustantes. La desventaja de este sistema antiincrustante, cuando se aplica a los cascos de los barcos, es que aunque la acumulación de organismos marinos se reduce, se necesitan velocidades de la embarcación relativamente altas para retirar todas las especies que se incrustan. Así, en algunos casos, se ha mostrado que, para una liberación eficaz de un casco que ha sido tratado con tal polímero, es necesario navegar con una velocidad de al menos 14 nudos. Por esta razón los cauchos de silicona han obtenido un éxito comercial limitado, y hay una necesidad de mejora de las propiedades de antiincrustación y de liberación de la incrustación de estos revestimientos medioambientalmente benignos.

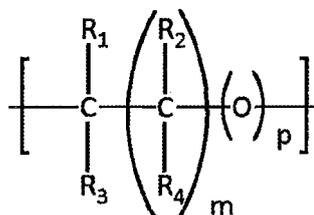
30 La patente francesa FR 2 537 985 describe una composición de revestimiento antiincrustante que comprende una resina de metilorganosiloxano, un elastómero de silicona, politetrafluoroetileno, un aglutinante acrílico y un disolvente o diluyente. Dado que el politetrafluoroetileno no contiene funcionalidad oxialquileno, este documento no describe una composición de revestimiento que comprende un polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado.

35 La patente europea EP 0 903 389 describe una composición antiincrustante que comprende un óxido fotocatalítico, una resina de silicona o sílice, y una fluororresina repelente del agua. Se menciona el tetrafluoroetileno como fluororresina hidrófoba preferida, y en los ejemplos se han usado partículas de politetrafluoroetileno. Este documento no describe una composición de revestimiento que comprende un polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado.

40 La solicitud de patente internacional WO 02/074870 describe una composición antiincrustante que comprende un polímero curable o reticulable y un polímero u oligómero fluido que contiene alquilo o alcoxi fluorado. No hay descripción en la misma de una composición de revestimiento que comprende polímeros u oligómeros que contienen oxialquileno fluorado que comprenden una media de 4,0 a 100,0 restos oxialquileno por polímero u oligómero.

45 La presente invención proporciona una composición antiincrustante que comprende un polímero curable y un polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado, en donde el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado comprende:

(a) uno o más restos fluorados de la fórmula:



en donde

si hay más que un resto fluorado, el resto fluorado puede ser el mismo o diferente,

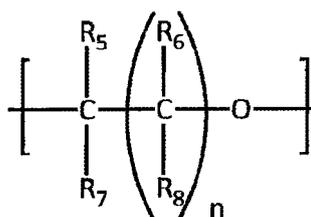
5 p puede ser independientemente 0 o 1,

m puede ser independientemente un número entero de 0 a 6, y

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser independientemente H; F; Cl; Br; un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 16 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con F; o un grupo alquiloalcano lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 16 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con F;

10 y:

(b) una media de 4 a 100 restos oxialquilenos de la fórmula:



en donde

si hay más que un resto oxialquileno, el resto oxialquileno puede ser el mismo o diferente,

15 n puede ser independientemente un número entero de 0 a 4, y

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> pueden ser independientemente H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> lineal, ramificado o cíclico.

Se encontró que la composición antiincrustante de la presente invención tiene propiedades de resistencia a la incrustación y de liberación de la incrustación superiores a otras composiciones antiincrustantes no biocidas conocidas y descritas.

20 Polímero curable:

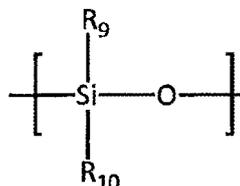
La composición antiincrustante de la invención comprende un polímero curable. En una realización el polímero curable está exento de restos poliperfluoropolíeter.

25 Por curable, los autores de la invención quieren decir un polímero que es capaz de reforzarse o endurecerse para formar un revestimiento como resultado de una reacción química entre grupos funcionales situados en el polímero y/o situados en un reticulador (reticulación), por evaporación del disolvente o por otros medios físicos. El polímero curable puede ser un polímero termoplástico o termoendurecible.

En una realización, el polímero curable forma un "revestimiento de elastómero" cuando se cura.

30 Por un "revestimiento de elastómero" los autores de la invención quieren decir revestimientos similares a caucho que exhiben poca fluidez plástica y una rápida y casi completa recuperación desde una fuerza extensora. Cuando se ensayan a temperatura ambiente (25°C) usando una máquina de ensayos de tracción Zwick y un extensómetro láser en cumplimiento con ASTM D638-10, los revestimientos de elastómero son capaces de ser estirados un 25% (velocidad de deformación 30 mm/minuto), y después de ser estirados un 25%, mantenidos durante 5 minutos y liberados después, son capaces de retraerse hasta en un 10% de su longitud original antes de 5 minutos después de la liberación. Las películas libres para el ensayo en este método deben tener unas dimensiones de muestra de 90 x 35 15 x 0,5 mm, preparadas por el procedimiento dado en la sección 8.2.2 de ASTM D2370-98.

En una realización el polímero curable es un polímero que contiene organosiloxano. El polímero que contiene organosiloxano puede comprender una unidad repetitiva de la estructura general:



5 en donde  $R_9$  y  $R_{10}$  se seleccionan independientemente de grupos hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, alqueniilo y vinilo. Se prefiere que  $R_9$  y  $R_{10}$  se seleccionen independientemente de un alquilo seleccionado de alquilo  $C_1$ - $C_{16}$ , un fenilo, un alquil- $C_1$ - $C_{16}$ -fenilo o un alquilenilo  $C_1$ - $C_{16}$ . Más preferiblemente  $R_9$  y  $R_{10}$  se seleccionan independientemente de metilo y fenilo. Otro polímero que contiene organosiloxano preferido es un polímero en donde  $R_9$  y  $R_{10}$  son metilo.

10 El polímero que contiene organosiloxano puede tener uno o más, más preferiblemente dos o más grupos funcionales reactivos tales como grupos funcionales silanol, hidroxilo, alcoxi, acetoxi, carboxilo, hidroxisililo, alcoxisililo, amina, epoxi, vinilo, acrílico, metacrílico, isocianato, tiol, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, uretano, éster u oxima.

15 En una realización el polímero curable puede ser un polidimetilsiloxano curable por condensación (di-hidroxi-funcional) que se cura por reticulación con ortosilicato de tetraetilo y un catalizador de curado por condensación tal como dilaurato de dibutilestaño o dilaurato de dioctilestaño. El polidimetilsiloxano puede tener una viscosidad entre 10 y 1.000.000 mPa.s a 25°C, medida siguiendo ASTM D4287 usando un viscosímetro de cono y plato.

20 El polímero curable puede contener grupos siloxano que están sustancialmente exentos de carbono en la cadena principal, p.ej., polidimetilsiloxano (en donde sustancialmente exento de carbono significa que está presente menos que 1% en peso de carbono). Otros polímeros adecuados son los que se describen en la solicitud de patente internacional WO 99/33927, particularmente los polímeros descritos en la página 12, líneas 23-31, concretamente un polisiloxano de organohidrógeno o un polidiorganosiloxano. El polisiloxano puede comprender, por ejemplo, un copolímero de unidades diorganosiloxano con unidades organohidrogenosiloxano y/o con otras unidades diorganosiloxano, o un homopolímero de unidades organohidrogenosiloxano o de unidades diorganosiloxano.

25 También pueden usarse polisiloxanos que pueden ser reticulados por una reacción de hidrosililación. Tales polímeros se conocen como "siliconas de hidruro" y se describen, por ejemplo, en el documento EP 874032-A2 en la página 3, concretamente un polidiorganosiloxano de la fórmula  $R^1-(\text{SiOR}'_2)_m-\text{SiR}'_3$ , en donde cada  $R'$  es independientemente un radical hidrocarburo o hidrocarburo fluorado, siendo al menos dos radicales  $R'$  por molécula insaturados, o hidrógeno, siendo al menos dos radicales  $R'$  por molécula hidrógeno, y  $m$  tiene un valor medio en el intervalo de aproximadamente 10-1.500. También pueden emplearse polidiorganosiloxanos cíclicos análogos a los de la fórmula anterior. La silicona de hidruro es preferiblemente un polidimetilsiloxano de hidrógeno.

30 El intervalo de pesos moleculares medios numéricos preferido para la silicona de hidruro está en el intervalo de aproximadamente 1.000-28.000, que corresponde a un valor de  $m$  en el intervalo de aproximadamente 13-380.

En otra realización, el polímero curable puede comprender dos o más organosiloxanos de diferentes estructuras químicas y viscosidades.

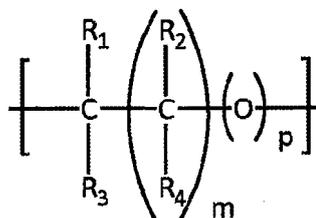
35 Alternativamente, el polímero curable puede ser el polímero descrito en la solicitud de patente internacional WO 2008/132196, en donde el polímero es un copolímero de bloques de poliorganosiloxano y polioxialquilenilo de la forma  $\text{PS-(A-PO-A-PS)}_n$ , en donde PS representa un bloque de poliorganosiloxano, PO representa un bloque de polioxialquilenilo, A representa un resto divalente, y  $n$  tiene un valor de al menos 1, por ejemplo 10-250. El polímero descrito en la solicitud de patente internacional WO 2008/132196 tiene dos o tres grupos X reactivos sobre un bloque de poliorganodisiloxano por molécula que puede autocondensarse y reticularse en presencia o ausencia de un catalizador que puede, opcionalmente, reticularse con otro agente de reticulación de organosilicona que contiene dos o más grupos Y que son reactivos con dichos grupos X. Otros polímeros adecuados son los discutidos en la solicitud de patente internacional WO 2013/000478 y la solicitud de patente internacional WO 2013/000479.

45 En otra realización el polímero curable puede ser uno o más polímeros híbridos de siloxano-acrílico. Los polímeros híbridos de siloxano-acrílico están exentos de restos perfluoropolietéer. Preferiblemente, contienen menos que 10% en peso de flúor, más preferiblemente menos que 1% en peso. Los más preferidos son polímeros curables que no contienen cantidades detectables de flúor en absoluto.

Polímero u oligómero que contiene oxialquilenilo fluorado:

La composición antiincrustante de la invención comprende un polímero u oligómero que contiene oxialquilenilo fluorado, que comprende:

(a) uno o más restos fluorados de la fórmula:



en donde

si hay más que un resto fluorado, el resto fluorado puede ser el mismo o diferente,

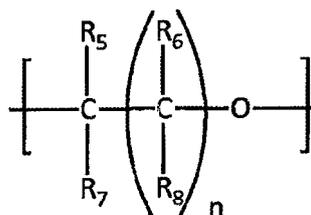
5 p puede ser independientemente 0 o 1,

m puede ser independientemente un número entero de 0 a 6, y

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser independientemente H; F; Cl; Br; un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 16 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con F; o un grupo alquioxialcano lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 16 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con F;

10 y:

(b) una media de 4,0 a 100,0 restos oxialquileno de la fórmula:



en donde

si hay más que un resto oxialquileno, el resto oxialquileno puede ser el mismo o diferente,

15 n puede ser independientemente un número entero de 0 a 4, y

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> pueden ser independientemente H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> lineal, ramificado o cíclico.

Para evitar toda duda, por definición un "resto fluorado" debe contener al menos un átomo de flúor, es decir, al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> en el resto fluorado debe comprender un átomo de flúor (F).

20 Para evitar dudas, los términos "resto fluorado", "restos fluorados", "resto oxialquileno" y "restos oxialquileno" son para entenderse como que tienen las estructuras definidas anteriormente y definidas en lo sucesivo en la presente memoria.

La determinación cuantitativa del número de restos fluorados y restos oxialquileno por polímero/oligómero puede determinarse por análisis NMR convencional (<sup>19</sup>F-NMR, <sup>1</sup>H-NMR y <sup>13</sup>C-NMR), por ejemplo como se bosqueja en Macromolecules 1995, Vol 28, No 21, páginas 7271-7275.

25 Preferiblemente, hay una media de 4,0 a 20,0 restos oxialquileno en el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado.

Preferiblemente, los restos oxialquileno son restos oxietileno.

30 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser independientemente H; F; Cl; Br; un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 16 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con F; o un grupo alquioxialcano lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 16 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con F.

Los ejemplos ilustrativos de grupos alquilo lineales que tienen 1 a 16 átomos de carbono sustituidos con F incluyen -CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> y -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

Los ejemplos ilustrativos de grupos alquioxialcano lineales que tienen 1 a 16 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con F incluyen -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. Por ejemplo, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser

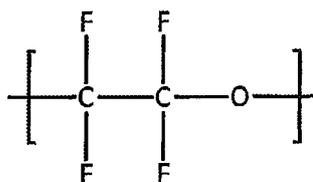
independientemente uno cualquiera o más de: F, -CF<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, preferiblemente F y/o -CF<sub>3</sub>.

Preferiblemente, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son independientemente H o -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, y más preferiblemente en donde R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son H.

- 5 Los restos fluorados y/o restos oxialquilenos en los extremos terminales del polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado pueden estar terminados con un hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal, ramificado o cíclico tal como un grupo metilo, grupos fenilo o acilo tales como grupos etanoílo. Los restos fluorados y restos de oxialquileno situados en los extremos terminales del polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado están terminados preferiblemente con un hidrógeno o un grupo alquilo, p.ej., grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal, ramificado o cíclico, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y más preferiblemente H o -CH<sub>3</sub> (grupo metilo), grupos fenilo o acilo, tales como grupos etanoílo. Otros grupos acilo opcionales incluyen metanoílo, etanoílo, propanoílo, benzoílo o propenoílo. Grupos adicionales que pueden terminar los restos fluorados y/o restos oxialquilenos incluyen grupos funcionales carboxilo, amina, amida, fosfato, epoxi, vinilo, acrílico, metacrílico, isocianato, tiol, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, uretano, éster u oxima, o restos fluorados tales como -CF<sub>3</sub>.
- 10
- 15 Un resto oxialquileno terminado por un hidrógeno o un grupo alquilo, puede denominarse en la presente memoria un resto oxialquileno terminado con hidrógeno o resto oxialquileno terminado con alquilo. Un resto fluorado terminado por un hidrógeno o un grupo alquilo, puede denominarse en la presente memoria un resto fluorado terminado con hidrógeno o resto fluorado terminado con alquilo.

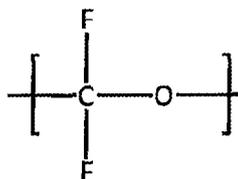
Como ejemplo, el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado puede comprender:

- 20 (ai) uno o más restos fluorados de la fórmula:



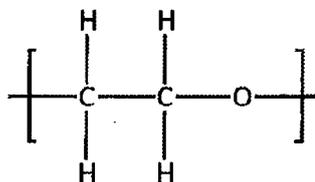
y/o

- (aii) uno o más restos fluorados de la fórmula:



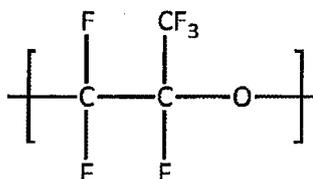
25 y

- (b) una media de 4,0 a 100,0 restos oxialquilenos por polímero u oligómero de la fórmula:



Como otro ejemplo, el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado puede comprender:

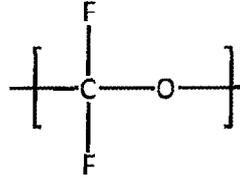
- (ai) uno o más restos fluorados de la fórmula:



30

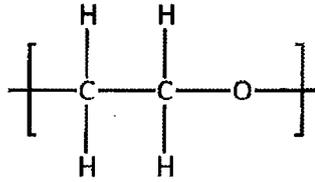
y/o

(aii) uno o más restos fluorados de la fórmula:



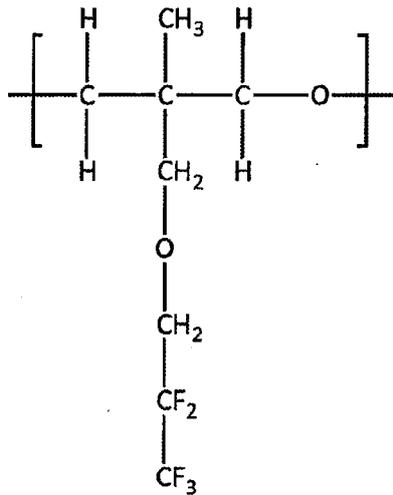
y

5 (b) una media de 4,0 a 100,0 restos oxialquileo por polímero u oligómero de la fórmula:



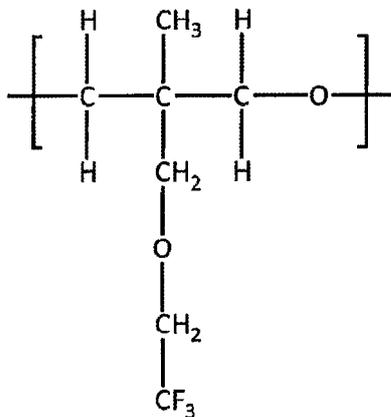
Como otro ejemplo, el polímero u oligómero que contiene oxialquileo fluorado puede comprender:

(ai) uno o más restos fluorados de la fórmula:



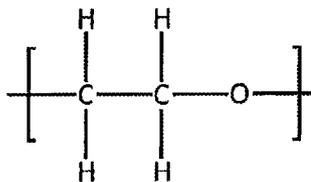
10 y/o

(aii) uno o más restos fluorados de la fórmula:



y

(b) una media de 4,0 a 100,0 restos oxialquileno por polímero u oligómero de la fórmula:



El polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado puede tener un peso molecular medio numérico (Mn) en el intervalo 400 a 40.000. Más preferiblemente el peso molecular medio (Mn) está en el intervalo 750 a 10.000.

5 El peso molecular medio numérico se determina por análisis NMR de flúor-19 según S. Turri et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 7271-7275 y S. Turri et al. *Macromol. Chem. Phys.* 198 3215-3228 (1997).

10 El polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado puede ser un fluido o un sólido. Preferiblemente el polímero que contiene oxialquileno fluorado es un fluido con una viscosidad entre 10 y 1.000.000 mPa.s a 25°C y más preferiblemente entre 50 y 100.000 mPa.s a 25°C, medida siguiendo ASTM D4287 usando un viscosímetro de cono y plato.

Los restos oxialquileno y restos fluorados pueden estar situados como parte de la cadena principal del polímero/oligómero o como grupos colgantes de la cadena principal del polímero/oligómero.

15 En una realización preferida, el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado puede definirse como un copolímero esencialmente lineal con cadenas compuestas de bloques de los uno o más restos fluorados y bloques de uno o más restos oxialquileno, estando los bloques enlazados entre sí de un modo esencialmente lineal, p.ej. alternante o aleatorio. Preferiblemente los bloques de restos oxialquileno contienen independientemente unos de otros una media de 2,0 a 50,0 restos oxialquileno por polímero u oligómero, más preferiblemente una media de 2,0 a 10,0 restos oxialquileno por polímero u oligómero.

20 Por ejemplo, el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado es preferiblemente de la forma OA-(F-OA)<sub>n</sub>, en donde OA es un bloque de uno o más restos oxialquileno y F es un bloque de uno o más restos fluorados. n es un número entero, y es preferiblemente 1. El peso molecular medio numérico (Mn) del polímero/oligómero está preferiblemente en el intervalo de 400 a 40.000 (determinado usando espectroscopía NMR de flúor-19 como se mencionó anteriormente). El número medio de restos oxialquileno en el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado es de 4,0 a 100,0. Preferiblemente, n es 1 y el número medio de restos oxialquileno en cada bloque de restos oxialquileno varía independientemente de 2,0 a 50,0, más preferiblemente de 2,0 a 10,0. Adecuadamente, los restos OA están terminados con un hidrógeno o un grupo alquilo, por ejemplo un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

30 Como otro ejemplo, el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado es de la forma F-(OA-F)<sub>n</sub>, en donde OA es un bloque de uno o más restos oxialquileno y F es un bloque de uno o más restos fluorados. n es un número entero tal como 1. El peso molecular medio numérico (Mn) del polímero/oligómero está preferiblemente en el intervalo de 400 a 40.000 (determinado usando espectroscopía NMR de flúor-19 como se mencionó anteriormente). El número medio de restos oxialquileno en el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado es de 4,0 a 100,0. Preferiblemente, n es 1 y el número medio de restos oxialquileno en cada bloque de restos oxialquileno varía independientemente de 2,0 a 50,0, más preferiblemente de 2,0 a 10,0. Adecuadamente, los restos F están terminados con un hidrógeno o un grupo alquilo, por ejemplo un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

En una realización alternativa, el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado es un polímero que tiene una cadena principal de uno o más restos fluorados que tienen colgantes de los mismos bloques de uno o más restos oxialquileno.

40 En una realización adicional, el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado es un polímero que tiene una cadena principal de una media de 4,0 a 100,0 restos oxialquileno que tienen colgantes de los mismos uno o más bloques de uno o más restos fluorados.

45 Alternativamente, el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado puede ser una combinación de cualquiera de las realizaciones apuntadas anteriormente, es decir, el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado puede ser un copolímero esencialmente lineal con cadenas compuestas de bloques de los uno o más restos fluorados y/o bloques de uno o más restos oxialquileno, estando los bloques enlazados entre sí de un modo esencialmente lineal, teniendo colgantes de los mismos bloques de uno o más restos oxialquileno y/o uno o más restos fluorados.

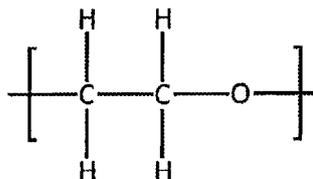
50 En todas las realizaciones, el número medio de restos oxialquileno por polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado es de 4,0 a 100,0. Preferiblemente, el número medio de restos oxialquileno en cada bloque de

restos oxialquileo varía de 2,0 a 50,0, más preferiblemente de 2,0 a 10,0.

En todas las realizaciones, preferiblemente el peso molecular medio numérico (Mn) del polímero/oligómero está en el intervalo 400 a 40.000.

- 5 Los restos fluorados y/o restos oxialquileo situados en los extremos terminales del polímero u oligómero que contiene oxialquileo fluorado están terminados preferiblemente con un hidrógeno o un grupo alquilo (p.ej. un grupo metilo o etilo).

Los restos oxialquileo en el polímero u oligómero que contiene oxialquileo fluorado son preferiblemente restos oxietileno de la estructura:



- 10 Puede haber una media de 4,0 a 100,0 restos oxietileno en el polímero u oligómero que contiene oxialquileo fluorado. Preferiblemente, el número medio de restos oxietileno en cada bloque de restos oxietileno varía de 2,0 a 50,0, más preferiblemente de 2,0 a 10,0.

- 15 En una realización preferida, el polímero u oligómero que contiene oxialquileo fluorado es un copolímero esencialmente lineal con cadenas compuestas de bloques del uno o más restos fluorados y bloques de uno o más restos oxietileno, estando los bloques enlazados entre sí de un modo esencialmente lineal, p.ej. alternante o aleatorio. Preferiblemente los bloques de restos oxietileno contienen independientemente unos de otros una media de 2,0 a 50,0 restos oxietileno, más preferiblemente de 2,0 a 10,0 restos oxietileno.

- 20 Por ejemplo, el polímero u oligómero que contiene oxietileno fluorado es un copolímero terminado con oxietileno de la forma OE-(F-OE)<sub>n</sub>, en donde OE es un bloque de uno o más restos oxietileno y F es un bloque de uno o más restos fluorados, n es un número entero, y es preferiblemente 1. El peso molecular medio numérico (Mn) del polímero/oligómero está preferiblemente en el intervalo de 400 a 40.000. El número medio de restos oxietileno por polímero u oligómero que contiene oxietileno fluorado varía de 4,0 a 100,0, preferiblemente de 4,0 a 20,0. Preferiblemente, n es 1 y el número medio de restos oxietileno en cada bloque de restos oxietileno varía de 2,0 a 50,0, más preferiblemente de 2,0 a 10,0.

- 25 Adecuadamente, los restos OE están terminados con un hidrógeno o un grupo alquilo (p.ej. grupo metilo o etilo).

En una realización la composición antiincrustante de la invención puede comprender uno o más, o dos o más polímeros u oligómeros que contienen oxialquileo fluorado.

- 30 En otra realización la composición antiincrustante de la invención puede comprender uno o más, o dos o más polímeros u oligómeros fluidos que contienen alquilo o alcoxi fluorados descritos en la solicitud de patente internacional WO 02/074870.

- 35 Los ejemplos de polímeros u oligómeros que contienen oxialquileo fluorados que pueden usarse en la composición antiincrustante de la invención son: Fluorolink<sup>®</sup> E10-6, Fluorolink<sup>®</sup> 5144X y Fluorolink<sup>®</sup> 5147X (Solvay Specialty Polymers) y PolyFox<sup>™</sup> PF-651 y PolyFox<sup>™</sup> PF-652 (Omnova Solutions Inc). Se describen otros ejemplos de polímeros u oligómeros que contienen oxialquileo fluorados adecuados en la solicitud de patente internacional WO 2004/035656 y la patente europea EP 1553123.

Se entiende actualmente que el polímero u oligómero que contiene oxialquileo fluorado no es reactivo químicamente hacia los polímeros curables y no toma parte en ninguna reacción de reticulación.

Cargas:

- 40 La composición antiincrustante de la invención también puede comprender cargas. Los ejemplos de cargas que pueden usarse en la composición de revestimiento según la presente invención son sulfato de bario, sulfato de calcio, carbonato de calcio, sílices o silicatos (tales como talco, feldespato y caolín) incluyendo sílice pirogénica, bentonita y otras arcillas, y resinas de silicona sólidas, que son generalmente polisiloxanos ramificados condensados, tales como una resina de silicona que comprende unidades Q de la fórmula SiO<sub>4/2</sub> y unidades M de la fórmula R<sup>m</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>, en donde los sustituyentes R<sup>m</sup> se seleccionan de grupos alquilo que tienen 1 a 6 átomos de carbono y la relación de unidades M a unidades Q está en el intervalo de 0,4:1 a 1:1. Algunas cargas tales como sílice de pirólisis pueden tener un efecto tixotrópico sobre la composición de revestimiento. La proporción de las
- 45 cargas puede estar en el intervalo de 0 a 25% en peso, en base al peso total de la composición de revestimiento, preferiblemente en el intervalo 0 a 10% en peso y más preferiblemente en el intervalo 0 a 5% en peso.

## Pigmentos:

La composición antiincrustante de la invención también puede comprender pigmentos. Los ejemplos de pigmentos incluyen óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo, dióxido de titanio, óxido de cinc, negro de humo, grafito, molibdato rojo, molibdato amarillo, sulfuro de cinc, óxido de antimonio, sulfosilicatos de sodio y aluminio, quinacridonas, azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, azul de indantrona, óxido de cobalto y aluminio, carbazoldioxazina, óxido de cromo, naranja de isoindolina, bis-acetoaceto-tolidiol, bencimidazolona, amarillo de quinaftalona, amarillo de isoindolina, tetracloroisoindolinona, y amarillo de quinoftalona, materiales de copos metálicos (p.ej., copos de aluminio) u otros llamados pigmentos barrera o pigmentos anticorrosivos tales como polvo de cinc o aleaciones de cinc u otros llamados pigmentos lubricantes tales como grafito, disulfuro de molibdeno, disulfuro de tungsteno o nitruro de boro.

Los pigmentos preferidos son óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo, sulfosilicato de sodio y aluminio y dióxido de titanio.

La proporción de pigmento puede estar en el intervalo de 0 a 25% en peso, en base al peso total de la composición de revestimiento, preferiblemente en el intervalo 0 a 15% en peso.

## 15 Catalizadores:

La composición antiincrustante de la invención también puede comprender un catalizador. Los ejemplos de catalizadores que pueden usarse incluyen compuestos de metales de transición, sales metálicas y complejos organometálicos de diversos metales, tales como estaño, hierro, plomo, bario, cobalto, cinc, antimonio, cadmio, manganeso, cromo, níquel, aluminio, galio, germanio y circonio. Las sales son preferiblemente sales de ácidos carboxílicos de cadena larga y/o quelatos o sales organometálicas. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, 2-etilhexanoato de dibutilestaño, dineodecanoato de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, dibenzoato de dibutilestaño, acetoacetato de dibutilestaño, acetilacetato de dibutilestaño, alquilacetato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dioctoato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño, 2-etilhexanoato de dioctilestaño, dineodecanoato de dioctilestaño, dimetóxido de dioctilestaño, dibenzoato de dioctilestaño, acetoacetato de dioctilestaño, acetilacetato de dioctilestaño, alquilacetato de dioctilestaño, dibutirato de dimetilestaño, bisneodecanoato de dimetilestaño, dineodecanoato de dimetilestaño, naftenato de estaño, butirato de estaño, oleato de estaño, caprilato de estaño, octanoato de estaño, estearato de estaño, octoato de estaño, estearato de hierro, 2-etilhexanoato de hierro, octoato de plomo, 2-etilhexanoato de plomo, 2-etilhexanoato de cobalto, naftenato de cobalto, 2-etilhexanoato de manganeso, 2-etilhexanoato de cinc, naftenato de cinc, estearato de cinc, triflatos metálicos, tartrato de trietilestaño, octoato estannoso, trisuberato de carbometoxifenilestaño, triceroato de isobutilestaño.

Los ejemplos adicionales de catalizadores adecuados incluyen compuestos de organobismuto, tales como 2-etilhexanoato de bismuto, octanoato de bismuto y neodecanoato de bismuto.

Los ejemplos adicionales de catalizadores adecuados incluyen compuestos de organotitanio, organocirconio y organohafnio y ésteres de titanato y circonato tales como naftenato de titanio, naftenato de circonio, titanato de tetrabutilo, titanato de tetrakis(2-etilhexilo), titanato de trietanolamina, titanato de tetra(isopropeniloxi), tetrabutanolato de titanio, tetrapropanolato de titanio, tetraisopropanolato de titanio, circonato de tetrabutilo, circonato de tetrakis(2-etilhexilo), circonato de trietanolamina, circonato de tetra(isopropeniloxi), tetrabutanolato de circonio, tetrapropanolato de circonio, tetraisopropanolato de circonio y titanatos quelados tales como bis(acetilacetoni)l)titanato de diisopropilo, bis(etilacetacetoni)l)titanato de diisopropilo y bis(etilacetacetato) de diisopropoxititanio, y similares.

Los ejemplos adicionales de catalizadores adecuados incluyen aminas tales como laurilamina, aminas terciarias tales como trietilamina, tetrametiletilendiamina, pentametildietilentriamina y 1,4-etilenpiperazina o compuestos de amonio cuaternario tales como hidróxido de tetrametilamonio.

Los ejemplos adicionales de catalizadores adecuados incluyen catalizadores basados en guanidina tales como 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metilguanidina.

Los ejemplos adicionales de catalizadores adecuados incluyen organofosfatos tales como hidrogenofosfato de bis(2-etilhexilo), ácido (trimetilsilil)octilfosfónico, ácido octilfosfónico, fosfato de bis(trimetilsilil)octilo y ácido (2-etilhexil)hidrogenofosfónico.

El catalizador puede ser alternativamente un catalizador ácido de Lewis, por ejemplo  $\text{BF}_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$  o compuestos de boro, aluminio, galio, indio o talio con un resto aromático monovalente que tiene preferiblemente al menos un elemento o grupo atrayente de electrones tal como  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{NO}_2$  o  $-\text{CN}$ , o sustituido con al menos dos átomos de halógeno.

Además, el catalizador puede comprender un ácido orgánico halogenado que tiene al menos un sustituyente halógeno en un átomo de carbono que está en la posición  $\alpha$  en relación al grupo ácido y/o al menos un sustituyente halógeno en un átomo de carbono que está en la posición  $\beta$  en relación al grupo ácido, o un derivado que es

hidrolizable para formar tal ácido bajo las condiciones de la reacción de condensación. Alternativamente, el catalizador puede ser como se describe en cualquiera de los documentos:

5 EP1254192, WO 2001/49774, US 2004/006190, WO 2007/122325A1, WO 2008/132196, WO 2008/055985A1, WO 2009/106717A2, WO 2009/106718A2, WO 2009/106719A1, WO 2009/106720A1, WO 2009/106721A1, WO 2009/106722A1, WO 2009/106723A1, WO 2009/106724A1, WO 2009/103894A1, WO 2009/118307A1, WO 2009/133084A1, WO 2009/133085A1, WO 2009/156608A2, WO 2009/156609A2, WO 2012/130861A1 y WO 2013/013111.

Preferiblemente el catalizador está presente en una cantidad de 0,01 a 5% en peso en base al peso total de la composición de revestimiento.

10 Reticulador:

La composición antiincrustante de la invención también puede comprender un reticulador. Si el polímero curable sólo contiene dos grupos funcionales reactivos, por ejemplo grupos silanol, puede ser necesario usar un reaccionante adicional como reticulador.

15 El reticulador opcionalmente presente puede ser un alcoxisilano tal como metiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, viniltris(metiletiloximo)silano, metiltris(metiletiloximo)silano, viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, [(ciclohexilamino)metil]trietoxisilano, N,N-dibutilaminometiltrietoxisilano o viniltriisopropenoxisilano, así como productos de hidrólisis-condensación de los mismos. Alternativamente el agente de reticulación puede ser como se describe en la solicitud de patente internacional WO99/33927.

20 Un agente de reticulación preferido es un ortosilicato, por ejemplo, el agente de reticulación puede ser ortosilicato de tetraetilo.

Preferiblemente el agente de reticulación está presente en una cantidad de 0 a 10% en peso en base al peso total de la composición de revestimiento.

También pueden usarse mezclas de reticuladores diferentes.

Disolvente:

25 La composición antiincrustante de la invención también puede comprender un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres y mezclas de los anteriores. Los ejemplos de disolventes adecuados son trementina mineral, ciclohexano, tolueno, xileno y disolvente de nafta, ésteres tales como acetato de metoxipropilo, acetato de n-butilo y acetato de 2-etoxietilo; octametiltrisiloxano, y mezclas de los mismos.

30 A fin de minimizar el uso de disolvente sobre terrenos medioambientales, es ventajoso usar una disolución tan concentrada como sea posible que sea compatible con la técnica de aplicación empleada. Los disolventes, si alguno, constituyen típicamente 5 a 50% en peso en base al peso total de la composición de revestimiento. El contenido de sólidos puede ser determinado de acuerdo con ASTM, método D2697.

Biocidas:

35 Una ventaja de la composición de revestimiento antiincrustante de la presente invención es que los revestimientos tienen excelentes propiedades antiincrustantes sin el uso de biocidas. En una realización de la presente invención, la composición de revestimiento está exenta o sustancialmente exenta de biocidas.

40 Alternativamente, para mejorar adicionalmente el rendimiento antiincrustante, puede incluirse un biocida en la composición de revestimiento. En una realización alternativa, por lo tanto, la composición antiincrustante de la presente invención puede comprender uno o más biocida(s).

45 El biocida puede ser uno o más de un biocida inorgánico, organometálico, metal-orgánico u orgánico para organismos acuáticos tales como organismos marinos o de agua dulce. Los ejemplos de biocidas inorgánicos incluyen sales de cobre tales como óxido de cobre, tiocianato de cobre, aleaciones de cobre y bronce, carbonato de cobre, cloruro de cobre, aleaciones de cobre y níquel, y sales de plata tales como cloruro o nitrato de plata; los biocidas organometálicos y metal-orgánicos incluyen piritiona de cinc (la sal de cinc de 2-piridinatiol-1-óxido), piritona de cobre, bis(N-ciclohexil-diazeniodioxi)cobre, etilen-bis(ditiocarbamato) de cinc (es decir, zineb), dimetilditiocarbamato de cinc (ziram), y etilen-bis(ditiocarbamato) de manganeso complejo con sal de cinc (es decir, mancozeb); y los biocidas orgánicos incluyen formaldehído, monohidrocloreuro de dodecilguanidina, tiabendazol, N-trihalometil-tioftalimidias, trihalometil-tiosulfamidias, N-aril-maleimidias tales como N-(2,4,6-  
50 triclorofenil)maleimida, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diuron), 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, 2-metilto-4-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 3-benzo[b]tien-il-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazina-4-óxido, 4,5-dicloro-2-(n-octil)-3(2H)-isotiazolona, 2,4,5,6-tetracloroisoflato-nitrilo, tolifluaniid, diclofluaniid, diyodometil-p-tosilsulfona, capsciacin, N-ciclopropil-N'-(1,1-dimetiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo, medetomidina, 1,4-ditiaantraquinona-2,3-dicarbonitrilo (dithianon), boranos tales como piridina-

5 trifenilborano, un derivado de 2-trihalogenometil-3-halógeno-4-cianopirrol sustituido en la posición 5 y opcionalmente en la posición 1, tal como 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol (tralopyril), y una furanona, tal como 3-butil-5-(dibromometiliden)-2(5H)-furanona, y mezclas de los mismos, lactonas macrocíclicas tales como avermectinas, por ejemplo avermectina B1, ivermectina, doramectina, abamectina, amamectina y selamectina, y sales de amonio cuaternario tales como cloruro de didecildimetilamonio y un cloruro de alquildimetilbencilamonio.

En una realización adicional el biocida está totalmente o bien parcialmente encapsulado, adsorbido o ligado desde un soporte.

10 Si la composición resistente a la incrustación comprende biocida, los autores de la invención pretenden que el biocida esté presente dentro del cuerpo de la capa de revestimiento curada (en el sentido de que se mezcló en la composición de revestimiento antes del curado).

Aditivos:

15 Opcionalmente la composición antiincrustante de la invención también puede comprender otras sustancias aditivas conocidas por tener un efecto antiincrustante no biocida, tales como organopolisiloxanos no reactivos; por ejemplo polidimetilsiloxano, metilfenilpolisiloxano o polisiloxano modificado hidrófilo como se describe en la patente europea EP 0885938 y la solicitud de patente internacional WO 2011/076856; organosiloxanos carboxi-funcionales como se describen en la solicitud de patente internacional WO 2008/132195; aceites de petróleo o lanolina y derivados de lanolina y otros esteroles y/o derivado(s) de esteroides como se describen en la solicitud PCT n° PCT/EP2012/065920, y combinaciones de los mismos.

Aplicación:

20 La composición de revestimiento puede aplicarse mediante técnicas normales, tales como cepillado, revestimiento por rodillo, o pulverización (sin aire y asistida por aire). Para conseguir una adhesión apropiada al sustrato, se prefiere aplicar la composición de revestimiento antiincrustante a un sustrato imprimado. El imprimador puede ser cualquier sistema de revestimiento imprimador/sellante convencional. Se encontraron buenos resultados, en particular con respecto a la adhesión, cuando se usó un imprimador que comprende un polímero siloxi-funcional  
25 acrílico, un disolvente, un agente tixotrópico, una carga, y, opcionalmente, un eliminador de la humedad. Tal imprimador se describe en la solicitud de patente internacional WO 99/33927. También es posible aplicar la composición de revestimiento según la presente invención sobre un sustrato que contiene una capa de revestimiento antiincrustante envejecida. Antes de aplicar la composición de revestimiento según la presente invención a tal capa envejecida, esta capa vieja se limpia mediante un lavado con agua a alta presión para retirar cualquier incrustación.  
30 El imprimador descrito en la solicitud de patente internacional WO 99/33927 puede usarse como una capa ligante entre la capa de revestimiento envejecida y la composición de revestimiento según la presente invención.

Opcionalmente el imprimador puede comprender promotores de la adhesión descritos en la solicitud de patente internacional WO 2010/18164.

35 Opcionalmente el imprimador puede comprender un biocida descrito en la solicitud de patente internacional WO 2012/175459.

40 Después de que el revestimiento ha sido curado puede ser sumergido inmediatamente, y da protección antiincrustante y de liberación de incrustaciones inmediata. Como se indicó anteriormente, la composición de revestimiento según la presente invención tiene muy buenas propiedades antiincrustantes y de liberación de las incrustaciones. Esto hace a estas composiciones de revestimiento muy adecuadas para el uso como revestimientos antiincrustantes o de no incrustaciones para aplicaciones marinas. El revestimiento puede usarse tanto para estructuras dinámicas como estáticas, tales como cascos de barcos, boyas, plataformas perforadoras, equipos de diques secos, plataformas de producción de petróleo y/o gas, embarcaciones flotantes de procesamiento, almacenamiento y descarga de petróleo y gas, equipos, redes y jaulas de acuicultura, dispositivos de generación de energía tales como turbinas de viento en alta mar y dispositivos para obtener energía de las mareas y de las olas,  
45 entradas de agua de enfriamiento para plantas eléctricas y centrales eléctricas y tuberías que están sumergidas en agua y tanques, tuberías y conductos usados para almacenar y transportar agua. El revestimiento puede aplicarse sobre cualquier sustrato que se use para estas estructuras, tales como metal, cemento, madera o plástico reforzado con fibras.

Otros:

50 En otra realización, la presente invención se refiere a un sustrato o una estructura revestida con la composición antiincrustante descrita en la presente memoria.

55 Una realización adicional de la invención es para un método para inhibir la incrustación de un sustrato en un entorno acuático aplicando la composición antiincrustante al sustrato, dejando que la composición antiincrustante se cure/endurezca para formar un revestimiento sobre el sustrato, y colocando después el sustrato revestido en el entorno acuático. Para evitar dudas, el entorno acuático en el contexto de la presente invención es un entorno donde tiene lugar una incrustación de organismos acuáticos marinos y de agua dulce tales como diatomeas, biopelículas

de limo, algas verdes y marrones, percebes, mejillones y similares.

Una realización adicional de la invención es para el uso de la composición antiincrustante descrita y reivindicada en la presente memoria para inhibir la incrustación sobre un sustrato en un entorno acuático.

La invención será elucidada con referencia a los siguientes ejemplos.

**5 Ejemplos**

Ejemplos 1-7:

Se prepararon siete composiciones de revestimiento diferentes mezclando los componentes mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1

	EJEMPLO						
	1*	2*	3*	4*	5	6	7
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
Polímero de organosiloxano terminado con hidroxilo (7)	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Sílice amorfa (8)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Eliminador de la humedad de zeolita (9)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Dióxido de titanio (10)	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Óxido de hierro negro (11)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Ortosilicato (12)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Xileno (13)	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7
Dilaurato de dioctilestearato (14)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2,4-Pentanodiona (15)	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Polímero fluorado (1)		5,2					
Polímero fluorado (2)			5,2				
Polímero fluorado (3)				5,2			
Polímero fluorado (4)					5,2		
Polímero fluorado (5)						5,2	
Polímero fluorado (6)							5,2

\* Los Ejemplos 1-4 son ejemplos comparativos.

10 La composición del Ejemplo 1 no contiene un polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado.

La composición del Ejemplo 2 y el Ejemplo 3 comprende un polímero u oligómero fluorado, pero el polímero u oligómero fluorado no contiene restos oxialquileno. Estos ejemplos comparativos se incluyen como ejemplos representativos de un polímero u oligómero(s) fluorado(s) de la solicitud de patente internacional WO 02/074870.

15 La composición del Ejemplo 4 comprende un polímero u oligómero fluorado, el polímero u oligómero fluorado contiene una media de 3 restos oxialquileno por polímero/oligómero.

(1) Fluorolink® D10-H (Solvay Specialty Polymers). (No contiene restos oxialquileno; Viscosidad a 25°C = 108 mPa.s)

(2) PolyFox™ AT-1035 (Omnova Solutions Inc). (No contiene restos oxialquileno; Viscosidad a 25°C = 13.674 mPa.s)

20 (3) Fluorolink® E10-H (Solvay Specialty Polymers). (Contiene una media de 3 restos oxialquileno por polímero. Los restos oxietileno están situados en los extremos terminales de los polímeros; Viscosidad a 25°C = 144 mPa.s)

(4) Fluorolink® E10-6 (Solvay Specialty Polymers). (Contiene una media de 9 restos oxietileno por polímero. Los

restos oxietileno están situados en los extremos terminales de los polímeros; Viscosidad a 25°C = 443 mPa.s)

(5) Fluorolink® 5147X (Solvay Specialty Polymers). (Contiene una media de 13 restos oxietileno por polímero. Los restos oxietileno están situados en los extremos terminales de los polímeros; Viscosidad a 25°C = 629 mPa.s)

5 (6) PolyFox™ PF-652 (Omnova Solutions Inc). (Contiene una media de 16 restos oxialquileno por polímero. Los restos oxietileno están situados en los extremos terminales de los polímeros; Viscosidad a 25°C = 6.214 mPa.s)

(7) Dow Corning® 3-0213 Polymer (Dow Corning) (Viscosidad a 25°C = 3.678 mPa.s)

(8) Aerosil® R972 (Evonik)

(9) Molsiv™ 5A-AP (OMYA)

(10) Tioxide® TR92 (Huntsman)

10 (11) Bayferrox® 318M (Lanxess)

(12) Wacker® TES 40 (Wacker-Chemie)

(13) Xileno (Total)

(14) Tib Kat® 216 (Tib Chemicals)

(15) Camdate™ PLE (Camida)

15 Ensayo de resistencia a la incrustación (1) - Changi, Singapur

Se aplicaron las composiciones de revestimiento de los ejemplos mediante brocha sobre sustratos de madera imprimados con una capa inferior adecuada. Los sustratos revestidos se sumergieron en un entorno acuático donde se sabe que se produce incrustación marina (Changi, Singapur). Los sustratos revestidos se evaluaron después de 44 semanas de inmersión, y el grado de cobertura de la incrustación se registró como un porcentaje de cobertura de la incrustación. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 2.

20

Tabla 2

	Cobertura de incrustación total (%)
Ejemplo 1	95
Ejemplo 2	93
Ejemplo 4	93
Ejemplo 5	78
Ejemplo 6	81

Después de 44 semanas, el Ejemplo 5 y el Ejemplo 6 tuvieron menor cobertura de incrustación que el Ejemplo 1, el Ejemplo 2 y el Ejemplo 4. La menor incrustación en los Ejemplos 5 y 6 muestra una mejora en el rendimiento antiincrustante en comparación con las composiciones descritas en la solicitud de patente internacional WO 02/074870.

25

Ensayo de resistencia a la incrustación (2) - Changi, Singapur

En un ensayo independiente, se aplicaron las composiciones de revestimiento de los ejemplos mediante brocha sobre sustratos de madera imprimados con una capa inferior adecuada. Los sustratos revestidos se sumergieron en un entorno acuático donde se sabe que se produce incrustación marina (Changi, Singapur). Los sustratos revestidos se evaluaron después de 35 semanas de inmersión, y el grado de cobertura de la incrustación se registró como un porcentaje de cobertura de la incrustación. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 3.

30

Tabla 3

	Cobertura de incrustación total (%)
Ejemplo 3	83
Ejemplo 4	74
Ejemplo 7	68

5 Después de 35 semanas, el Ejemplo 7 tuvo menor cobertura de incrustación que el Ejemplo 3 y el Ejemplo 4. El menor incrustación en el Ejemplo 7 muestra una mejora en el rendimiento antiincrustante en comparación con las composiciones descritas en la solicitud de patente internacional WO 02/074870.

Ensayo de liberación de la incrustación (1) - Cámara de agua recirculante

10 Las composiciones de revestimiento de los ejemplos se aplicaron mediante brocha sobre sustratos de vidrio imprimados con una capa inferior adecuada. Los sustratos revestidos se sumergieron en una cámara de agua recirculante donde el agua y las condiciones ambientales se controlan para que las biopelículas de incrustación marina sean capaces de crecer. Después de un periodo de 80 días los sustratos incrustados se colocaron en un tanque de flujo de agua. La velocidad del flujo de agua en el tanque se aumentó de 0 a 1,5 m/s y después a 2,6 m/s. Se registró el grado de cobertura de la incrustación de los sustratos revestidos y se calculó el % de incrustación retirada. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	% de incrustación retirada a	
	1,5 m/s	2,6 m/s
Ejemplo 1	0	81
Ejemplo 2	57	94
Ejemplo 4	82	98
Ejemplo 5	92	100
Ejemplo 6	88	100

15 Según se aumenta la velocidad del flujo, se retira algo de incrustación. Se retira más incrustación del Ejemplo 5 y el Ejemplo 6 que la que se retira del Ejemplo 1, el Ejemplo 2 y el Ejemplo 4. La mayor retirada para el Ejemplo 5 y el Ejemplo 6 muestra una mejora en las propiedades de liberación de la incrustación en comparación con los revestimientos descritos en la solicitud de patente internacional WO 02/074870.

20 Ensayo de liberación de la incrustación (2) - Cámara de agua recirculante

25 En un ensayo independiente, se aplicaron las composiciones de revestimiento de los ejemplos mediante brocha sobre sustratos de vidrio imprimados con una capa inferior adecuada. Los sustratos revestidos se sumergieron en una cámara de agua recirculante donde el agua y las condiciones ambientales se controlan para que las biopelículas de incrustación marina sean capaces de crecer. Después de un periodo de 7 días los sustratos incrustados se colocaron en un tanque de flujo de agua. La velocidad del flujo de agua en el tanque se aumentó de 0 a 1,5 m/s y después a 2,6 m/s. Se registró el grado de cobertura de la incrustación de los sustratos revestidos y se calculó el % de la incrustación retirada. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

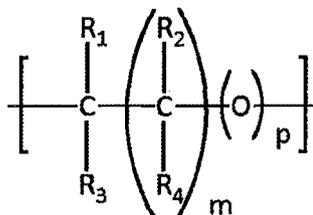
	% de incrustación retirada a	
	1,5 m/s	2,6 m/s
Ejemplo 3	19	46
Ejemplo 4	10	38
Ejemplo 7	35	65

Según se aumentó la velocidad del flujo, se retira algo de incrustación. Se retira más incrustación del Ejemplo 7 que la que se retira del Ejemplo 3 y el Ejemplo 4. La mayor retirada para el Ejemplo 7 muestra una mejora en las propiedades de liberación de la incrustación en comparación con los revestimientos descritos en la solicitud de patente internacional WO 02/074870.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición antiincrustante que comprende un polímero curable y un polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado, en donde el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado comprende:

(a) uno o más restos fluorados de la fórmula:



5

en donde

si hay más que un resto fluorado, el resto fluorado puede ser el mismo o diferente,

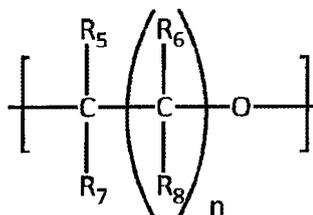
p puede ser independientemente 0 o 1,

m puede ser independientemente un número entero de 0 a 6, y

10 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser independientemente H; F; Cl; Br; un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 16 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con F; o un grupo alquioxialcano lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 16 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con F;

y:

(b) una media de 4,0 a 100,0 restos oxialquileno por polímero u oligómero, de la fórmula:



15

en donde

si hay más que un resto oxialquileno, el resto oxialquileno puede ser el mismo o diferente,

n puede ser independientemente un número entero de 0 a 4, y

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> pueden ser independientemente H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> lineal, ramificado o cíclico.

20 2. La composición antiincrustante de cualquier reivindicación precedente, en donde los restos oxialquileno son restos oxietileno.

3. La composición antiincrustante de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado es de la forma OA-(F-OA)<sub>n</sub>, en donde OA es un bloque de uno o más restos oxialquileno y F es un bloque de uno o más restos fluorados y n es un número entero.

25 4. La composición antiincrustante de la reivindicación 3, en donde n es 1 y el número medio de restos oxialquileno en cada bloque de restos oxialquileno varía independientemente de 2,0 a 50,0, más preferiblemente de 2,0 a 10,0.

5. La composición antiincrustante de cualquier reivindicación precedente, en donde el peso molecular medio numérico (Mn) del polímero/oligómero está en el intervalo 400 a 40.000.

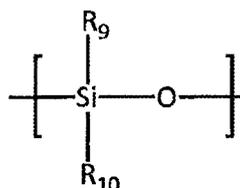
30 6. La composición antiincrustante de cualquier reivindicación precedente, en donde los restos fluorados y/o restos oxialquileno en los extremos terminales del polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado están terminados con un hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal, ramificado o cíclico tal como un grupo metilo, grupos fenilo o acilo tales como grupos etanoílo.

7. La composición antiincrustante de cualquier reivindicación precedente, en donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son independientemente uno cualquiera o más de: F, -CF<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, preferiblemente F y/o -CF<sub>3</sub>.

8. La composición antiincrustante de cualquier reivindicación precedente, en donde  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  son independientemente -H, -CH<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, preferiblemente en donde  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  son -H.

5 9. La composición antiincrustante de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado es un fluido, que tiene preferiblemente una viscosidad de 10 a 1.000.000 mPa.s a 25°C.

10. La composición antiincrustante de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero curable es uno o una mezcla de polímero(s) que contiene(n) organosiloxano que comprende(n) una unidad repetitiva de la fórmula:



en donde  $R_9$  y  $R_{10}$  se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, o un grupo vinilo.

10 11. La composición antiincrustante de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero curable está exento de restos perfluoropoliéter.

12. La composición antiincrustante de la reivindicación 11, en donde  $R_9$  y  $R_{10}$  se seleccionan independientemente de metilo y fenilo, preferiblemente cuando tanto  $R_9$  como  $R_{10}$  son metilo.

13. La composición antiincrustante de cualquier reivindicación precedente, que comprende además un biocida.

15 14. Un método para inhibir la incrustación de un sustrato en un entorno acuático aplicando la composición antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 al sustrato, dejando que la composición antiincrustante se cure para formar un revestimiento sobre el sustrato, y colocando después el sustrato revestido en el entorno acuático.

15. Un sustrato revestido con una composición antiincrustante definida en cualquiera de las reivindicaciones 1-13.