

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 944**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 183/12 (2006.01)

C09D 183/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2008 PCT/EP2008/055130**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2008 WO08132196**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2008 E 08749769 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 2142607**

54 Título: **Composición de revestimiento antiincrustante basada en copolímeros de poliorganosiloxano-polioxialquileno curables**

30 Prioridad:

01.05.2007 EP 07107280
15.05.2007 US 930378 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WILLIAMS, DAVID NEIL;
STARK, DAVID ANTHONY;
LEE, ADRIAN JAMES y
DAVIES, CAIT MARIE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 794 944 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

Composición de revestimiento antiincrustante basada en copolímeros de poliorganosiloxano-polioxilquileno curables

Esta invención se refiere a un procedimiento para prevenir físicamente las incrustaciones de un sustrato en un ambiente acuático usando una composición de revestimiento que contiene poliorganosiloxano y a un sustrato revestido con dicha composición de revestimiento.

Estructuras artificiales tales como cascos de barcos, boyas, plataformas de perforación, equipos de diques secos, torres de producción de petróleo y tuberías que están sumergidas en agua son propensas a que se le incrusten por organismos acuáticos tales como algas verdes y pardas, percebes, mejillones y similares. Normalmente, estas estructuras son de metal, pero también pueden comprender otros materiales estructurales tales como hormigón. Estas incrustaciones son un perjuicio sobre cascos de barcos, debido a que incrementan la resistencia por fricción durante el movimiento a través del agua, siendo la consecuencia una reducción de las velocidades y un incremento de los costes de combustible. Es un perjuicio sobre estructuras estáticas tales como las patas de plataformas de perforación y torres de producción de petróleo, en primer lugar debido a que la resistencia de capas gruesas de incrustaciones a las olas y las corrientes puede provocar tensiones impredecibles y potencialmente peligrosas en la estructura y, en segundo lugar, debido a que las incrustaciones hacen difícil inspeccionar la estructura con respecto a defectos tales como agrietamiento por tensión y corrosión. Es un perjuicio en tuberías tales como tomas y salidas de agua de refrigeración, debido a que la superficie transversal efectiva se reduce por las incrustaciones, con la consecuencia de que se reducen los caudales.

Los métodos comercialmente más satisfactorios para inhibir las incrustaciones han implicado el uso de revestimientos antiincrustantes que contienen sustancias tóxicas para la vida acuática, por ejemplo cloruro de tributilestano u óxido cuproso. Sin embargo, estos revestimientos se están considerando cada vez más desfavorablemente debido a los efectos dañinos que estas toxinas pueden tener si se liberan al ambiente acuático. Por lo tanto, existe una necesidad de revestimientos antiincrustantes que no liberen materiales notablemente tóxicos.

Se sabe desde hace muchos años, por ejemplo según se divulga en los documentos GB 1.307.001 y US 3.702.778, que los revestimientos de caucho silicónico resisten incrustaciones por organismos acuáticos. Se cree que estos revestimientos presentan una superficie a la que los organismos no se pueden adherir fácilmente y, por lo tanto, se pueden denominar revestimientos liberadores de incrustaciones en lugar de antiincrustantes. Generalmente, los cauchos silicónicos y los compuestos silicónicos tienen una toxicidad muy baja. La desventaja de este sistema antiincrustante cuando se aplica a cascos de barcos es que, aunque se reduce la acumulación de organismos marinos, es necesario que la velocidad de la embarcación sea relativamente alta para retirar todas las especies incrustantes. Así, en algunos casos, se ha observado que para la liberación efectiva desde un casco que se haya tratado con este polímero, es necesario navegar con una velocidad de al menos 14 nudos. Por esta razón, los cauchos silicónicos han adquirido un éxito comercial limitado y existe una necesidad de mejorar las propiedades antiincrustantes y de liberación de incrustaciones de estos revestimientos medioambientalmente benignos.

El documento US 6.906.161 divulga una composición de revestimiento antiincrustante curable a temperatura ambiente que comprende un organopolisiloxano con al menos un grupo lateral de la fórmula $-R^2-Si(R^3)_2-O-(R^4O)_b-R^5$ unido a un átomo de silicio dentro de cada molécula. En esta fórmula, b es un número entero de 1-30, R^2 y R^3 son grupos hidrocarbonados de 1-6 átomos de carbono, R^4 es un grupo alquileo de 2-4 átomos de carbono y R^5 es un grupo hidrocarbonado de 1-8 átomos de carbono o un grupo representado por $-R^6-SiX^3$, en donde R^6 es un grupo hidrocarbonado de 1-6 átomos de carbono y X es un grupo hidrolizable.

El documento WO 2004/081121 divulga una composición de revestimiento antiincrustante que comprende un copolímero obtenido al polimerizar una mezcla de monómeros que comprende un monómero que contiene Si que tiene dos grupos extremos (met)acriló y que contiene un átomo metálico divalente.

Se ha descubierto ahora que la prevención física de incrustaciones marinas se puede reducir adicionalmente, incluso bajo condiciones estáticas, al usar una composición de revestimiento que comprende un copolímero específico.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para prevenir físicamente las incrustaciones de un sustrato en un ambiente incrustante acuático, procedimiento que comprende formar sobre el sustrato, antes de la exposición a dicho ambiente, una composición de revestimiento que comprende: (i) un copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno curable que tiene al menos dos grupos reactivos X situados sobre un bloque de poliorganosiloxano de la cadena del copolímero; y (ii) un agente de reticulación de organosilicio y/o un catalizador.

La presente invención se refiere además a un sustrato revestido con un revestimiento obtenible al: a) aplicar sobre la superficie una composición de revestimiento que comprende (i) un copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno curable que tiene al menos dos grupos reactivos X situados sobre un bloque de poliorganosiloxano de dicho copolímero, y (ii) un agente de reticulación de organosilicio y/o un catalizador; y b) posteriormente curar la composición de revestimiento, en donde el revestimiento se aplica como una capa en una cantidad suficiente para obtener un grosor de la capa en seco de 50 a 400 micras.

Aspectos adicionales de la invención se indican en las reivindicaciones dependientes.

5 Si dichos grupos X no son reactivos entre sí, la composición de revestimiento contiene un agente de reticulación de organosilicio que tiene al menos dos grupos Y reactivos con dichos grupos X. Además, también puede contener un catalizador a fin de promover la reticulación. Si el copolímero de poliorganosiloxano-polioxialquileno tiene sólo dos grupos reactivos X por molécula que no son reactivos entre sí, la composición de revestimiento contiene un agente de reticulación de organosilicio que tiene un promedio mayor que dos grupos reactivos Y por molécula.

10 Si dichos grupos X son reactivos entre sí, la composición de revestimiento contiene un catalizador para promover la reticulación. Además, también puede contener un agente de reticulación de organosilicio que tiene al menos dos grupos Y reactivos con dichos grupos X.

15 El copolímero no requiere la presencia de un metal divalente tal como Mg, Zn o Cu. De ahí que, en una realización preferida, el copolímero no contenga este metal.

20 Esta composición de revestimiento se aplica a un sustrato y se cura para formar un sustrato revestido. El revestimiento resultante consistirá en una red polimérica hidrófila insoluble en agua que comprende cadenas de copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno conectadas entre sí por enlaces entre centros de reticulación de las cadenas de copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno y/o a través del resto de reticulación de organosilicio que está unido a centros de reticulación de las cadenas de copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno. En una realización preferida, las reticulaciones entre las cadenas de copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno están sustancialmente libres de conexiones Si - O - C.

El copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno

25 Dentro de esta memoria descriptiva, un copolímero de bloques se define como un copolímero esencialmente lineal con cadenas compuestas por bloques homopoliméricos que están conectados entre sí. Estos bloques pueden estar conectados de cualquier modo, p. ej., alterno o aleatorio. Preferiblemente, los bloques de poliorganosiloxano presentes en el copolímero de bloques contienen, independientemente unos de otros, 5-30 unidades de siloxano. Más preferiblemente, los bloques de polioxialquileno contienen, independientemente unos de otros, 2-30 unidades de oxialquileno.

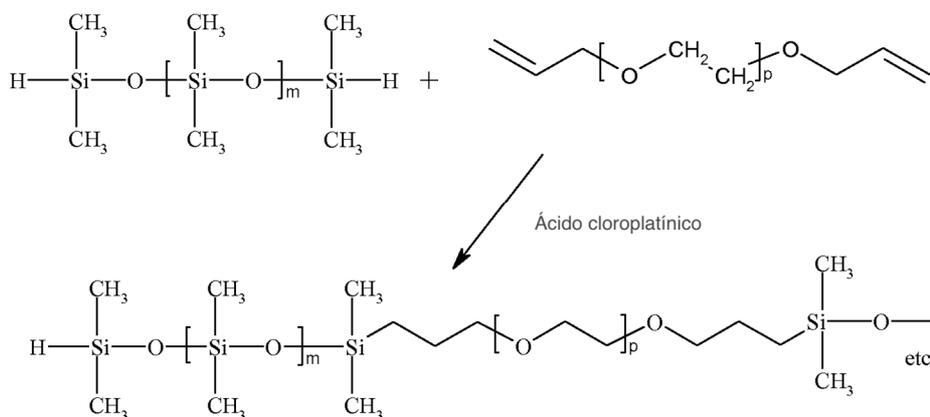
30 Un primer tipo preferido de copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno es un copolímero de bloques terminado en poliorganosiloxano de la forma PS - (A - PO - A - PS)_n, en la que PS representa un bloque de poliorganosiloxano, PO representa un bloque de polioxialquileno, A representa un resto divalente y n tiene un valor de al menos 1, preferiblemente 10-250.

35 Se pueden usar otros copolímeros de bloques, por ejemplo un copolímero de bloques ramificado, un copolímero de bloques terminado en polioxialquileno o un copolímero de bloques que tiene bloques terminales de poliorganosiloxano y polioxialquileno. En una realización preferida, los grupos reactivos X están situados cada uno en un átomo de silicio del copolímero de bloques, aunque esto no es esencial si el copolímero se usa con un agente de reticulación de organosilicio. Según la invención, los grupos reactivos X están situados en un bloque de poliorganosiloxano del copolímero. Los grupos reactivos X reticulables pueden estar situados, por ejemplo, en átomos de silicio terminales de un bloque de poliorganosiloxano del copolímero, particularmente si el copolímero es de la forma PS - (A - PO-A-PS)_n.

45 En una realización, el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno tiene la forma PS' - (A - PO - A - PS')_n, en la que PS' representa un bloque de poliorganosiloxano terminado con un átomo de silicio sustituido con alcoxi de la fórmula -Si(R')(R')-OR, en la que R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y cada R' representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo alcoxi de la fórmula -OR. Ejemplos de estos grupos son trimetoxisililo, trietoxisililo, metildietoxisililo, metildimetoxisililo y dimetiletetoxisililo.

50 Un copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno de la forma PS - (A - PO - A - PS)_n se puede preparar en una reacción de hidrosililación al hacer reaccionar un poliorganosiloxano que tiene dos grupos Si-H con un poliéter que contiene dos grupos etilénicamente insaturados en una cantidad tal que los grupos Si-H estén presentes en exceso sobre los grupos etilénicamente insaturados. Por grupo etilénicamente insaturado se entiende un grupo de la fórmula >CH=CH₂. La reacción se lleva a cabo generalmente en presencia de un catalizador de hidrosililación tal como un metal del grupo del platino o uno de sus compuestos. Los restos divalentes A resultantes de esta reacción de hidrosililación son restos alquileno, que tienen, por ejemplo, de 2 a 6 átomos de carbono dependiendo del grupo etilénicamente insaturado del poliéter.

El poliorganosiloxano que se hace reaccionar con el poliéter puede estar ramificado, pero preferiblemente es un polidiorganosiloxano lineal que tiene un grado de polimerización (DP) de 2 a 250 unidades de siloxano, más preferiblemente de 2 a 100 unidades de siloxano y lo más preferiblemente de 4 a 40 unidades de siloxano. Los grupos orgánicos del poliorganosiloxano se seleccionan preferiblemente de grupos fenilo y grupos alquilo que tienen de 1 a 18, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, al menos 90% de los grupos orgánicos ligados a Si son grupos metilo; por ejemplo, el poliorganosiloxano es un polidimetilsiloxano con funcionalidad Si-H. El poliorganosiloxano puede contener más de dos grupos Si-H, pero es probable que esto conduzca a un copolímero de poliorganosiloxano-polioxialquileno ramificado. Lo más preferiblemente, el poliorganosiloxano tiene sólo dos grupos Si-H, uno en cada extremo de la cadena de polidiorganosiloxano, de modo que la reacción con el poliéter produce un copolímero de bloques terminado en poliorganosiloxano con grupos Si-H reactivos situados en los átomos de silicio terminales de los bloques de poliorganosiloxano del copolímero, según se muestra en el esquema de reacción posterior.



SPE de tipo bloques terminados en SiH

Alternativamente, se pueden usar poliorganosiloxanos que tienen grupos Si-H en unidades de siloxano no terminales, o en unidades de siloxano tanto terminales como no terminales.

A fin de dar las propiedades hidrófilas requeridas, se prefiere que al menos el 50% de las unidades de polioxialquileno en el bloque de polioxialquileno sean unidades de oxietileno. Por lo tanto, se prefiere que el poliéter usado para preparar el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno sea un poli(óxido de etileno), aunque también se puede usar un copolímero de poli(oxietileno-oxipropileno) que tenga una mayoría de unidades de polioxietileno. Los grupos etilénicamente insaturados del poliéter pueden ser, por ejemplo, grupos alilo, vinilo, hexenilo o isobutenilo. Un ejemplo de un poliéter preferido es el poli(éter dialílico de etilenglicol). El poli(óxido de etileno) tiene preferiblemente un grado de polimerización de 4 a 100, más preferiblemente de 4 a 40 unidades de oxietileno.

Preferiblemente, la relación molar de unidades de oxialquileno, por ejemplo oxietileno, a unidades de siloxano en el copolímero de poliorganosiloxano-polioxialquileno está en el intervalo de 0,05:1 a 0,5:1.

Preferiblemente, el poliorganosiloxano con funcionalidad Si-H y el poliéter que contiene grupos etilénicamente insaturados se hacen reaccionar en una relación molar de grupos Si-H a grupos etilénicamente insaturados en el intervalo de 1,5:1 a 6:1, más preferiblemente de 2:1 a 4:1. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, pero se puede preferir una temperatura elevada en el intervalo de 60 a 200°C, por ejemplo de 100 a 150°C. Generalmente, la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende un metal del grupo del platino tal como platino o rodio. Un catalizador de platino preferido es el ácido hexacloroplatinico o un producto de reacción de ácido cloroplatinico y un compuesto de organosilicio que contiene insaturación alifática terminal; otro es un complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano. Preferiblemente, el catalizador se usa en cantidades de 0,00001-0,5 partes de platino o rodio por 100 partes en peso del poliorganosiloxano con funcionalidad Si-H, lo más preferiblemente de 0,00001-0,002 partes.

Alternativamente, el poliorganosiloxano con funcionalidad Si-H y el poliéter que contiene grupos etilénicamente insaturados se pueden hacer reaccionar usando un exceso molar del poliéter que contiene grupos etilénicamente insaturados, por ejemplo en una relación molar de grupos Si-H a grupos etilénicamente insaturados en el intervalo de 1:1,5 a 1:6, produciendo de ese modo un copolímero de bloques de la forma $\text{PO}-(\text{A}-\text{PS}-\text{A}-\text{PO})_n$, en la que PO, PS y A son como se definen anteriormente y los bloques de PO tienen grupos etilénicamente insaturados terminales. Este copolímero de bloques puede reticularse mediante un agente de reticulación de organosilicio que tiene grupos Si-H reactivos, por ejemplo poli(metilhidrogenosiloxano) o un copolímero de metilhidrogenosiloxano-dimetilsiloxano, para

producir una red polimérica hidrófila insoluble en agua según la invención. Alternativamente, los grupos etilénicamente insaturados terminales se pueden hacer reaccionar con un silano adecuado para convertirlos en grupos reactivos X.

El agente de reticulación de organosilicio

5 Según se menciona anteriormente, si los grupos X situados en un bloque de poliorganosiloxano del copolímero no son reactivos entre sí, la composición de revestimiento usada en la presente invención requiere la presencia de un agente de reticulación de organosilicio que tenga al menos dos grupos Y reactivos con dichos grupos X.

Además, la composición puede contener un catalizador.

10 Si el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileño tiene sólo dos grupos reactivos X por molécula, la composición contiene un agente de reticulación de organosilicio que tiene de promedio más de dos grupos reactivos Y por molécula, por ejemplo de 2,5 a 6 grupos reactivos por molécula, para ayudar a la formación de la red (reticulación) en lugar de solamente a la extensión de la cadena. Por ejemplo, si el resto de reticulación de organosilicio es un poliorganosiloxano ramificado que contiene al menos tres grupos reactivos Y, se puede unir a al menos tres cadenas
15 poliméricas.

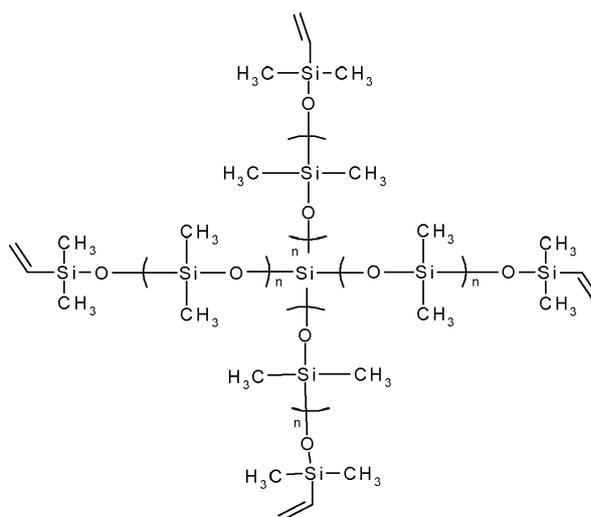
Ejemplos de grupos X adecuados son grupos Si-H, grupos Si-alcoxi, grupos silanol, grupos amina, grupos ácido carboxílico, grupos tiol, grupos epoxi, grupos cetoxima, grupos acetoxi y grupos etilénicamente insaturados.

20 Grupos Y que son reactivos con uno o más de estos grupos X se pueden seleccionar de la misma lista, dependiendo la elección de su reactividad respectiva con el grupo X seleccionado.

Cuando los grupos X son grupos Si-H

25 Si los grupos reactivos X son grupos Si-H, el agente de reticulación de organosilicio puede contener grupos Y etilénicamente insaturados. Preferiblemente, este agente de reticulación de organosilicio es un polisiloxano. El polisiloxano puede consistir, por ejemplo, en unidades de siloxano seleccionadas de unidades Q de la fórmula $(\text{SiO}_{4/2})$, unidades T de la fórmula $\text{R}^c\text{SiO}_{3/2}$, unidades D de la fórmula $\text{R}^b_2\text{SiO}_{2/2}$ y unidades M de la fórmula $\text{R}^a_3\text{SiO}_{1/2}$, en donde los sustituyentes R^a , R^b y R^c se seleccionan de grupos alquilo y alquileño que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, siendo al menos tres sustituyentes R^a , R^b y/o R^c unidades de alquileño.

30 Si el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileño es de la forma $\text{PS} - (\text{A} - \text{PO} - \text{A} - \text{PS})_n$, en la que los grupos X Si-H reactivos están situados en los átomos de silicio terminales de los bloques de poliorganosiloxano, un tipo adecuado de agente de reticulación es un poliorganosiloxano ramificado que tiene grupos Y etilénicamente insaturados situados en al menos tres ramificaciones. Este poliorganosiloxano ramificado comprende generalmente
35 unidades Q y/o T, unidades M y opcionalmente unidades D. Preferiblemente, los grupos alquileño están presentes en unidades M. Por ejemplo, el poliorganosiloxano puede ser un siloxano ramificado que comprende una o más unidades Q de la fórmula $(\text{SiO}_{4/2})$, de 0 a 250 unidades D de la fórmula $\text{R}^b_2\text{SiO}_{2/2}$ y unidades M de la fórmula $\text{R}^a\text{R}^b_2\text{SiO}_{1/2}$, en las que los sustituyentes R^a y R^b se seleccionan de grupos alquilo y alquileño que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, siendo unidades de alquileño al menos tres sustituyentes R^a en el siloxano ramificado. Si el copolímero de bloques de
40 poliorganosiloxano-polioxialquileño es de una longitud de cadena relativamente larga, se puede preferir un agente de reticulación de siloxano ramificado con Q de bajo peso molecular, por ejemplo un siloxano ramificado con Q con funcionalidad vinilo que comprende una unidad Q, cuatro unidades M de dimetilvinilsililo y de 0 a 20 unidades D de dimetilsiloxano, que pueden tener la fórmula:



Si el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno contiene más de dos grupos Si-H, el agente de reticulación de organosilicio no necesita contener más de dos grupos etilénicamente insaturados. Por ejemplo, el agente de reticulación puede ser un polidiorganosiloxano que contiene dos grupos etilénicamente insaturados tal como un polidimetilsiloxano terminado en dimetilvinilsililo, o puede ser una mezcla de este polidiorganosiloxano que contiene dos grupos etilénicamente insaturados con un poliorganosiloxano ramificado que tiene grupos Y etilénicamente insaturados situado en al menos tres ramificaciones.

Si el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno contiene grupos reactivos X que son grupos Si-H y el agente de reticulación de organosilicio contiene grupos Y etilénicamente insaturados, generalmente se hacen reaccionar en presencia de un catalizador que comprende un metal del grupo del platino tal como platino o rodio. Catalizadores de platino preferidos son como los descritos anteriormente. El catalizador se usa preferiblemente en cantidades de 0,00001-0,5 partes de platino o rodio por 100 partes en peso del copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno con funcionalidad Si-H. El copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno que contiene grupos Si-H y el agente de reticulación de organosilicio se hacen reaccionar preferiblemente en una relación molar de grupos Si-H a grupos etilénicamente insaturados en el intervalo de 1,5:1 a 6:1, más preferiblemente de 2:1 a 4:1. La reacción de reticulación se puede llevar a cabo a temperatura ambiente pero avanza más rápidamente a una temperatura elevada en el intervalo de 60 a 200°C.

Debido a que la reacción de reticulación avanza a temperatura ambiente cuando el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno que contiene grupos Si-H, el agente de reticulación que contiene grupos etilénicamente insaturados y el catalizador están todos en contacto, se puede preferir envasar una composición de revestimiento curable basada en estos grupos reactivos en dos recipientes, de modo que el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno, el agente de reticulación y el catalizador no estén todos juntos en el mismo envase. Los contenidos de los dos recipientes se pueden mezclar poco antes de la aplicación. Por ejemplo, el catalizador se puede envasar con el agente de reticulación que contiene grupos etilénicamente insaturados, estando el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno que contiene grupos Si-H en un recipiente separado. Alternativamente, el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno y el agente de reticulación se pueden envasar conjuntamente y el catalizador se puede envasar separadamente, opcionalmente con parte del componente de copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno o parte del componente de agente de reticulación.

Cuando los grupos X son grupos Si-alcoxi o silanol

Si los grupos reactivos X son grupos Si-alcoxi, se pueden hacer reaccionar (i) entre sí en presencia de humedad y un catalizador o (ii) con los grupos reactivos Y del agente de reticulación, si están presentes, que son grupos bien Si-alcoxi o bien silanol.

Si los grupos reactivos X son grupos silanol, se pueden hacer reaccionar con los grupos reactivos Y del agente de reticulación seleccionados de grupos alcoxi, acetoxi, cetoxima, amida o hidroxilo unidos a silicio.

El revestimiento puede comprender así cadenas de copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno conectadas entre sí a través de conexiones Si-O-Si derivadas de centros de reticulación de Si-alcoxi en los extremos de las cadenas de copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno.

Por ejemplo, los grupos reactivos X del copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno pueden estar presentes en grupos de la fórmula $-\text{Si}(\text{R}')_2\text{-OR}$, en la que R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y cada R' representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo alcoxi de la fórmula $-\text{OR}$. Ejemplos de estos grupos son trimetoxisililo, trietoxisililo, metildietoxisililo, metildimetoxisililo, dimetildietoxisililo y dimetiletetoxisililo.

Los grupos reactivos Y del agente de reticulación también pueden estar presentes en grupos de la fórmula $-\text{Si}(\text{R}')_2(\text{OR})$, en la que R y R' tienen los significados dados anteriormente. En su forma más simple, el agente de reticulación puede ser un ortosilicato de tetraalquilo tal como ortosilicato de tetrametilo, tetraetilo, tetrapropilo o tetrabutilo, un trialcoxisilano, por ejemplo un alquiltrialcoxisilano tal como metiltrietoxisilano, metiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano o n-octiltrietoxisilano, o un dialcoxisilano, por ejemplo un dialquildimetoxisilano tal como dimetildimetoxisilano, o un dialquildietoxisilano tal como dimetildietoxisilano.

Si el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno contiene sólo dos grupos alcoxi unidos a Si, el agente de reticulación de organosilicio debe contener más de dos grupos alcoxi unidos a Si; por ejemplo, puede ser un trialcoxisilano o un polisiloxano que contiene al menos una unidad $-\text{Si}(\text{OR})_3$, en la que R se define como anteriormente, un polisiloxano que contiene al menos dos unidades $-\text{Si}(\text{R}'')(\text{OR})_2$ o un polisiloxano que contiene al menos tres unidades $-\text{Si}(\text{R}'')_2(\text{OR})$, en las que R'' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Si el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno contiene más de dos grupos alcoxi unidos a Si, se puede usar un agente de reticulación de organosilicio que contiene solamente dos grupos alcoxi unidos a Si y/o un agente de reticulación de organosilicio que contiene más de dos grupos alcoxi unidos a Si. Alternativamente, este copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno que contiene más de dos grupos alcoxi unidos a Si se puede curar mediante la reacción de los grupos Si-alcoxi entre sí en presencia de humedad, y preferiblemente un catalizador de condensación, sin necesidad de un agente de reticulación adicional.

Un copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno que contiene más de dos grupos alcoxi unidos a Si es un polímero autorreticulable que se puede curar hasta una red polimérica hidrófila insoluble en agua. Un ejemplo de este copolímero es un copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno terminado con unidades $-\text{Si}(\text{R}'_2)(\text{OR})_2$, en las que R y R' son como se definen anteriormente. Por ejemplo, un copolímero de bloques de la forma $\text{PS} - (\text{A} - \text{PO} - \text{A} - \text{PS})_n$, en la que las unidades $\text{Si}(\text{R}')(\text{OR})_2$ reactivas están situadas en los átomos de silicio terminales de los bloques de poliorganosiloxano.

Alternativamente, el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno que contiene grupos alcoxi unidos a Si puede ser un copolímero de bloques de la forma $\text{PO} - (\text{A} - \text{PS} - \text{A} - \text{PO})_n$. Este copolímero de bloques que tiene grupos etilénicamente insaturados terminales se puede preparar según se describe anteriormente y se puede hacer reaccionar con un silano de la fórmula $\text{H-Si}(\text{R}')_2(\text{OR})$, en la que R y R' son como se definen anteriormente, para convertir los grupos etilénicamente insaturados en grupos reactivos de la fórmula $-\text{Si}(\text{R}')_2(\text{OR})$ que contienen 1, 2 o 3 grupos alcoxi reactivos ligados cada uno a un átomo de silicio en el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno. Ejemplos de estos silanos son trimetoxisilano, trietoxisilano, metildietoxisilano y dimetiletetoxisilano.

Habitualmente, se prefiere que el agente de reticulación, si se usa, sea un organopolisiloxano, por ejemplo un polidiorganosiloxano tal como polidimetilsiloxano que tiene unidades extremas de la fórmula $-\text{Si}(\text{R}')_2(\text{OR})$, particularmente unidades extremas tales en las que al menos uno de los grupos R' sea un grupo alcoxi, o un poliorganosiloxano ramificado en el que cada ramificación está terminada con un grupo de la fórmula $-\text{Si}(\text{R}')_2(\text{OR})$. Se apreciará que puede tener lugar algo de reticulación entre cadenas de copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno terminadas con grupos reactivos de la fórmula $-\text{Si}(\text{R}')_2(\text{OR})$ aunque esté presente un agente de reticulación. Se puede preferir usar una pequeña cantidad de agente de reticulación para controlar las propiedades de la composición polimérica curada. Por ejemplo, se puede añadir un poliorganosiloxano ramificado que contiene grupos Si-alcoxi para incrementar el grado y/o la densidad de las reticulaciones, conduciendo a una composición polimérica curada más dura. Se puede añadir un polidiorganosiloxano terminado en alcoxi de longitud de cadena relativamente larga, por ejemplo polidimetilsiloxano de DP 100 hasta 250 o incluso 500, para disminuir la densidad de reticulación, conduciendo a una composición polimérica curada más flexible. La proporción global de copolímero de poliorganosiloxano-polioxilquileno con funcionalidad alcoxi a otro u otros poliorganosiloxanos con funcionalidad alcoxi puede ser cualquier valor en el intervalo de 100:0 a 1:99.

Los grupos Si-alcoxi reaccionan entre sí en presencia de humedad para formar conexiones Si-O-Si. Esta reacción puede avanzar, incluso a temperatura ambiente, sin un catalizador, pero avanza mucho más rápidamente en presencia de un catalizador de condensación de siloxano. Se puede utilizar cualquier catalizador de policondensación adecuado. Estos incluyen ácidos próticos, ácidos de Lewis, bases orgánicas e inorgánicas, compuestos de metales de transición, sales metálicas y complejos organometálicos.

Por ejemplo, el catalizador de condensación de siloxano puede comprender un compuesto de un metal de transición seleccionado de titanio, circonio y hafnio. Compuestos de titanio preferidos son alcóxidos de titanio, conocidos de otro modo como ésteres de titanato. Alternativamente, se pueden usar alcóxidos de circonio (ésteres de circonato) o alcóxidos de hafnio. Los catalizadores basados en titanato y/o circonato pueden comprender un compuesto según las

fórmulas generales $Ti[OR^5]_4$ y $Zr[OR^5]_4$, respectivamente, en las que cada R^5 puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarbonado alifático primario, secundario o terciario monovalente, que puede ser lineal o ramificado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. Opcionalmente, el titanato puede contener grupos parcialmente insaturados. Sin embargo, ejemplos preferidos de R^5 incluyen pero no se restringen a metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario, y un grupo alquilo secundario ramificado tal como 2,4-dimetil-3-pentilo. Preferiblemente, cuando todos los R^5 son iguales, R^5 es un isopropilo, un grupo alquilo secundario ramificado o un grupo alquilo terciario, en particular, butilo terciario. Alternativamente, el titanato se puede quelar. La quelación puede ser con cualquier agente quelante adecuado tal como un acetilacetato de alquilo tal como acetilacetato de metilo o etilo. Se pueden utilizar cualesquiera titanatos o circonatos quelados adecuados. Preferiblemente, el grupo quelato usado es un monocetoéster tal como acetilacetato y alquilacetato, dando titanatos quelados tales como, por ejemplo, bis(acetilacetato)titanato de diisopropilo, bis(etilacetato)titanato de diisopropilo, bis(etilacetato) de diisopropilitanio y similares. Ejemplos de catalizadores adecuados se describen adicionalmente en los documentos EP1254192 y WO200149774.

La cantidad de compuesto de metal de transición tal como éster de titanato presente como catalizador puede ser, por ejemplo, 0,01-2%, basado en el peso de copolímero de poliorganosiloxano-polioxilquileno más agente de reticulación.

Catalizadores de condensación adecuados adicionales que se pueden usar como el catalizador para la reacción de polimerización en la presente invención incluyen catalizadores de condensación que incorporan estaño, plomo, antimonio, hierro, cadmio, bario, manganeso, cinc, cromo, cobalto, níquel, aluminio, galio o germanio. Ejemplos incluyen estearato de hierro, octoato de plomo, triflato metálicos, catalizadores de estaño metálico orgánicos tales como tartrato de trietilestaño, octoato estannoso, oleato de estaño, naftato de estaño, tri-2-etilhexoato de butilestaño, butirato de estaño, trisuberoato de carbometoxifenilestaño, triceroato de isobutilestaño, y sales de diorganoestaño, especialmente compuestos de dicarboxilato de diorganoestaño tales como dilaurato de dibutilestaño, dibutirato de dimetilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, bisneodecanoato de dimetilestaño, dibenzoato de dibutilestaño, dineodecanoato de dimetilestaño, acetoacetato de dibutilestaño o dioctoato de dibutilestaño.

Además, el catalizador puede ser un organobismuto u organofosfato tal como hidrogenofosfato de bis(2-etil-hexilo), o puede comprender un ácido orgánico halogenado que tiene al menos un sustituyente halógeno en un átomo de carbono que está en la posición α con relación al grupo ácido y/o al menos un sustituyente halógeno en un átomo de carbono que está en la posición β con relación al grupo ácido, o un derivado que es hidrolizable para formar este ácido bajo las condiciones de la reacción de condensación.

Alternativamente, el catalizador puede ser un catalizador de ácido de Lewis -un "ácido de Lewis" es cualquier sustancia que recoja un par de electrones para formar un enlace covalente- por ejemplo, trifluoruro de boro, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, catalizadores de la fórmula $M^1R^4X^1_g$, en la que M^1 es B, Al, Ga, In o Tl, cada R^4 es independientemente igual (idéntico) o diferente y representa un resto hidrocarbonado aromático monovalente que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, teniendo éstos preferiblemente restos hidrocarbonados aromáticos monovalentes al menos un elemento o grupo electroceptor tal como $-CF_3$, $-NO_2$ o $-CN$, o sustituido con al menos dos átomos de halógeno; X^1 es un átomo de halógeno; f es 1, 2 o 3; y g es 0, 1 o 2; con la condición de que $f + g = 3$. Un ejemplo de este catalizador es $B(C_6F_5)_3$.

Un ejemplo de un catalizador básico es una amina o un compuesto de amonio cuaternario tal como hidróxido de tetrametilamonio. Los catalizadores de amina se pueden usar solos o junto con otro catalizador tal como un carboxilato de estaño o carboxilato de organoestaño; por ejemplo, la laurilamina puede ser particularmente eficaz con este compuesto de estaño.

Puesto que un copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno que tiene grupos Si-alcoxi y un agente de reticulación que tiene grupos Si-alcoxi no reaccionan en ausencia de humedad, incluso en presencia de un catalizador, una composición curable basada en ellos se puede almacenar en un solo recipiente, con la condición de que los reactivos estén secos y el recipiente sea a prueba de humedad. Al abrir el recipiente, la composición curable se puede aplicar a la superficie y generalmente se curará en presencia de humedad atmosférica. El curado avanza rápidamente a temperatura ambiente en presencia de un catalizador, particularmente un tetraalcoxido de titanio o un alcoxido de titanio quelado.

Un tipo de composición curable según la invención comprende un copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno que contiene grupos Si-alcoxi, opcionalmente un agente de reticulación que tiene grupos Si-alcoxi y un catalizador de condensación de siloxano, envasándose la composición en un recipiente a prueba de humedad.

Aunque la reacción de hidrosililación para producir un copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilquileno terminado con grupos reactivos Si-H se puede llevar a cabo fácilmente bajo condiciones de fábrica, los sistemas basados en estos copolímeros no dan un curado rápido a temperatura ambiente. Por lo tanto, se puede preferir convertir el copolímero de poliorganosiloxano-polioxilquileno terminado en Si-H en un copolímero terminado con otro grupo reactivo. En general, los grupos Si-H se pueden hacer reaccionar con un compuesto que contiene un grupo etilénicamente insaturado que reacciona con el grupo Si-H y otro grupo reactivo, tal como Si-alcoxi, que no es reactivo con Si-H pero forma los grupos reactivos X del polímero resultante. Por ejemplo, grupos reactivos de la fórmula $-Si(R')_2(OR)$, en la que R y R' tienen los significados dados anteriormente, se pueden introducir en un copolímero con

funcionalidad Si-H, por ejemplo mediante la reacción con un alcoxisilano etilénicamente insaturado de la fórmula $Z-Si(R')_2(OR)$, en la que Z es un grupo etilénicamente insaturado tal como vinilo, alilo, isobutenilo o 5-hexenilo. Ejemplos de estos alcoxisilanos etilénicamente insaturados son viniltrimetoxisilano, aliltrimetoxisilano y metilvinildimetoxisilano.

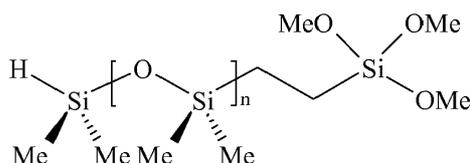
5 Si el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileo terminado en Si-H es de la fórmula $PS-(A-PO-A-PS)_n$ según se define anteriormente, se puede producir un copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileo de la forma $PS'-(A-PO-A-PS')_n$, en la que PS' representa un bloque de poliorganosiloxano terminado con un átomo de silicio sustituido con alcoxi de la fórmula $-Si(R')_2(OR)$, PO representa un bloque de polioxialquileo, A representa un resto divalente y n tiene un valor de al menos 1. La reacción del copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileo terminado en Si-H con el alcoxisilano etilénicamente insaturado se puede llevar a cabo usando los mismos catalizadores y condiciones de reacción que se describen anteriormente para la reacción de un poliorganosiloxano terminado en Si-H con un políeter etilénicamente insaturado.

15 El agente de reticulación, si se usa, también se puede preparar mediante una reacción de hidrosilación. Por ejemplo, un poliorganosiloxano terminado en Si-H se puede hacer reaccionar con un alcoxisilano etilénicamente insaturado. Alternativamente, un poliorganosiloxano que contiene grupos etilénicamente insaturados se puede hacer reaccionar con un polisiloxano que contiene un grupo Si-H y al menos un grupo Si-alcoxi.

20 Un copolímero de poliorganosiloxano-polioxialquileo terminado con grupos reactivos de la fórmula $Si(R')(OR)_2$ tiene 2 o 3 grupos reactivos alcoxi unidos a Si en cada extremo de la cadena copolimérica. No necesita hacerse reaccionar con un reticulador muy funcional o ramificado para formar una red. Por ejemplo, el reticulador usado con este copolímero de poliorganosiloxano-polioxialquileo puede ser un polidiororganosiloxano, por ejemplo un polidimetilsiloxano, terminado con grupos Si-alcoxi tales como grupos de la fórmula $-Si(R')(OR)_2$.

25 Este polidiororganosiloxano terminado en alcoxi se puede preparar mediante la reacción de un polidiororganosiloxano terminado en Si-H con un alcoxisilano etilénicamente insaturado de la fórmula $Z-Si(R')(OR)_2$ en presencia de un catalizador de metal del grupo del platino. Por ejemplo, el polidiororganosiloxano puede ser un polidimetilsiloxano con un DP en el intervalo de 4 a 500 unidades de siloxano.

30 El agente de reticulación para el copolímero de poliorganosiloxano-polioxialquileo terminado con grupos reactivos de la fórmula $-Si(R')(OR)_2$ puede comprender alternativamente o adicionalmente un poliorganosiloxano ramificado que contiene grupos $-Si(R')_2(OR)$, en los que R y R' son como se definen anteriormente. Por ejemplo, el poliorganosiloxano ramificado puede ser un polisiloxano ramificado con Q en el que cada ramificación está terminada con un grupo $-Si(R')_2(OR)$. Estos poliorganosiloxanos ramificados se pueden formar mediante la reacción de un poliorganosiloxano ramificado etilénicamente insaturado, por ejemplo el siloxano ramificado con Q con funcionalidad vinilo descrito anteriormente, con un polisiloxano de cadena corta que contiene un grupo Si-H y un grupo de la fórmula $-Si(R')_2(OR)$, por ejemplo un polisiloxano de la fórmula



40 en presencia de un catalizador de metal del grupo del platino. Alternativamente, el agente de reticulación de poliorganosiloxano ramificado se puede preparar a partir de un poliorganosiloxano ramificado que contiene grupos Si-H, por ejemplo un polisiloxano ramificado con Q que tiene grupos dimetilhidrogenosililo terminales, con un alcoxisilano etilénicamente insaturado de la fórmula $Z-Si(R')(OR)_2$.

45 Se puede preferir usar una mezcla de un polidiororganosiloxano terminado con alcoxi con un polisiloxano ramificado con Q terminado en alcoxi.

Ingredientes adicionales

50 La composición de revestimiento usada en la presente invención puede comprender además uno o más excipientes y/o cargas, uno o más pigmentos o colorantes, eliminadores de humedad y fluidos no reactivos.

Ejemplos de excipientes o cargas adecuados son sulfato de bario, sulfato cálcico, carbonato cálcico, sílices o silicatos (tales como talco, feldespato y caolín), incluyendo sílice pirogénica, bentonita y otras arcillas, y resinas silicónicas sólidas, que generalmente son polisiloxanos ramificados condensados, tales como resina silicónica que comprende unidades Q de la fórmula $SiO_{4/2}$ y unidades M de la fórmula $R^m_3SiO_{1/2}$, en la que los sustituyentes R^m se seleccionan de grupos alquilo que tienen de 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.

Ejemplos de pigmentos incluyen óxido de hierro negro, dióxido de titanio, materiales escamosos metálicos (p. ej. escamas de aluminio) u otros de los llamados pigmentos de barrera o pigmentos anticorrosivos tales como polvo de cinc o aleaciones de cinc. Preferiblemente, la concentración en volumen de pigmento está en el intervalo de 0,5-25%.

5 Fluidos no reactivos adecuados son aceites silicónicos tales como aceite de metilfenilsilicona, aceites de petróleo, aceites poliolefinicos, aceites poliaromáticos, resinas fluoradas tales como politetrafluoroetileno o polímeros que contienen alquilo o alcoxi fluorados fluidos, o sus combinaciones. Un fluido no reactivo preferidos es aceite de metilfenilsilicona. Preferiblemente, la proporción de fluido sin reaccionar es 5-25%, más preferiblemente 5-10% en peso, basado en el contenido de sólidos de la composición de revestimiento.

10 Preferiblemente, la composición de revestimiento tiene un contenido de sólidos, definido como el porcentaje en peso de material no volátil, de 35% en peso, más preferiblemente al menos 50% en peso, aún más preferiblemente al menos 70% en peso. El contenido de sólidos puede variar hasta 100% en peso, preferiblemente hasta 95% en peso, más preferiblemente hasta 90% en peso y lo más preferiblemente hasta 80% en peso.

15 *El revestimiento*

La composición de revestimiento según la presente invención permite la formación de un revestimiento curado que es esencialmente insoluble en agua y tiene propiedades hidrófilas.

20 El grosor de la capa de revestimiento cuando está seca está en el intervalo de 50 a 400 micras, preferiblemente en el intervalo de 75 a 250 micras, y más preferiblemente de 100 a 200 micras.

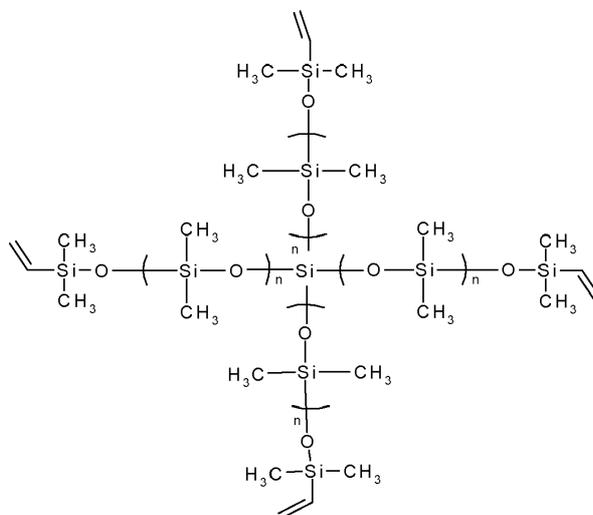
25 El revestimiento es especialmente adecuado para prevenir físicamente incrustaciones por organismos acuáticos tales como algas, percebes y mejillones sobre estructuras subacuáticas, tales como cascos de barcos, entradas de agua de refrigeración de centrales eléctricas, equipos de piscicultura y las superficies subacuáticas y con salpicaduras de plataformas de producción de petróleo.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

30 Se pusieron 37,5 g de éter dialílico de polietilenglicol de DP promedio 10 en 31,20 g de tolueno en un matraz de 3 bocas y se calentaron hasta 65°C bajo nitrógeno, seguido por 165 µl de catalizador de ácido cloroplatínico, añadiéndose a continuación gota a gota 100 g de fluido de polidimetilsiloxano terminado en dimetilhidrogenosililo de DP promedio 6,7. La relación molar de grupos Si:H a grupos alilo era 3:1. La mezcla se calentó durante 1 hora a 80°C y a continuación se enfrió para formar una solución de un copolímero de bloques de polisiloxano-polioxi-etileno terminado en Si-H de contenido de Si-H 5,36%.

35 La solución polimérica producida anteriormente se mezcló con 2% en peso de un complejo de platino-vinilsiloxano disuelto en un copolímero de vinilsiloxano al 0,5% de platino y con un polisiloxano ramificado con Q terminado en vinilo de la fórmula



40 que tiene un total de 100 unidades D de siloxano para dar una relación molar de grupos Si:H del copolímero de bloques de polisiloxano-polioxi-etileno terminado en Si-H a grupos vinilo de 1,4:1. La mezcla se aplicó a una superficie de una

placa de prueba y se dejó durante 1 hora a temperatura ambiente. La composición se curó hasta un revestimiento insoluble en agua.

Ejemplo 2

5 El Ejemplo 1 se repitió, reemplazándose el agente de reticulación ramificado con Q por un polisiloxano ramificado con Q de la misma fórmula general pero que contiene un total de 225 unidades D de siloxano, manteniendo la relación molar de Si-H a vinilo en 1,4:1. La mezcla se aplicó a una superficie de una placa de prueba y se dejó durante 1 hora a temperatura ambiente. El revestimiento resultante era más blando que el revestimiento obtenido en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

10 El Ejemplo 1 se repitió, reemplazándose el agente de reticulación ramificado con Q por un polisiloxano ramificado con Q de la misma fórmula general pero que contiene un total de 4 unidades D de siloxano, manteniendo la relación molar de Si-H a vinilo en 1,4:1. La mezcla se aplicó a una superficie de una placa de prueba y se dejó durante 1 hora a temperatura ambiente. El revestimiento resultante era más duro y más frágil que la composición del Ejemplo 1.

Ejemplos 4 y 5

15 El copolímero de bloques de polisiloxano-polioxietileno terminado en Si-H producido en el Ejemplo 1 se mezcló con un peso igual de un polidimetilsiloxano terminado en Si-H sustancialmente del mismo contenido de Si-H. Esta mezcla se mezcló con 2% en peso de complejo de platino-vinilsiloxano disuelto en un copolímero de vinilsiloxano al 0,5% de platino y con un polisiloxano ramificado con Q terminado en vinilo para dar una relación de Si-H a vinilo de 1,4:1. El polisiloxano ramificado con Q contenía 100 unidades D de siloxano (Ejemplo 4) o 225 unidades D de siloxano (Ejemplo 5). Las composiciones resultantes se aplicaron a una superficie de prueba y se curaron según se describe en el Ejemplo 1. Se producían revestimientos insolubles en agua.

Ejemplos 6 a 8

25 El copolímero de bloques de polisiloxano-polioxietileno terminado en Si-H producido en el Ejemplo 1 se mezcló con un polidimetilsiloxano terminado en Si-H sustancialmente del mismo contenido de Si-H en las relaciones en peso 50:50 (Ejemplo 6), 30:70 (Ejemplo 7) y 10:90 (Ejemplo 8). Cada una de estas mezclas se mezcló con 2% en peso de un complejo de platino-vinilsiloxano disuelto en un copolímero de vinilsiloxano al 0,5% de platino y con el polisiloxano ramificado con Q terminado en vinilo del Ejemplo 3 para dar una relación de Si-H a vinilo de 1,4:1. Las composiciones resultantes se aplicaron a una superficie de prueba y se curaron según se describe en el Ejemplo 1. Se producían revestimientos hidrófilos insolubles en agua.

Ejemplos 9 a 11

30 Se preparó un copolímero de bloques de polisiloxano-polioxietileno terminado en Si-H según se describe en el Ejemplo 1, pero reemplazándose el fluido de polidimetilsiloxano por un fluido de polidimetilsiloxano terminado en dimetildihidrogenosililo de DP promedio 19 y reemplazándose el éter dialílico de polietilenglicol por 6,20 g de un éter dialílico de polietilenglicol de DP promedio 4,5 (relación Si-H:alilo 3:1). El copolímero de bloques de polisiloxano-polietileno producido tenía un contenido de Si-H de 2,85%.

40 En los Ejemplos 9 a 11, este copolímero de bloques de polisiloxano-polietileno se curó mediante los polisiloxanos ramificados con Q terminados en vinilo de los Ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente. La cantidad de polisiloxano terminado en vinilo era tal que daba una relación de Si-H a vinilo de 1,2 (Ejemplos 9 y 10) o 1,4 (Ejemplo 11). Se producía en cada Ejemplo un revestimiento hidrófilo insoluble en agua. Generalmente, los revestimientos eran algo más duros que los revestimientos correspondientes de los Ejemplos 1 a 3.

Ejemplos 12 a 14

45 El copolímero de bloques de polisiloxano-polioxietileno terminado en Si-H producido en el Ejemplo 9 se mezcló con un polidimetilsiloxano terminado en Si-H sustancialmente del mismo contenido de Si-H en las relaciones en peso 50:50 (Ejemplo 12), 30:70 (Ejemplo 13) y 10:90 (Ejemplo 14). Cada una de estas mezclas se mezcló con 2% en peso de un complejo de platino-vinilsiloxano disuelto en un polímero de vinilsiloxano al 0,5% de platino y el polisiloxano ramificado con Q terminado en vinilo del Ejemplo 3 para dar una relación de Si-H a vinilo de 1,4:1. Las composiciones resultantes se aplicaron a una superficie de prueba y se curaron según se describe en el Ejemplo 1. Se producían revestimientos hidrófilos insolubles en agua.

50

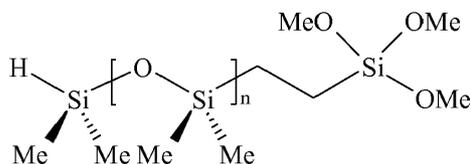
Ejemplo 15

Se preparó un copolímero de bloques de polisiloxano-polióxietileno terminado en Si-H como se describe en el Ejemplo 9. El copolímero de bloques tenía un contenido de Si-H de 2,42% y contenía catalizador residual. Se pusieron 100 g del copolímero de bloques de polisiloxano-polióxietileno terminado en Si-H en 30 g de tolueno en un matraz de 3 bocas y se calentaron hasta 65°C bajo nitrógeno. Se añadieron gota a gota 37,16 g de viniltrimetoxisilano. La relación molar de grupos Si:H a grupos vinilo era 1:3. La mezcla se calentó durante 1 hora a 80°C y a continuación se enfrió para formar una solución de un copolímero de bloques de polisiloxano-poliétileno terminado con grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$. Este copolímero tenía un peso molecular promedio en número Mn de 3.535 y contenía 6,95% en peso de grupos metoxi.

- 10 El copolímero terminado en Si-metoxi del Ejemplo 15 se mezcló con catalizador de tetra-n-butóxido de titanio hasta un nivel de 0,1% en peso de Ti basado en el copolímero, se aplicó a una superficie de prueba y se dejó curar en una atmósfera húmeda a temperatura ambiente. Se producía un revestimiento hidrófilo.

Ejemplo 16

- 15 El polisiloxano ramificado con Q terminado en vinilo del Ejemplo 3 se hizo reaccionar con un polidimetilsiloxano con funcionalidad trimetoxisililo terminado en Si-H



- 20 que tiene un DP de 4, en presencia de 2% en peso de un complejo de platino-vinilsiloxano disuelto en un copolímero de vinilsiloxano al 0,5% de platino para producir un reticulador con funcionalidad Si-metoxi ramificado de Mn 1.657 y un contenido de metoxi de 25,55% en peso.

- 25 El copolímero terminado en Si-metoxi del Ejemplo 15 (9,09 g) se combinó con 0,91 g del reticulador ramificado terminado en Si-metoxi y catalizador de tetra-n-butóxido de titanio hasta un nivel de 0,1% en peso de Ti basado en el siloxano total, y la mezcla se aplicó a una superficie de prueba y se dejó curar en una atmósfera húmeda a temperatura ambiente. Se producía un revestimiento hidrófilo.

Ejemplos 17 a 19

- 30 Se repitió el Ejemplo 16, excepto que el copolímero terminado en Si del Ejemplo 15 se reemplazó parcialmente por un polidimetilsiloxano terminado en Si-metoxi en relaciones en peso de 50:50 (Ejemplo 17), 30:70 (Ejemplo 18) y 10:90 (Ejemplo 19). El polidimetilsiloxano estaba terminado con grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ y tenía un peso molecular y un contenido de metoxi similares al copolímero del Ejemplo 15. Cada composición se curaba hasta un revestimiento hidrófilo.

Ejemplo 20

40 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 15, 100 g del copolímero de bloques de polisiloxano-polióxietileno terminado en Si-H preparado en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar con 85,46 g de viniltrimetoxisilano (relación de Si-H a vinilo 1:3) para producir un copolímero de bloques de polisiloxano-poliétileno de Mn 1.754 terminado con grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ y que tiene un contenido de metoxi de 18,47% en peso.

El copolímero terminado en Si-metoxi del Ejemplo 20 se mezcló con catalizador de tetra-n-butóxido de titanio hasta un nivel de 0,1% en peso de Ti, se aplicó a una superficie de prueba y se dejó curar en una atmósfera húmeda a temperatura ambiente. Se producía un revestimiento hidrófilo.

Ejemplo 21

- 45 El copolímero terminado en Si-metoxi del Ejemplo 20 (9,03 g) se combinó con 0,97 g del reticulador ramificado terminado en Si-metoxi descrito en el Ejemplo 16 y catalizador de tetra-n-butóxido de titanio hasta un nivel de 0,1% en peso de Ti, y la mezcla se aplicó a una superficie de prueba y se dejó curar en una atmósfera húmeda a temperatura ambiente. Se producía un revestimiento hidrófilo.

Ejemplos 22 a 24

Se repitió el Ejemplo 21, excepto que el copolímero terminado en Si-metoxi del Ejemplo 20 se reemplazó parcialmente por un polidimetilsiloxano terminado en Si-metoxi en relaciones en peso de 50:50 (Ejemplo 22), 30:70 (Ejemplo 23) y 10:90 (Ejemplo 24). El polidimetilsiloxano estaba terminado con grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ y tenía un peso molecular y un contenido de metoxi similares al copolímero del Ejemplo 20. Cada combinación se mezcló con catalizador de tetra-n-butóxido de titanio hasta un nivel de 0,1% en peso de Ti, se aplicó a una superficie de prueba y se dejó curar en una atmósfera húmeda a temperatura ambiente. Cada composición se curaba hasta un revestimiento hidrófilo.

Ejemplo 25

Se pusieron 100 g de fluido de polidimetilsiloxano terminado en dimetilhidrogenosililo de DP promedio 11,8 en 50 g de tolueno en un matraz de 3 bocas y se calentaron hasta 80°C bajo nitrógeno. Se añadió 1 gota de éter dialílico de polietilenglicol de DP promedio 7 seguido por 30 µl de catalizador de ácido cloroplatínico y a continuación se añadieron gota a gota 12,76 g del éter dialílico de polietilenglicol. La relación molar de grupos Si:H a grupos alilo era 3:1. La mezcla se calentó durante 1 hora a 80°C y a continuación se enfrió para formar una solución de un copolímero de bloques de polisiloxano-polioxietileno terminado en Si-H de un contenido de Si-H 3,10%.

Se pusieron 100 g de este copolímero de bloques de polisiloxano-polioxietileno terminado en Si-H en 50 g de tolueno en un matraz de 3 bocas y se calentaron hasta 80°C bajo nitrógeno. Se añadieron 30 µl de ácido cloroplatínico y a continuación se añadieron gota a gota 54,75 g de viniltrimetoxisilano. La relación molar de grupos Si:H a grupos vinilo era 1:3. La mezcla se calentó durante 1 hora a 80°C y a continuación se enfrió para formar una solución de un copolímero de bloques de polisiloxano-polietileno terminado con grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$. Este copolímero tenía un peso molecular promedio en número Mn de 2.611 y contenía 10,26% en peso de grupos metoxi.

El copolímero terminado en Si-metoxi del Ejemplo 25 se mezcló con catalizador de tetra-n-butóxido de titanio hasta un nivel de 0,1% en peso de Ti basado en el copolímero, se aplicó a una superficie de prueba y se dejó curar en una atmósfera húmeda a temperatura ambiente. Se producía un revestimiento de polímero hidrófilo.

Ejemplo 26: Prueba Antiincrustante

Las composiciones de revestimiento de los Ejemplos 11-14 se aplicaron mediante brocha (hasta un grosor de película en seco de ~300 µm) a paneles de madera contrachapada marina de 60 cm x 60 cm, que estaban imprimados con dos revestimientos de imprimación epoxídica y una capa de unión acrílica. Se aplicaron seis muestras de cada composición de revestimiento. Se aplicaron revestimientos antiincrustantes estándar y controles atóxicos como referencia a fin de determinar el comportamiento relativo y la abundancia y la diversidad del asentamiento de incrustaciones sobre los revestimientos según la invención.

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

Los paneles estaban unidos a armazones de prueba y se suspendieron verticalmente hasta entre 0,5 y 1,5 m por debajo de la superficie del agua en cada zona de prueba. Los paneles se inspeccionaron regularmente con respecto a la presencia de bioincrustaciones y la integridad del revestimiento.

Las localización de prueba incluían: Changi, Singapur y Newton Ferrers, Reino Unido, que muestran incrustaciones típicas de todas las clases principales de incrustaciones.

La cobertura de las incrustaciones se determinó en cuatro categorías principales de incrustaciones derivadas ecológicamente: microincrustaciones, algas, animales de cuerpo blando y animales de cuerpo duro, y el análisis se llevó a cabo visualmente sobre estas cuatro categorías de incrustaciones, ya que esto proporcionaba suficiente información para diferenciar entre los comportamientos de revestimientos mientras que permitía que se realizaran algunas comparaciones generales entre localizaciones de prueba. Los resultados se muestran en la Tabla siguiente. Los datos de esta Tabla se refieren a cobertura total de incrustaciones de las superficies de los paneles de prueba, en porcentajes.

Tabla

	Changi, Singapur, 17 semanas	Newton Ferrers, Reino Unido, 26 semanas
Ejemplo 11	64,0	5,3
Ejemplo 12	45,0	3,0
Ejemplo 13	34,0	15,0

ES 2 794 944 T3

	Changi, Singapur, 17 semanas	Newton Ferrers, Reino Unido, 26 semanas
Ejemplo 14	58,0	26,3
Revestimiento antiincrustante estándar	83,0	20,0
Solamente imprimación anticorrosiva	93,0	95,0

5 Esta Tabla muestra que después de cuatro meses de inmersión en aguas de Singapur y seis meses de inmersión en las de Reino Unido, las incrustaciones acumuladas eran significativamente menores que las de los sustratos de control revestidos solamente con la imprimación anticorrosiva, y menores que las de un sustrato estándar. Cualesquiera incrustaciones de los Ejemplos 11-14 se podían retirar muy fácilmente mediante frotamiento ligero, mientras que las incrustaciones acumuladas sobre los sustratos de control no se podían retirar de un modo similar.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para prevenir físicamente las incrustaciones de un sustrato de incrustaciones en un ambiente acuático, procedimiento que comprende formar sobre el sustrato, antes de la exposición a dicho ambiente, una composición de revestimiento que comprende:
- 5 (i) un copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno curable que tiene al menos dos grupos reactivos X situados en un bloque de poliorganosiloxano de la cadena de copolímero; y
- (ii) un agente de reticulación de organosilicio y/o un catalizador.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos grupos X son reactivos entre sí y en el que la composición de revestimiento comprende un catalizador y opcionalmente un agente de reticulación.
- 10 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos grupos X no son reactivos entre sí y en el que la composición de revestimiento comprende un agente de reticulación de organosilicio que tiene al menos dos grupos Y reactivos con dichos grupos X.
- 15 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno tiene dos grupos reactivos X en un bloque de poliorganosiloxano por molécula y en el que el agente de reticulación de organosilicio tiene de promedio más de dos grupos reactivos Y por molécula.
- 20 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno es un copolímero de bloques de la forma PS - (A - PO - A - PS)_n, en la que PS representa un bloque de poliorganosiloxano, PO representa un bloque de polioxialquileno, A representa un resto divalente y n tiene un valor de al menos 1.
- 25 6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3-5, en el que los grupos reactivos X son grupos Si-H y el agente de reticulación contiene grupos Y etilénicamente insaturados.
- 30 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que la composición de revestimiento contiene un catalizador que comprende un metal del grupo del platino y en donde dicho procedimiento comprende la etapa de proporcionar inicialmente dicha composición envasada en dos recipientes, de modo que el copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileno, el agente de reticulación y el catalizador no estén todos juntos en el mismo envase.
- 35 8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que los grupos reactivos X son grupos Si-alcoxi que son reactivos entre sí y, si está presente un agente de reticulación de organosilicio, los grupos reactivos Y también son grupos Si-alcoxi.
- 40 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que los grupos reactivos X son de la fórmula -Si(R')₂(OR), en la que R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y cada R' representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo alcoxi de la fórmula -OR.
- 45 10. Un procedimiento según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que la composición contiene un catalizador de condensación de siloxano y en donde dicho procedimiento comprende la etapa de proporcionar inicialmente dicha composición envasada en un recipiente a prueba de humedad.
- 50 11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en el que cada bloque de PS es un bloque de polidimetilsiloxano.
- 55 12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que los grupos reactivos X son grupos Si-alcoxi que son reactivos entre sí y, si está presente un agente de reticulación de organosilicio, los grupos reactivos Y son grupos silanol.
- 60 13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que los grupos reactivos X son grupos silanol que son reactivos entre sí y, si está presente un agente de reticulación de organosilicio, los grupos reactivos Y se seleccionan de grupos alcoxi, acetoxi, cetoxima, amida o hidroxilo unidos a o silicio.
14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que al menos 50% de las unidades de polioxialquileno en el bloque de polioxialquileno son unidades de oxietileno.
15. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que los bloques de polioxialquileno contienen, independientemente unos de otros, de 2 a 30 unidades de oxialquileno.
16. Un sustrato revestido con un revestimiento obtenible al:

a) aplicar sobre la superficie una composición de revestimiento que comprende (i) un copolímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxialquileo curable que tiene al menos dos grupos reactivos X situados en un bloque de poliorganosiloxano de dicho copolímero y (ii) un agente de reticulación de organosilicio y/o un catalizador; y

5 b) curar posteriormente la composición de revestimiento,

en donde el revestimiento se aplica como una capa en una cantidad suficiente para obtener un grosor de la capa en seco de 50 a 400 micras.

17. Un sustrato según la reivindicación A 16, en donde el sustrato es una estructura subacuática.