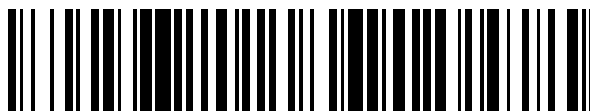


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 661**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/00** (2006.01)

**C08F 8/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2011** **E 11701190 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014** **EP 2524012**

54 Título: **Revestimientos superficiales con propiedades anti-formación de hielo**

30 Prioridad:

**11.01.2010 EP 10000156**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.03.2015**

73 Titular/es:

**LIEBHERR-HAUSGERÄTE OCHSENHAUSEN  
GMBH (100.0%)  
Memminger Str. 77-79  
88416 Ochsenhausen , DE**

72 Inventor/es:

**HIRAYAMA, MARTINA;  
SIEGMANN, KONSTANTIN;  
MEOLA, GIUSEPPE;  
SCHAEFER, CARSTEN y  
DAENHARDT, KARIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 531 661 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).

## DESCRIPCION

Revestimientos superficiales con propiedades anti-formación de hielo

5 La presente invención se refiere a revestimientos de superficies con propiedades anti-formación de hielo, artículos moldeados y a dispositivos que comprenden tales recubrimientos, a procedimientos para hacer y usar dichos revestimientos, cuerpos moldeados y dispositivos.

La congelación ("freezing") de superficies, o bien la inhibición o retraso de tales congelaciones es un campo conocido y muy investigado. Se producen congelaciones no deseadas en las más diversas superficies, como ejemplos cítense superficies con instalaciones de generación de energía (como palas de motor de instalaciones eólicas), en medios de transporte (como superficies de alas y rotores, visores) y en envases.

10 La GB1494090 describe composiciones endurecibles que contienen una dispersión acuosa específica y una resina que se endurece por calor, así como sustratos revestidos con la misma. No obstante, en este documento no se dan a conocer revestimientos en los que un polímero activo esté alojado en una matriz vía enlace covalente. Además, el citado documento no da a conocer propiedades anti-formación de hielo de los revestimientos presentados.

15 La EP0979833 da a conocer dispersiones acuosas que contienen derivados de acrilato específicos y su empleo como espesante. Los compuestos dados a conocer en la misma se diferencian de los compuestos de la fórmula (Ia) según la invención, ya que R1 no es hidrógeno. Por otra parte, en el citado documento no se abordarán revestimientos superficiales ni propiedades anti-formación de hielo.

20 La DE 20023628 (así como la US 7.003.920) da a conocer acristalamientos transparentes, que están combinados con una capa de protección contra heladas adsorbente. No obstante, en dicha capa protectora no está previsto alojar un polímero activo en una matriz vía enlace covalente.

25 Applied Thermal Engineering, 20 (2000) 737 describe revestimientos que retrasan la congelación. Como revestimientos se emplean polímeros hidrófilos, como VP y MMA, que se combinan, en caso dado, con una matriz no reticulada constituida por PIB. Sin embargo, no se dan a conocer revestimientos en los que un polímero activo esté alojado en una matriz vía enlace covalente. Los revestimientos obtenidos de este modo muestran un efecto reducido, malas propiedades mecánicas (adherencia), y se aplican en grosores de capa elevados.

Por la WO 2007/058373 A1 se conoce una estructura que presenta una capa adhesiva, un sustrato de plástico y un revestimiento hidrófilo. El revestimiento comprende una estructura reticulada, que se obtiene mediante hidrólisis y policondensación. El revestimiento puede contener un polímero hidrófilo y un alcóxido metálico hidrolizable.

30 La EP1198432 describe revestimientos anticongelantes que contienen una mezcla constituida por un polímero hidrófilo, que se combina con un material mesoporoso, o con un adsorbente orgánico/inorgánico. Los componentes descritos en este documento se presentan como mezcla física. La estabilidad de estos revestimientos se muestra insuficiente en diversas aplicaciones.

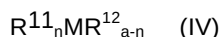
Por lo tanto, es objeto de la presente invención poner a disposición revestimientos anti-formación de hielo alternativos, que resuelvan uno o varios de los problemas citados anteriormente.

35 Este problema se soluciona mediante la puesta a disposición de un revestimiento como se describe a continuación, en especial según las características de las reivindicaciones 1, 2, 7, 11. Otros aspectos de la invención se indican en las reivindicaciones independientes, así como en la descripción. En las reivindicaciones dependientes, así como en la descripción, se indican acondicionamientos ventajosos. En el ámbito de la presente invención, las diversas formas de ejecución y campos preferentes se pueden combinar entre sí a voluntad. Además, no se pueden aplicar, o bien se suprimen formas de ejecución específicas, campos o definiciones.

40 A continuación se explicarán conceptos importantes en el ámbito de la presente invención la presente invención; por lo tanto, en tanto del contexto específico no se deduzca lo contrario, estas explicaciones encontrarán aplicación.

45 El concepto "sol-gel" se conoce en general y, en particular comprende sol-geles que se forman mediante hidrólisis y condensación de precursores metálicos, o bien semimetálicos ("proceso sol-gel"). El proceso de sol-gel es un procedimiento apropiado para la obtención de revestimientos no metálicos inorgánicos o polímeros híbridos

constituidos por dispersiones coloidales, los denominados soles. A partir de éstos se producen partículas ultrafinas en disolución en las primeras reacciones básicas. Se denomina gel un retículo que está constituido por precursores metálicos, o bien semimetálicos. Son apropiados precursores de la fórmula (IV)



5 en la que

$R^{11}$  representa, independientemente entre sí, un grupo no hidrolizable, como, por ejemplo, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en especial metilo y etilo;

$R^{12}$  representa, independientemente entre sí, un grupo hidrolizable, como por ejemplo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, en especial metoxi y etoxi;

10 M representa un elemento del grupo que comprende Si, Al, Zr y Fe;

a representa 4 (si M representa Si, Zr), o a representa 3 (si M representa Al, Fe);

n representa 0, 1, 2, 3.

Los sol-geles pueden estar constituidos por un tipo precursor, o por una mezcla de diversos precursores. Si se emplea un alcóxido de silicio, los silanos preferentes de la fórmula anterior son tetrametoxisilano y tetraetoxisilano ( $n = 0$ ). Son especialmente apropiadas mezclas de tetraalcóxido de silicio y trialcóxido de silicio ( $n = 1$ ). Por lo tanto, los precursores preferentes contienen una mezcla de



20 en la que  $R^{11}$  y  $R^{12}$  presentan el significado citado anteriormente. En el procedimiento de obtención según la invención, se aplica una composición de revestimiento, que contienen los soles citados anteriormente, sobre la correspondiente superficie.

El concepto "polímero" es conocido generalmente, y comprende en especial polímeros técnicos del grupo de poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliácridatos. Los polímeros se pueden presentar como homopolímeros, copolímeros o mezclas.

25 El concepto "substrato" es conocido en general, en especial comprende cuerpos con una superficie sólida, que es revestible.

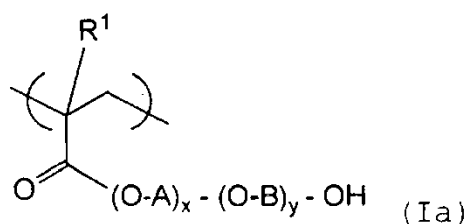
Por consiguiente, el concepto substrato se aleja de una función o dimensión específica. Los substratos pueden ser "revestidos" o "no revestidos". La expresión "no revestido" designa aquellos substratos a los que falta la capa externa según la invención; no obstante, no excluye la presencia de otras capas (por ejemplo una capa de esmalte, una impresión y similares).

El concepto de "grupos funcionales" es conocido generalmente, y designa grupos de átomos en una molécula, que influyen decisivamente sobre las propiedades materiales y el comportamiento de reacción de las moléculas que los portan. En tanto un compuesto (polímero, monómero, precursor, etc) se denomina "funcionalizado", o bien "no funcionalizado", esto se refiere a la presencia, o bien ausencia de grupos funcionales. En tanto se presente una funcionalización, esto designa en especial una cantidad efectiva de estos grupos funcionales para conseguir el efecto deseado. En el ámbito de la presente invención, la expresión designa en especial grupos enlazados, en especial mediante enlace covalente, a un sol-gel o polímero.

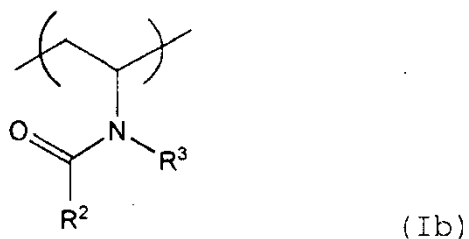
40 El concepto "anti-formación de hielo" ("anti-icing"), también en expresiones compuestas, como "revestimiento anti-formación de hielo", es conocido generalmente. Anti-hielo significa que se impide o se retrasa la congelación de superficies. Sin pretender imponer ninguna teoría, el efecto de "anti-formación de hielo" en el presente caso se explica mediante la capacidad de polímeros hidrófilos de absorber grandes cantidades de agua. La propiedad hidrofílica del polímero ocasiona que la superficie de polímero se humedezca por estratos a través del agua

condensada. La congelación del agua absorbida se suprime, y se evita o retrasa una congelación de la superficie.

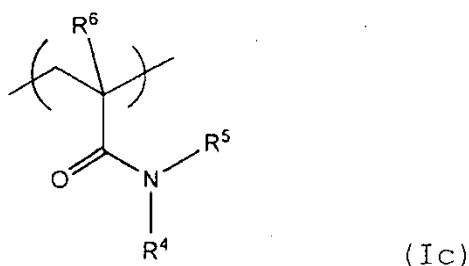
Por consiguiente, la presente invención se refiere, en un primer aspecto, a revestimientos que comprenden (es decir, que contienen o están constituidos por) una matriz, y alojado en la misma un polímero activo, caracterizado porque (i) la matriz está reticulada, o (ii) el polímero activo está reticulado, o (iii) el polímero activo está unido a la matriz mediante enlace covalente; y porque en el caso de un polímero eficaz como reticulante (ii) se puede prescindir de una matriz; y porque el polímero activo contiene unidades estructurales de la fórmula



y/o



y/o



donde

R<sup>1</sup> representa hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

A representa un grupo alquileo con 2 a 4 átomos de carbono,

B representa un grupo alquileo con 2 a 4 átomos de carbono, con la condición de que A sea diferente a B, x, y, independientemente entre sí, representan un número entero de 1 a 100,

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, independientemente entre sí, representan hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> forman conjuntamente, bajo inclusión de un átomo de nitrógeno y el grupo carbonilo, un anillo de 5, 6 o 7 átomos de

anillo (es decir, una lactama),

$R^4$  y  $R^5$ , independientemente entre sí, representan hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o cicloalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o  $R^4$  y  $R^5$  forman conjuntamente, bajo inclusión del átomo de nitrógeno, un anillo con 5, 6 o 7 átomos de anillo,  $R^6$  representa hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; y

5 porque, en caso dado, están contenidos reticulante y/o reactivo de copulado.

En comparación con los revestimientos conocidos, los revestimientos de esta invención presentan un perfil mejorado de propiedades, en particular, mejores propiedades anti-formación de hielo y/o estabilidad mejorada y/o espesores de capa más reducidos. Este aspecto de la invención se explicará a continuación.

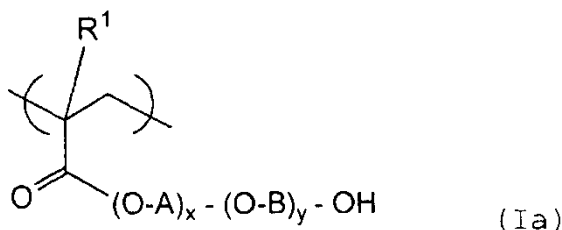
A continuación se explican formas de ejecución de la presente invención especialmente apropiadas.

10 **Grosor de capa:** El grosor de capa del revestimiento según la invención no es crítico, y se puede variar en un amplio intervalo. Los revestimientos a base de una matriz constituida por polímeros tienen típicamente grosores de 0,5 a 1.000 mm, preferentemente 10-80 mm; revestimientos a base de una matriz constituida por sol-geles tienen típicamente grosores de 0,1-100 mm, preferentemente 0,5-10 mm; revestimientos exentos de matriz tienen típicamente grosores de 0,1-100 mm, preferentemente 0,5-10 mm. En comparación con los revestimientos  
15 conocidos, los revestimientos según la invención se pueden aplicar en grosores de capa claramente más reducidos, sin influir negativamente sobre el efecto anti-formación de hielo.

**Polímero activo:** Según la invención, la elección del polímero activo es de importancia decisiva. Los revestimientos según la invención contienen polímeros eficaces; estos se presentan ("insertados") en la superficie y en el interior de la matriz, preferentemente en una cantidad efectiva. La cantidad de polímero puede variar dentro de un amplio  
20 intervalo. En un acondicionamiento ventajoso, la proporción de polímero activo respecto a matriz se sitúa en el intervalo de 20:70 a 98: 2, de modo especialmente ventajoso de 55:45 a 90:10. Se ha mostrado que en este intervalo se pueden conseguir tanto buenas propiedades anti-formación de hielo, como también buena estabilidad del revestimiento. Unidades estructurales apropiadas para tales polímeros se describen a continuación; estas contienen ventajosamente (o bien están constituidas por) acrilatos de la fórmula (Ia) y/o vinilamidas de la fórmula (Ib)  
25 y/o acrilamidas de fórmula (Ic), así como, en caso dado, agentes de reticulación (por ejemplo de las fórmulas (IIa) y/o (IIb), así como, en caso dado, reactivos de copulación (por ejemplo de la fórmula (III)). En cada caso se pueden presentar uno o varios de los citados componentes.

**Acrilatos (Ia):** En una forma de ejecución, el polímero activo contiene entre un 1 y un 100 % de unidades estructurales de la fórmula (Ia)

30



35 donde

$R^1$  significa hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

A significa grupos alquilenos con 2 a 4 átomos de carbono, y

B significa grupos alquilenos con 2 a 4 átomos de carbono, con la condición de que A sea distinto de B, y

x, y significan, independientemente entre sí, un número entero de 1 a 100.

40 En una forma de ejecución preferente,  $R^1$  representa hidrógeno o metilo.

A y B representan grupos alquileo con 2 a 4 átomos de carbono, con la condición de que A y B sean diferentes. Es decir, las unidades estructurales de la fórmula (Ia) pueden estar alcoxiladas con hasta 200 unidades alcoxi con 2 a 4 átomos de carbono, pudiéndose tratar de un alcoxilación por bloques con al menos dos bloques constituidos por óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o una alcoxilación mixta (aleatoria) con al menos dos bloques constituidos por óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno.

En una forma de ejecución preferente, A y B representan un grupo etileno o propileno. De modo especialmente preferente, en el caso de A se trata de un grupo propileno, y en el caso de B se trata de un grupo etileno. Especialmente, en el caso de A se trata de un grupo propileno, y en el caso de B se trata de un grupo etileno, siendo válido que  $x = 1$  a 5 e  $y = 3$  a 40.

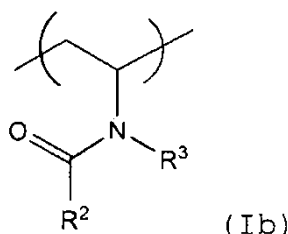
En el caso de una alcoxilación mixta aleatoria con EO y PO, la proporción de grupos etileno respecto a grupos propileno se sitúa preferentemente en 5:95 a 95: 5, de modo especialmente preferente en 20:80 a 80:20 y especialmente en 40:60 a 60:40.

El polímero activo, a modo de ejemplo, contiene un 2 a un 99, preferentemente de un 5 a un 95, en especial de un 20 a un 80, y especialmente de un 40 a un 60% en moles de unidades estructurales de la fórmula (Ia).

Dependiendo de la estructura de la unidad estructural según la fórmula (Ia), las propiedades de los polímeros activos se pueden modificar de tal manera que pueden influir selectivamente sobre las propiedades anti-formación de hielo correspondientemente a las condiciones dadas como polímeros activos específicos. Se encontraron resultados especialmente buenos si en un compuesto de fórmula (Ia), A representa propano-1,2-diilo, B representa etano-1,2-diilo, X representa de 1 a 3 (preferiblemente 2), Y representa 3-7 (preferiblemente 5), y  $R^1$  representa metilo.

La obtención de polímeros a base de unidades estructurales de fórmula (Ia) es conocida en sí, y se puede efectuar mediante la polimerización de derivados de ácido acrílico o metacrílico alcoxilados (en lo sucesivo, el término ácido acrílico y ácido metacrílico). Estos pueden obtenerse mediante alcoxilación de ácido acrílico o monoésteres de ácido 2-alquilacrílico, o bien ácido acrílico de etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol (acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo o acrilato de 2-hidroxibutilo) o monoésteres de ácido 2-alquilacrílico de etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol (acrilato de 2-hidroxietil-2-alquilo, acrilato de 2-hidroxipropil-2-alquilo o acrilato de 2-hidroxibutil-2-alquilo). De modo especialmente preferente, los derivados alcoxilados de ácido acrílico se obtienen mediante alcoxilación catalizada por DMC de acrilato de 2-hidroxipropilo o acrilato de 2-hidroxipropil-2-alquilo, especialmente mediante alcoxilación catalizada por DMC de 2-metacrilato de 2-hidroxipropilo. La catálisis por DMC permite, en contrapartida a la alcoxilación catalizada por vía alcalina tradicional, una síntesis muy selectiva de monómeros con propiedades definidas exactamente, evitando productos secundarios indeseables. En la DE-A-102006049804 y la US-6034208 se muestran las ventajas de la catálisis por DMC.

**Vinilamidas (Ib):** En otra forma de ejecución, el polímero activo contiene entre un 1 y un 100 % en moles de unidades estructurales de la fórmula (Ib)



donde  $R^2$  y  $R^3$  significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o

donde  $R^2$  y  $R^3$  forman, incluyendo el átomo de nitrógeno y el grupo carbonilo, un anillo de 5, 6 o 7 átomos en el anillo (es decir, una lactama).

$R^2$  y  $R^3$  contienen preferentemente, en cada caso, al menos 1, en especial al menos 2 átomos de carbono.

En este caso se deben citar como ejemplos, entre otros, N-vinilformamida (NVF), N-vinilmetilformamida, N-vinilmetilacetamida (VIMA), N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona (NVP), 5-metil-N-vinilpirrolidona, N-vinilvalerolactama, N-vinylimidazol y N-vinil caprolactama. En una forma de ejecución preferente de la invención, las unidades estructurales de la fórmula (I) se derivan de N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilacetamida, vinilpirrolidona y vinilcaprolactama.

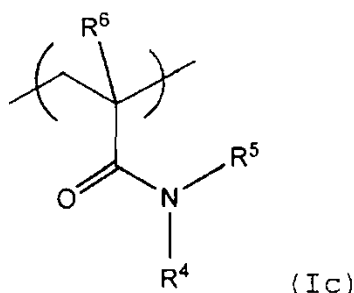
Polímeros basados en unidades estructurales de la fórmula (Ib) se obtienen mediante la polimerización de los correspondientes monómeros de vinilo; estos se pueden obtener de modo conocido.

Las cantidades preferentes de unidades estructurales de la fórmula (Ib) se sitúan entre un 2 y un 99, preferentemente entre un 5 y un 95, en especial entre un 20 y un 80, y especialmente entre un 40 y un 60 % en moles.

En una forma de ejecución, las unidades estructurales de la fórmula (Ib) y las unidades estructurales de la fórmula (Ia) se complementan para dar un 100 % en moles. Tales copolímeros son conocidos en sí, o son obtenibles según métodos conocidos.

Dependiendo de la estructura de la unidad estructural según la fórmula (Ib), las propiedades de los polímeros activos se pueden modificar de modo que puedan influir selectivamente sobre las propiedades anti-formación de hielo correspondientemente a las condiciones dadas, como polímeros activos específicos. Se encontraron resultados especialmente buenos al emplear NVP como compuesto (Ib).

**Acrilamidas (Ic):** En otra forma de ejecución, el polímero activo contiene entre un 1 y un 100 % en moles de unidades estructurales de la fórmula (Ic)



donde

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 a 6 o cicloalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o forman, incluyendo el átomo de nitrógeno, un anillo con 5, 6 o 7 átomos en el anillo, y

R<sup>6</sup> significa hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono.

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> contienen preferentemente, en cada caso, al menos 1, en especial al menos 2 átomos de carbono, de manera conjunta.

Las unidades estructurales de la fórmula (Ic) se derivan preferentemente de (met)acrilamida, N-alquil(met)acrilamidas, N,N-dialquil(met)acrilamidas, 2-dimetilamino-metacrilato, N-acriloilpirrolidina, N-acriloilmorfolina y N-acriloilpiperidina.

Las cantidades preferentes de unidades estructurales de la fórmula (Ic) se sitúan entre un 2 y un 99, preferentemente entre un 5 y un 95, en especial entre un 20 y un 80, y especialmente entre un 40 y un 60 % en moles.

En una forma de ejecución, las unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (Ic) se complementan para dar un 100 % en moles.

Dependiendo de la estructura de la unidad estructural de la fórmula (Ic), las propiedades de los polímeros se pueden modificar de tal manera que pueden influir selectivamente sobre las propiedades anti-formación de hielo correspondientemente a las condiciones dadas, como polímeros activos específicos.

5 Polímeros basados en unidades estructurales de la fórmula (Ic) son accesibles mediante la polimerización de los correspondientes monómeros acrílicos; estos se pueden obtener de modo conocido.

En otras formas de realización, el polímero activo contiene unidades estructurales (I) de la fórmula (Ia); o (ii) de las fórmulas (Ia) y (Ib); o (iii) de las fórmulas (Ia) y (Ic); o (iv) de las fórmulas (Ia) y (Ib) y (Ic). En una forma de ejecución preferente, el polímero activo contiene unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (Ib).

10 En otra forma de ejecución, las unidades estructurales de las fórmulas (Ia), (Ib), (Ic) y reactivos de copulación se complementan para dar un 100 % en moles.

En otra forma de ejecución, las unidades estructurales de las fórmulas (Ia), (Ib), (Ic) y reactivos de copulación (III) se complementan para dar un 100% en moles.

15 **Otras unidades estructurales:** Además de las unidades estructurales de la fórmula (Ia), (Ib) y (Ic), los polímeros activos pueden contener otras unidades estructurales diferentes de las mismas. En esta forma de ejecución adicional, las unidades estructurales de las fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic) y las "otras" unidades estructurales citadas a continuación se complementan para dar un 100 % en moles. En el caso de estas otras unidades se trata de aquellas que se derivan de monómeros con insaturación olefínica, que contienen O, N, S o P. Preferentemente, los polímeros contienen comonómeros que incluyen oxígeno, azufre o nitrógeno, en especial que contienen oxígeno o nitrógeno.

20 Otras unidades estructurales adicionales son, a modo de ejemplo, aquellas que son derivadas de ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometil-propanosulfónico (AMPS®), ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido aliilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico (y su anhídrido), así como las sales de los ácidos mencionados anteriormente con contraiones mono- y divalentes. Como contraiones se aplican preferentemente litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, amonio, monoalquilamonio, dialquilamonio, trialquilamonio o tetraalquilamonio, donde los substituyentes alquilo de las aminas representan, independientemente entre sí, restos alquilo con 1 a 22 átomos de carbono, que pueden estar substituidos con 0 a 3 grupos hidroxialquilo, cuya longitud de cadena de alquilo puede variar en un intervalo de 2 a 10 átomos de carbono. Adicionalmente, también pueden encontrar aplicación compuestos amónicos mono- a trietoxilados con diferente grado de etoxilación. Como contraiones son especialmente preferentes sodio y amonio. El grado de neutralización de la fracción molar de los ácidos descritos anteriormente también puede ser diferente a un 100%. Son adecuados todos los grados de neutralización entre un 0 y un 100%, es especialmente preferente el intervalo comprendido entre un 70 y un 100%. Además entran en consideración como monómeros apropiados ésteres de ácido acrílico, o bien metacrílico, con alcoholes alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos con un índice de carbono de 1 a 22. Otros monómeros apropiados son 2- y 4-vinilpiridina, acetato de vinilo, metacrilato de glicidilo, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, tetrafluoretileno y DADMAC. La fracción de tales unidades estructurales adicionales asciende, a modo de ejemplo, a un 1 hasta un 99, preferentemente a un 1,2 hasta un 80, en especial un 1,5 a un 60, y particularmente a un 1,7 hasta un 40 % en moles. En una forma de ejecución, las unidades estructurales de la fórmula (II) y éstas unidades estructurales adicionales se complementan para dar un 100 % en moles.

40 **Matriz:** según la invención, la selección de la matriz no es crítica, de modo que se puede emplear una pluralidad de materiales de uso común para el especialista. Los materiales adecuados pueden ser capas de polímero (como por ejemplo poliuretanos, poliácridatos, epóxidos) y capas de tipo sol-gel. La elección de la capa adecuada depende, entre otras cosas, del sustrato y de la elección del polímero activo, y puede ser determinada por un especialista en ensayos simples. Capas de tipo sol-gel muestran efectos especialmente buenos, se pueden aplicar y obtener de manera muy flexible, por lo cual son preferentes.

45 **Reticulación:** El polímero activo o la matriz, o el polímero activo y la matriz de los revestimientos según la invención, están reticulados. El tipo de reticulación depende de los materiales utilizados. Se encontraron resultados especialmente buenos si el polímero activo y/o la matriz están reticulados parcialmente. La medida de la reticulación - sin reticular, parcialmente reticulado, completamente reticulado - se puede determinar mediante diversos métodos conocidos en sí. La reticulación del polímero activo se determina ventajosamente por medio de hinchamiento. Los grados de reticulación apropiados se sitúan entonces en un intervalo que posibilita aún la absorción de agua en el retículo. La reticulación de capas sol-gel se determina ventajosamente por medio de espectroscopia IR. Los grados

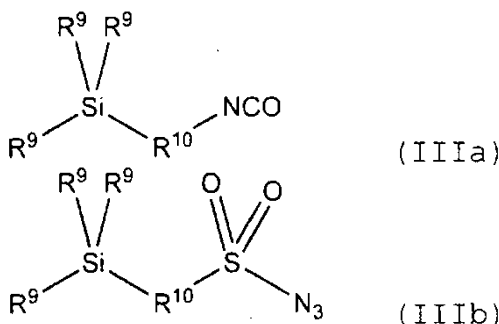
de reticulación relativos apropiados se sitúan entonces en el intervalo hasta un 80 %, preferentemente un 15 a un 80 %.

En una forma de realización ventajosa, la invención se refiere a revestimientos como se describe en el presente documento, que comprende un polímero activo y una matriz,

- 5 a. seleccionándose la matriz a partir del grupo que comprende sol-geles y capas de polímero;
- b. conteniendo el polímero activo un 1-100 en peso.% de unidades estructurales de fórmula (Ia), (Ib) y / o (Ic);
- c. estando alojado el polímero activo mediante enlace covalente en dicha matriz.

El polímero activo se puede incorporar mediante enlace covalente a dicha matriz de una manera conocida, a modo de ejemplo (c1) mediante reacción del polímero con un reactivo de copulación (ver. fig. 1) o (c2) mediante reacción directa del polímero activo con una matriz funcionalizada (ver. fig. 2). Sin pretender establecer una teoría, se parte de que el enlace covalente del polímero activo con la matriz conduce a una mejora sorprendente del perfil de propiedades del revestimiento según la invención. Esta forma de realización se explica a continuación en detalle, y se representa de modo esquemático en las figuras 1 y 2. En las figuras, (P) designa el polímero activo con las unidades estructurales de la fórmula (I), (K) el agente de copulación, (M) la matriz, (FM) la matriz funcionalizado, y (S) el sustrato.

Enlace covalente por medio de reactivo de copulación (III) (variante c1): en relación con la presente invención, el concepto "reactivo de copulación" designa aquellos compuestos que ocasionan una unión covalente del polímero activo a la matriz. En una forma de realización, el polímero activo contiene uno o varios reactivos de copulación; en especial del grupo que comprende silanos funcionalizados con isocianato (IIIa) y silanos funcionalizados con azidosulfonilo (IIIb). En principio son apropiados todos los silanos de tal naturaleza, son preferentes los silanos de la fórmula (IIIa) y/o (IIIb)



en la que

$\text{R}^{10}$  representa un resto hidrocarburo bifuncional con 1-20 átomos de carbono, preferentemente un resto arilo con 6 a 10 átomos de carbono, un resto alcanodiilo con 1 a 10 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono.

$\text{R}^9$  representa, independientemente entre sí, un grupo hidrolizable, como por ejemplo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, en especial metoxi y etoxi.

Por lo tanto, los polímeros activos unidos mediante enlace covalente contienen, además de las unidades estructurales de las fórmulas (I), otras unidades estructurales que se obtienen mediante la reacción con el reactivo de copulación, es decir, a modo de ejemplo compuestos de la fórmula (IIIa) o (IIIb). Estas unidades estructurales causan un enlace covalente de polímero activo y matriz. En el caso de compuestos de la fórmula (IIIb), se parte de que durante el endurecimiento del revestimiento (a modo de ejemplo temperaturas en el intervalo de 160 ° C), se disocia nitrógeno molecular de la molécula, formándose un nitreno. El nitreno formado puede ser integrado entonces en un enlace CH del polímero activo (reacción de inserción), y ocasiona de este modo un enlace covalente. La fracción de tales unidades estructurales adicionales asciende, a modo de ejemplo, a un 1 hasta un 99, preferentemente un 1,2 a un 80, especialmente un 1,5 a un 60, y especialmente un 1,7 a un 40% en moles. En una

forma de ejecución, las unidades estructurales de las fórmulas (I) y estas otras unidades estructurales de la fórmula (IIIa) y / o (IIIb) se complementan para dar un 100% en moles.

Los reactivos de copulación, en especial los compuestos de fórmula (IIIa) y (IIIb), son conocidos generalmente, y se pueden obtener según procedimientos conocidos. Los reactivos de copulación, en especial los compuestos de fórmula (IIIa) y (IIIb), son especialmente apropiados para el enlace con una matriz seleccionada entre el grupo de sol-geles.

Si el revestimiento según la invención comprende un reactivo de copulación, a) la proporción de polímero activo respecto a matriz se sitúa ventajosamente en el intervalo de 30:70 a 98: 2 (w / w) y / o b), dicho polímero contiene preferentemente un 10-50 en peso.% de reactivo de copulación de la fórmula (IIIa) y / o (IIIb).

Enlace covalente por medio de matriz funcionalizada (c2): el enlace covalente directo de polímeros a una matriz funcionalizada, en especial a un sol-gel funcionalizado o a una capa de polímero funcionalizada, es conocida en sí, o bien se puede llevar a cabo análogamente a procedimientos conocidos. En relación con la presente invención, el concepto "matriz funcionalizada" designa en especial aquellos compuestos que ocasionan un enlace covalente del polímero activo a la matriz. En una realización, la matriz contiene una cantidad eficaz de los grupos funcionales seleccionados del grupo que comprende isocianatos. La cantidad de tales grupos funcionales puede variar en un amplio intervalo y puede ser optimizada en una serie de experimentos respecto a los componentes dados y el perfil de acción deseado. En esta forma de ejecución son especialmente apropiados sol-geles como matriz.

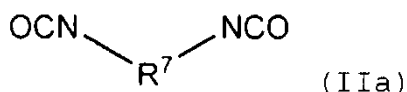
En otra forma de ejecución ventajosa, la invención se refiere a revestimientos como se describen en el presente documento, que comprenden un polímero eficaz y opcionalmente una matriz,

- a. siendo seleccionada la matriz entre el grupo que comprende de sol-geles y capas de polímero;
- b. conteniendo el polímero activo un 1-100 en peso.% de unidades estructurales de fórmula (Ia), (Ib) y/o (Ic);
- c. estando reticulado el polímero activo mediante reacción con un agente de reticulación.

En relación con la presente invención, el concepto "agente de reticulación" designa aquellos compuestos que ocasionan una reticulación bidimensional y / o tridimensional del polímero activo. Sin pretender establecer una teoría, se parte de que la reticulación del polímero activo conduce a una sorprendente mejora del perfil de propiedades del revestimiento según la invención.

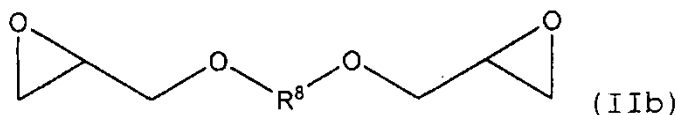
**Agente de reticulación (II):** En una forma de ejecución, el polímero activo contiene uno o varios agentes de reticulación, en especial del grupo que comprende diisocianatos y diglicidiléteres. En principio son apropiados como reticulantes todos los diisocianatos y todos los glicidiléteres; son preferentes los diisocianatos de la fórmula (IIa) y glicidiléteres de la fórmula (IIb). Tales compuestos de fórmula (II) son generalmente conocidos y se pueden preparar según métodos conocidos.

Son preferentes diisocianatos de la fórmula (IIa)



en la que  $\text{R}^7$  representa un radical hidrocarburo bifuncional con 1-20 átomos de carbono.  $\text{R}^7$  representa preferentemente un resto arilo con 6 a 10 átomos de carbono, un resto alcanodiilo con 1 a 10 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono. Como ejemplos de diisocianatos adecuados citense MDI, TDI (2,4-diisocianato de tolilo), HDI e IPDI, en especial TDI.

Son preferentes éteres de glicidilo de la fórmula (IIb)



en la que  $R^8$  representa un resto hidrocarburo bifuncional, en caso dado substituido, con 1-20 átomos de carbono y 0-4 átomos de O.  $R^8$  es preferentemente un resto arilo con 6 a 10 átomos de carbono, un resto alcanodiilo con 1 a 10 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, o

5 un resto (arilo con 6 a 10 átomos de carbono)-(alcanodiilo con 1 a 10 átomos de carbono)-(arilo con 6 a 10 átomos de carbono).  $R^8$  representa de modo especialmente preferente fenilo o bisfenilo-A.

10 Por lo tanto, los polímeros reticulados activos contienen, además de las unidades estructurales de las fórmulas (I) (es decir, (Ia), (Ib) y (Ic)), otras unidades estructurales que se derivan de la reacción con el agente reticulante, es decir, a modo de ejemplo, con compuestos de las fórmulas (IIa) y / o (IIb). Estas unidades estructurales ocasionan una reticulación del polímero activo. La proporción de tales unidades estructurales adicionales asciende, a modo de ejemplo, a un 1 hasta un 99, preferentemente un 1,2 a un 80, en especial un 1,5 a un 60, y particularmente un 1,7 a un 40 % en moles. En una forma de ejecución, las unidades estructurales de las fórmulas (I) y estas unidades estructurales adicionales derivadas de compuestos de la fórmula (II) se complementan para dar un 100 % en moles.

En tanto el revestimiento según la invención esté reticulado, la invención se refiere, en una forma de ejecución ventajosa, a revestimientos que no contienen matriz.

15 En tanto el revestimiento según la invención esté reticulado, el polímero eficaz contiene ventajosamente un 10-90 % en peso de unidades estructurales de la fórmula (I), en especial unidades estructurales de la fórmula (I), en la que está contenida una lactama, preferentemente una caprolactama.

En otra forma de realización ventajosa, la invención se refiere a revestimientos como se describen en este caso, que comprenden un polímero activo y una matriz,

20 a. siendo seleccionada la matriz entre el grupo que comprende sol-geles y capas de polímero;

b. presentando la matriz un grado de reticulación relativo, determinado por medio de espectroscopía IR, de menos de un 80 %, preferentemente de un 15 a un 80 % en peso;

c. conteniendo el polímero activo un 1 a un 100 en peso.%, preferentemente un 40 a un 100 % en peso de unidades estructurales de la fórmula (Ia), (Ib) y / o (Ic).

25 En esta forma de ejecución, la invención se refiere a aquellos revestimientos en los que la matriz está reticulada, y el polímero activo está reticulado de manera poco significativo o no está reticulado, preferentemente no está reticulado. Sin pretender establecer una teoría, se parte de que la reticulación de la matriz conduce a una mejora sorprendente del perfil de propiedades del revestimiento según la invención. Esta forma de realización se explica en detalle a continuación.

30 En una forma de realización ventajosa, la invención se refiere a aquellos revestimientos en los que la proporción de polímero activo respecto a la matriz se sitúa en el intervalo de 30:70 a 98: 2, preferentemente 55:45 a 70:30, (w / w).

En una forma de realización ventajosa, la invención se refiere a aquellos revestimientos en los que dicha matriz se selecciona entre el grupo que comprende sol-geles.

35 En una forma de realización ventajosa, la invención se refiere a tales revestimientos en la que dicha matriz es un polímero seleccionado entre el grupo que comprende poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliacrilatos.

En una forma de realización ventajosa, la invención se refiere a aquellos revestimientos en los que dicho polímero contiene un 40-60 % en peso de unidades estructurales de la fórmula (Ib), en la que está contenida una lactama, preferentemente caprolactama.

40 En una forma de realización ventajosa, la invención se refiere a aquellos revestimientos en los que dicho polímero contiene adicionalmente un 10 a un 50 % en peso de agente de reticulación de la fórmula.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a cuerpos moldeados, o bien a dispositivos que comprenden un revestimiento como se describe anteriormente como revestimiento más externo de un sustrato. A continuación se describe este aspecto de la invención.

**Substrato:** según la invención, la elección de los substratos no es crítica, de modo que se puede emplear una pluralidad de substratos de uso común para el especialista. Los substratos apropiados presentan una superficie que se puede revestir; tales superficies se pueden seleccionar entre el grupo que comprende materiales metálicos, materiales cerámicos, materiales similares al vidrio, materiales polímeros y materiales que contienen celulosa. Los materiales metálicos preferentes, en relación con la presente invención, son aleaciones de aluminio, hierro y titanio. Los materiales polímeros preferentes, en relación con la presente invención, son polímeros, policondensados, poliaductos, resinas, así como materiales compuestos (por ejemplo GFK). Materiales que contienen celulosa/lignina preferentes son papel, cartón, madera. Los propios substratos pueden estar constituidos por varias capas ("estructura tipo sandwich"), contienen ya revestimientos (por ejemplo un esmaltado, una impresión), pueden estar tratados mecánicamente (por ejemplo pulidos) y / o tratados químicamente (por ejemplo grabados al agua fuerte, activados).

**Cuerpos moldeados:** como ya se ha mencionado inicialmente, en los más diversos dispositivos existe una necesidad de dotar los mismos de propiedades anti-formación de hielo. Por lo tanto, la presente invención se refiere a tales dispositivos en el sentido más amplio. En especial se incluyen dispositivos que se emplean i) en instalaciones de generación de energía y abastecimiento de energía, ii) en medios de transporte, iii) en el sector de productos alimenticios, iv) en instalaciones de medida y regulación, v) en sistemas de transmisión de calor, vi) en transporte de petróleo y gas natural. A modo de ejemplo remítase a los siguientes dispositivos/instalaciones:

- instalaciones de generación de energía y de abastecimiento de energía; líneas de alta tensión, palas del rotor de turbinas eólicas;

- medios e instalaciones de transporte: superficies de apoyo, así como palas del rotor, fuselaje, antenas, visores de aviones; visores de automóviles; hojas de control de fuselaje, así como de mástil, y equipo náutico de barcos; superficies externas de vagones de ferrocarril; superficies de señales de tráfico;

- industria alimentaria: revestimiento de aparatos de refrigeración; envases de productos alimenticios;

- instalaciones de medida y regulación: sensores;

- sistemas de transmisión de calor: dispositivos para el transporte de agua helada; superficies de instalaciones solares; superficies de cambiadores de calor;

- transporte de petróleo y gas natural: superficies que están en contacto con gases en el transporte de petróleo y gas natural, para evitar la formación de hidratos gaseosos.

Según la invención, el revestimiento aquí descrito puede cubrir el dispositivo en su totalidad o en parte. El grado de cobertura depende, entre otras cosas, de la necesidad técnica. Por lo tanto, en el caso de palas de rotor puede ser ventajoso revestir sus cantos frontales para conseguir un efecto suficiente; en el caso de revestimiento de visores, por el contrario, es ventajoso un revestimiento completo o casi completo. Para garantizar las propiedades anti-formación de hielo, es importante que el recubrimiento descrito en el presente documento se presente como la capa más externa (superior).

La unión del recubrimiento descrito en este documento a un substrato se puede efectuar mediante enlace covalente, enlace iónico, interacción dipolar o interacción vdW. Los sol-geles se unen preferentemente a través de interacción covalente al substrato; los polímeros se adhieren a los substratos esencialmente debido a interacción dipolar o de vdW.

La invención se refiere además al empleo de los revestimientos descritos en el presente documento como revestimiento anti-formación de hielo.

La invención se refiere del mismo modo a un método para la utilización de una capa externa como se describe en este documento como revestimiento anti-formación de hielo. En un tercer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un revestimiento (o un substrato recubierto) como se describe en el presente documento. La obtención de substratos revestidos es conocida en sí, pero no se aplicó aún a los componentes específicos aquí descritos. En principio, los procedimientos de obtención se ajustan según la composición de la matriz y el polímero activo del revestimiento según la invención.

Por consiguiente, la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un substrato revestido como se

describe en el presente documento, caracterizado porque a) se pone a disposición, y en caso dado se activa un sustrato no revestido; b) se pone a disposición una composición que contiene matriz y polímero activo como se describe en este caso, y c) se reviste dicho sustrato con dicha composición, a modo de ejemplo por medio de revestimiento por inmersión o revestimiento por spray.

- 5 A continuación se explican en particular formas de ejecución ventajosas del procedimiento de obtención descrito. Además, en relación con los diferentes procedimientos de obtención se remite a los ejemplos.

**Capas Sol-Gel:** en tanto la matriz sea de tipo sol-gel, la obtención de los revestimientos según la invención comprende i) la puesta a disposición de un sol-gel y la aplicación de este sol-gel al sustrato revestido o ii) la puesta a disposición y aplicación de precursores de sol-gel sobre el sustrato no revestido, con subsiguiente hidrólisis y condensación bajo formación de un sol-gel. La obtención de un sol-gel a partir de los correspondientes precursores es conocida, o bien se puede efectuar en analogía a procedimientos conocidos, bajo empleo de precursores apropiados, que se hidrolizan y condensan. La aplicación de un sol-gel, o bien de precursores de sol-gel, es conocida en sí, y se puede efectuar en analogía a procedimientos conocidos, a modo de ejemplo por medio de revestimiento por rotación, revestimiento por inmersión, pulverizado o inundación. Los precursores empleados para este procedimiento contienen ya los grupos funcionales de la fórmula (I) descritos en el presente documento. Es preferente la obtención según i).

**Capas de polímero:** en tanto la matriz sea una capa de polímero, la obtención de los revestimientos según la invención comprende i) la puesta a disposición de un polímero que está distribuido, en caso dado, en un líquido, y la aplicación de este polímero sobre el sustrato no revestido, o ii) la aplicación de monómeros que, en caso dado, están distribuidos en un líquido, sobre el sustrato no revestido con subsiguiente polimerización, o iii) la puesta a disposición de un sustrato con una capa de polímero externa no funcionalizada pero apta para funcionalización, y reacción de esta capa de polímero con compuestos que contienen grupos funcionales de la fórmula (I). La obtención de un polímero que contiene grupos funcionales de la fórmula (I) a partir de los correspondientes monómeros es conocida, o bien se puede efectuar en analogía a procedimientos conocidos bajo empleo de monómeros apropiados, que se someten a una reacción de formación de polímeros (polimerización, policondensación, poliadición). Tales reacciones de polimerización se pueden iniciar, a modo de ejemplo, por vía catalítica, a través de radicales, por vía fotoquímica (por ejemplo con UV) o térmica. Además, se puede polimerizar monómeros que contienen los grupos funcionales de la fórmula (I) (variantes i y ii), o monómeros que no contienen grupos funcionales de la fórmula (I), y hacer reaccionar los polímeros no funcionalizados formados de este modo para dar polímeros funcionalizados en una o varias reacciones adicionales (variante iii). Además, puede ser necesario o ventajoso dotar los grupos funcionales de la fórmula (I) de grupos protectores en el transcurso del proceso de obtención. La puesta a disposición del polímero o del correspondiente monómero se puede efectuar en forma de sustancia o en forma diluida, es decir, un líquido que contiene el polímero/monómero (suspensión, emulsión, disolución). La aplicación de un polímero, o bien de monómeros, es conocida en sí, y se puede efectuar en analogía a procedimientos conocidos, a modo de ejemplo revestimiento por rotación, revestimiento por inmersión, pulverizado o inundación.

**Polímeros activos:** la obtención de polímeros activos, en tanto contengan únicamente una unidad estructural (homopolímeros) es conocida, o bien se describió ya. Los polímeros activos que contienen dos o más unidades estructurales de las fórmulas (I) (es decir, (Ia) y / o (Ib) y / o (Ic)), en caso dado de las fórmulas (II), y en caso dado de las fórmulas (III), se pueden obtener análogamente a procedimientos conocidos. De este modo, la obtención se puede efectuar, por ejemplo, mediante polimerización a través de radicales de los correspondientes monómeros bajo empleo de un iniciador de radicales apropiado a temperaturas entre 50 y 150°C. El peso molecular de los polímeros obtenidos de este modo se puede mover en el intervalo de 1000 a  $10^6$  g/mol, pero son preferentes pesos moleculares entre 1000 y 400000 g/mol. Tales polimerizaciones se pueden llevar a cabo en presencia de un diluyente/disolvente. Como disolvente son apropiados alcoholes, como mono- o dialcoholes hidrosolubles, por ejemplo propanoles, butanoles, etilenglicol, así como monoalcoholes oxetilados, como butilglicol, isobutilglicol o butildiglicol. Tras la polimerización se forman en general disoluciones claras. **Pasos de proceso adicionales:** a los procedimientos de obtención descritos en el presente documento pueden preceder, o bien seguir, pasos de purificación, elaboración y/o activación adicionales, conocidos en sí. Tales pasos adicionales dependen, entre otras cosas, de la selección de los componentes, y son comunes para el especialista. Estos pasos adicionales pueden ser de tipo mecánico (por ejemplo pulido), o de tipo químico (por ejemplo corrosión, pasivación, activación, decapado, tratamiento de plasma).

En un **cuarto aspecto**, la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de los dispositivos descritos anteriormente, caracterizado porque el procedimiento a) pone a disposición un dispositivo que contiene un sustrato

no revestido, y este dispositivo se recubre con un revestimiento como se describe en el presente documento, o el procedimiento b) pone a disposición un sustrato que contiene un revestimiento como se describe en el presente documento, y se une este sustrato revestido con el dispositivo.

Estos métodos son conocidos en sí, pero hasta la fecha no se aplicaron a revestimientos especiales. Los procedimientos a) y b) se diferencian en la aplicación del revestimiento al dispositivo.

Según el procedimiento a), el dispositivo deseado se obtiene en primer lugar, en caso dado se prepara (por ejemplo se purifica o se activa), y después se reviste. A tal efecto entran en consideración todos los procedimientos de revestimiento de uso común, en especial procedimientos como son usuales en el sector de esmaltado, impresión o laminado. Según este procedimiento se pueden obtener productos semiacabados o productos finales.

Según el procedimiento b), en primer lugar se genera un producto intermedio (el sustrato revestido), que se une con un producto previo de modo que resulta el dispositivo citado anteriormente. A tal efecto entran en consideración todos los procedimientos de unión de substancia, accionada por adherencia o positiva. Típicamente se pega una película flexible, dotada del revestimiento según la invención, sobre un sustrato correspondiente para obtener un dispositivo revestido de este modo. Alternativamente se puede revestir una pieza moldeada y fijar ésta a un sustrato no revestido mediante pegado, soldadura, remachado o similares, para obtener de este modo un dispositivo revestido.

**Vías de ejecución de la invención:** la invención se explica además mediante los siguientes ejemplos, no limitantes.

#### 1. Síntesis

Tabla 1: Productos químicos

| Nombre                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Peso molecular [g / mol]      | Pureza [%] | P. eb. [° C] |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------|--------------|
| Peróxido de hidrógeno 30 %                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | -                             | 30,0       | -            |
| Etanol p.a.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 46,07                         | 99,8       | 79           |
| NaOH (plaquetas)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 40,00                         | 99,5       | 82           |
| Polivinilpirrolidona K90 (Fluka)                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 360000                        | -          | -            |
| Ácido clorhídrico (Fluka)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 36,46                         | 37,0       | 105          |
| Tetraetilortosilicato (Aldrich)                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 203,32                        | -          | 168          |
| THF, anhidro (Fluka)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 72,11                         | 99,0       | 67           |
| Copolímero                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | $M_n = 5200$<br>$M_w = 18000$ | -          | -            |
| 6-azidosulfonylhexyltriethoxysilan o(ABCR)                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 353,51                        |            |              |
| 3-(isocianatopropiltietoxi) silano (Aldrich)                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 247,36                        | 95,0       | 283          |
| * El copolímero utilizado se compone de monómeros de la fórmula Ia (en la que R1 representa metilo, A representa 1,2-Propyldien, B representa 1,2-Etildieno, x representa 1 a 5 e y representa de 3 a 40) y monómeros de la fórmula Ib (en la que R2 y R3, incluyendo el átomo de nitrógeno y el grupo carbonilo, forman un caprolactama). |                               |            |              |

**Variante A:** en un vaso de precipitados de 50 ml se disuelven x g de polivinilpirrolidona ( $M = 360,000$ ; tab. 2) disueltos en 40 ml de etanol p.a. Con una pipeta se añaden y g de tetraetilortosilicato (tab. 2) el polímero disuelto. Con el fin de iniciar el proceso de sol-gel, la solución de reacción se agita con 0,5 ml de un ácido clorhídrico 1 mol/l. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 1 hora.

**Variante B<sup>1/2</sup>:** en un vaso de precipitados de 50 ml se disuelven x g de polivinilpirrolidona ( $M = 360,000$ ; ver tab.) en 40 ml de etanol p.a. En un vaso de precipitados de 25 ml se mezclan y g de ortosilicato de tetraetilo (véase tab.), disueltos en 10 ml de etanol p.a., con 0,5 ml de un ácido clorhídrico 1 mol/l para iniciar la hidrólisis. Tras un tiempo de reacción de 1 hora se añade el ortosilicato de tetraetilo hidrolizado previamente a la polivinilpirrolidona disuelta. La mezcla de reacción se agita durante una hora más a temperatura ambiente.

B<sup>1</sup> Los substratos se endurecen a 100 ° C durante una hora.

B<sup>2</sup> Los substratos se endurecen a 100 ° C durante la noche.

Tabla 2: Los geles según la variante A y B

|        | PVP [x g] | TEOS [y g] | Proporción [M %] |
|--------|-----------|------------|------------------|
| Gel 1  | -         | 3:00       | 100              |
| Gel 2  | 12:15     | 2,85       | 95               |
| Gel 3  | 0,75      | 2,25       | 75               |
| Gel 4  | 1,5       | 1:50       | 50               |
| Gel 5  | 2,25      | 0,75       | 75               |
| Gel 6  | 2,85      | 12:15      | 95               |
| Gel 7  | 0,90      | 2,10       | 30:70            |
| Gel 8  | 1,20      | 1,80       | 40:60            |
| Gel 9  | 1,35      | 1,65       | 45: 55           |
| Gel 10 | 2,90      | 0,10       | 97 : 3           |
| Gel 11 | 2,95      | 0,05       | 98 : 2           |

**Variante C:** en un vaso de precipitados de 50 ml se disuelven 7,50 g de copolímero disueltos en 40 ml de etanol p.a. Con una pipeta se añaden 1,25 g de ortosilicato de tetraetilo al polímero disuelto. Para iniciar el proceso sol-gel se mezcla la disolución de reacción con 0,5 ml de un ácido clorhídrico 1 mol/l, y después se agita durante 1 h a temperatura ambiente.

**Variante D:** en un vaso de precipitados de 50 ml se disuelven 30 g de copolímero en 40 ml de THF anhidro y se hace reaccionar durante la noche con 3 g de (3-isocianatopropil) trietoxisilano. A continuación se añaden 7 g de ortosilicato de tetraetilo en 20 ml de etanol a 20 g de copolímero transformado. Para iniciar el proceso sol-gel se mezcla la disolución de reacción con 0,5 ml de un ácido clorhídrico 1 mol/l. La mezcla de reacción se agita 1 h a temperatura ambiente. En esta variante, el polímero activo se une a la matriz de tipo sol-gel mediante enlace covalente, y forma un revestimiento especialmente estable, véase nº 4.

**Variante E:** se disuelven 2,8 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y 0,2 g de 6-Azidosulfonilhexil-trietoxisilano disueltos en 10 ml de etanol absoluto. Se añaden 0,7 ml de ácido clorhídrico 1 molar y la disolución se agita durante 2 h a temperatura ambiente. Después se añade una disolución de 2 g de polivinilpirrolidona (PVP) en 20 ml de etanol abs., y se agita aproximadamente 22 h a temperatura ambiente. Con esta disolución se revisten portaobjetos de vidrio por inmersión. Después de 0,5 h de secado al aire se endurecen los portaobjetos revestidos durante 5 horas a 160°C.

## 2. Análisis

### 2.1 Ensayo anti-formación de hielo

Para el ensayo del efecto anti-formación de hielo se almacena el sustrato revestido durante 120 a -20°C. A intervalos de tiempo definidos se alimenta aire húmedo caliente al sustrato revestido. En el presente caso se almacenaron los substratos revestidos en un refrigerador; se alimentó aire húmedo caliente mediante la apertura de la puerta. A continuación se investiga el revestimiento del sustrato respecto a su eficacia anti-formación de hielo. Adicionalmente se llevan a cabo los ensayos con un sustrato no revestido. Su congelación se puede emplear como referencia negativa.

Tabla 3: substratos revestidos conforme a las variantes A-C

|                        | Obtención según variante | Substrato*       | Sistema de decapado H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NaOH | Pretratamiento en plasma O <sub>2</sub> | Revestimiento por inmersión | Aplicación con pincel | Resultado |
|------------------------|--------------------------|------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------|
| 5                      | Referencia A             | vidrio<br>vidrio | x                                                       |                                         | x                           |                       | XX<br>-   |
|                        | Referencia B             | vidrio<br>vidrio | x                                                       |                                         | x                           |                       | x<br>-    |
|                        | Referencia C             | vidrio<br>vidrio | x                                                       |                                         | x                           |                       | XX<br>-   |
| 10                     | Referencia D             | vidrio<br>vidrio | x                                                       |                                         | x                           |                       | XX<br>-   |
|                        | Referencia E             | vidrio<br>vidrio |                                                         |                                         | x                           |                       | XX<br>-   |
|                        | Referencia A             | acero<br>acero   |                                                         |                                         | x                           |                       | XX<br>-   |
| 15                     | Referencia A             | PVC<br>PVC       |                                                         | x                                       | x                           |                       | XX<br>-   |
|                        | Referencia A             | POM<br>POM       |                                                         | x                                       | x                           |                       | XX<br>--  |
|                        | Referencia A             | PE<br>PE         |                                                         | x                                       | x                           |                       | XX<br>-   |
| 20                     | Referencia A             | PA<br>PA         |                                                         | x                                       | x                           |                       | XX<br>-   |
|                        | Referencia A             | PP<br>PP         |                                                         | x                                       | x                           |                       | XX<br>-   |
|                        | Referencia A             | ABS<br>ABS       |                                                         | x                                       | x                           |                       | XX<br>-   |
| 25                     | Referencia A             | PS<br>PS         |                                                         | x                                       |                             | x                     | XX<br>-   |
|                        | Referencia A             | bK<br>bK         |                                                         |                                         |                             | x                     | XX<br>-   |
| *: bK = cartón impreso |                          |                  |                                                         |                                         |                             |                       |           |

25 Todas las muestras que están caracterizadas con "xx" muestran un marcado efecto anti-formación de hielo (véase tabla 3) tras el desarrollo de ensayo citado anteriormente, en comparación con las referencias no revestidas. También después de 3 días de almacenaje a -20°C, las muestras revestidas están exentas de hielo en contrapartida a las muestras en blanco.

## 2.2 Grosor de capa

30 Después de cada aplicación de capa, la capa anterior se seca durante 2 minutos. El espesor de capa se mide por medio de tornillo micrométrico (0-0,25 mm). La exactitud de medida indicada por el fabricante se sitúa en 0,001 mm. Se llevan a cabo en cada caso 3 medidas de la parte no revestida y tres de la parte revestida, y a continuación se determina el valor medio. En este caso, los puntos de medida son adyacentes para poder considerar un grosor desigual del portaobjeto. El grosor de capa se puede extraer de la siguiente tabla.

Tabla 4: grosor de capa de gel 5

| Número de capas | Portaobjetos [ $\mu\text{m}$ ] | Revestimiento + portaobjetos [ $\mu\text{m}$ ] | Espesor de revestimiento [ $\mu\text{m}$ ] |
|-----------------|--------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1               | 970                            | 973                                            | 3                                          |
| 3               | 970                            | 999                                            | 29                                         |
| 5               | 971                            | 1012                                           | 91                                         |

- 5 Los revestimientos según la variante E presentan un grosor de capa de  $6,4 \pm 1,3$  micrómetros.

### 2.3 Eficacia

Las muestras se almacenaron a  $-20^\circ\text{C}$ . En los intervalos de tiempo indicados se controla la eficacia de los revestimientos.

- 10 La eficacia se puede extraer de la siguiente tabla, en este caso "O" significa – exento de hielo y "K" significa – cristales aislados. Las capas muestran eficacia ya a partir de un grosor de capa de  $3\mu\text{m}$ .

Tabla 5: Gel de formación de hielo 5

| Gel 5 Número de capas | Tiempo de almacenaje a $-20^\circ\text{C}$ |        |         |
|-----------------------|--------------------------------------------|--------|---------|
|                       | 5 min.                                     | 20 min | 120 min |
| 1                     | O                                          | O      | K       |
| 3                     | O                                          | O      | O       |
|                       | 5 min.                                     | 20 min | 120 min |
| 5                     | O                                          | O      | O       |

15

### 2.4 Investigaciones IR

- 20 Por medio de espectroscopia IR es posible determinar la proporción de unidades de Si-O-Si enlazadas a unidades Si-O- libres. Se adopta la siguiente asignación de bandas IR en geles según la variante A:

#### 2.4.1 Material estructural de silicato:

798 Estructura cíclica de tetraedro de  $\text{SiO}_4$

950 Si-O-

1094 Si-O-Si oscilación de estiramiento

- 25 1635 HOH H<sub>2</sub>O oscilación de deformación

3430 Si-OH oscilación de estiramiento de hidrógeno de silanol superficial y estructuras de vibración de Si-O-Si

#### 2.4.2 Polivinilpirrolidona:

1270 C-N oscilación de valencia

1420 C-H oscilación de deformación adyacente a C = O

- 30 1650 C = O

2900 C-H saturado

3400 O-H agua

A partir de la relación de bandas de IR entre sí se concluye sobre un grado de reticulación relativo, véase tabla 6.

**Tabla 6**

| <b>Variante A</b>              | Reticulación [%] |
|--------------------------------|------------------|
| 0: 100 Gel 1                   | 100              |
| 05:95 Gel 2                    | 92               |
| 25:75 Gel 3                    | 79               |
| 50:50 Gel 4                    | 78               |
| 75:25 Gel 5                    | 77               |
| 95:05 Gel 6                    | 65               |
| <b>Variante B <sup>1</sup></b> |                  |
| 0: 100 Gel 1                   | 100              |
| 05:95 Gel 2                    | 91               |
| 25:75 Gel 3                    | 73               |
| 50:50 Gel 4                    | 67               |
| 75:25 Gel 5                    | 49               |
| 95:05 Gel 6                    | 46               |
| <b>Variante B <sup>2</sup></b> |                  |
| 0: 100 Gel 1                   | 100              |
| 05:95 Gel 2                    | 85               |
| 25:75 Gel 3                    | 83               |
| 50:50 Gel 4                    | 51               |
| 75:25 Gel 5                    | 28               |
| 95:05 Gel 6                    | 16               |

Las bandas a  $1094\text{ cm}^{-1}$  y a  $950\text{ cm}^{-1}$  se pueden asignar a unidades Si-O-Si enlazadas, o bien unidades Si-O libres. A partir de la relación de estas dos bandas entre sí se puede dar una información sobre el estado de reticulación relativo de la sustancia estructural de silicato. Al gel de sílice puro se asigna una densidad de Si de 100 a la proporción de Si-O-Si respecto a Si-O. Para los demás geles con contenido en PVP creciente se puede determinar una reticulación descendente en comparación con TEOS puro.

## 2.5 Efecto anti-formación de hielo

Se registra un efecto anti-formación de hielo en el caso de una reticulación relativa de un 15-80 % del valor de partida. Las reticulaciones menores que un 15% no se pueden determinar experimentalmente bajo las condiciones dadas. También se pueden presentar reticulaciones más reducidas con una eficacia, que no se puede registrar, no obstante, con este método de medida. En el caso de una reticulación más intensa no se produce ningún efecto. De la tabla 7 se pueden extraer datos detallados.

Tabla 7 acción anti-formación de hielo

| Variante              | Efecto anti-hielo | Propiedades  |
|-----------------------|-------------------|--------------|
| 0: 100 Gel 1          | -                 | Lechoso      |
| 05:95 Gel 2           | -                 | Lechoso      |
| 25:75 Gel 3           | -                 | Transparente |
| 30:70 Gel 7           | +                 | Transparente |
| 50:50 Gel 4           | +                 | Transparente |
| 75:25 Gel 5           | +                 | Transparente |
| 95:05 Gel 6           | +                 | Transparente |
| <b>Variante B 1.2</b> |                   |              |
| 0: 100 Gel 1          | -                 | Lechoso      |
| 05:95 Gel 2           | -                 | Lechoso      |
| 25:75 Gel 3           | -                 | Transparente |
| 50:50 Gel 4           | +                 | Transparente |
| 75:25 Gel 5           | +                 | Transparente |
| 95:05 Gel 6           | +                 | Transparente |

### 3. Variación de monómeros en el polímero activo

Se emplearon copolímeros cuya fracción de caprolactama se ha elevado. A través del grupo OH libre, el copolímero se une a la matriz de sol-gel mediante enlace covalente. En este caso se hace reaccionar con (3-isocianatopropil)triethoxisilano y a continuación se enlaza con TEOS.

Tabla 8: dependencia de la absorción de agua de la fracción de caprolactama en [mol]

| Copolímero**                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Cantidad de agua absorbida [mg] |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| MA 350 / NVC: 1/2 molar                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0,3                             |
| MA 350 / NVC: 1/2,5 molar                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 1,3                             |
| MA 350 / NVC: 1/3 molar                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1,9                             |
| MA 350 / NVC: 1/4 molar                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 2,1                             |
| ** El copolímero empleado está constituido por MA350 (monómeros de la fórmula Ia (en la que R1 es metilo, A es 1,2-propildieno, B es 1,2-etildieno, x es 1 a 5 y es de 3 a 40) y por NVC (monómeros de fórmula Ib (en la que R2 y R3, incluyendo el átomo de nitrógeno y el grupo carbonilo, forman una caprolactama). |                                 |

Se muestra que la capacidad de absorción de agua aumenta con la fracción de unidades caprolactama, y por consiguiente se consigue un efecto anti-formación de hielo mejorado.

### Contenido en isocianato - contenido residual

El grupo isocianato se mezcla con un exceso de dibutilamina, disuelta en xileno. Las aminas alifáticas secundarias reaccionan rápidamente y de manera cuantitativa con isocianatos para dar ureas trisubstituidas. La amina excedente se retira a continuación con ácido clorhídrico. El punto de equivalencia de la titración está caracterizado por un punto de viraje de la curva de titración.

Cálculo de resultados:

$$w_{(NCO)} = \frac{(a - b) \cdot t \cdot c \cdot M}{EW \cdot 10}$$

$w_{(NCO)}$  = contenido en NCO en%

a = consumo de la disolución patrón de HCl en el valor activo en ml

b = consumo de disolución patrón de HCl a la muestra en ml

5 t = título de la disolución patrón de HCl

c = concentración de sustancia de la disolución patrón, en este caso c = 0,5 mol/l M = peso molecular NCO = 42 g/mol

EW = pesada de la muestra en g

10 El contenido residual en isocianato de las muestras se sitúa entre un 0 y un 1,8 % de la cantidad empleada, por lo tanto se puede partir de una reacción completa. El copolímero se enlazó a (3-isocianatopropil)triethoxisilano, y a continuación se unió a la matriz de sol-gel mediante enlace covalente a través del grupo terminal.

#### 4. Ensayo de resistencia al agua

Se mantuvieron durante 10-15 min bajo agua corriente, y a continuación se colocaron en un baño de agua corriente durante 2 h, placas revestidas según la variante A-D. El ensayo se da por aprobado si a continuación se puede observar aún una acción anti-formación de hielo.

Tabla 2: resistencia al agua de los revestimientos

| Denominación de muestra | Ensayo aprobado | Ensayo no aprobado |
|-------------------------|-----------------|--------------------|
| Variante A              |                 | x                  |
| Variante B              |                 | x                  |
| Variante C              |                 | x                  |
| Variante D              | x               |                    |

20 Los revestimientos descritos según la variante D, en los que el polímero activo se une mediante enlace covalente, aprueban el ensayo de resistencia al agua. Los revestimientos según las variantes A – C, cuyo polímero activo está insertado, se disuelven durante el ensayo. Esto muestra que las variantes A – C muestran también propiedades anti-formación de hielo, pero no presentan una resistencia al agua tan marcada como la variante D.

Los revestimientos según la variante E no son solubles bajo agua corriente ni en el vaso de precipitados lleno de agua.

#### 5. Variación del grosor de capa

30 Se investigó la influencia del grosor de capa de los revestimientos según la invención sobre la propiedad anti-formación de hielo. Se realizaron diferentes grosores de capa mediante revestimiento múltiple. Los ensayos de absorción de agua se llevaron a cabo durante 3 días en la cámara climatizada a 10°C y bajo una humedad del aire de un 80 %. La cantidad de agua se determinó a través del aumento de peso después de 3 días. Además se puede determinar la capacidad de absorción de agua del revestimiento.

35

Tabla 10: dependencia de absorción de agua del grosor de capa para la variante A

| Grosor de capa [ $\mu\text{m}$ ] | Cantidad de agua absorbida [mg] |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 10                               | 0,2                             |
| 15                               | 1,6                             |
| 35                               | 2,2                             |

5

Tabla 11: dependencia de la absorción de agua del grosor de capa para la variante D

| Espesor [ $\mu\text{m}$ ] | Cantidad de agua absorbida [mg] |
|---------------------------|---------------------------------|
| 8                         | 0,5                             |
| 12                        | 4,4                             |
| 18                        | 5,6                             |

- 10 La cantidad de agua absorbida depende en gran medida del grosor de capa del revestimiento (véase las tablas 10 y 11). La absorción de agua no se puede aumentar ilimitadamente mediante el aumento del grosor de capa. El valor para la cantidad de agua absorbida se aproxima a un valor límite. Por consiguiente, respecto al material de revestimiento, se puede conseguir un efecto anti-formación de hielo máximo mediante selección de un grosor de capa apropiado. En comparación con revestimientos conocidos, los revestimientos según la invención descritos en
- 15 este caso muestran un efecto anti-formación de hielo significativo ya con grosores de capa muy reducidos.

REIVINDICACIONES

1.- Revestimiento que comprende una matriz y, alojado en la misma, un polímero activo, caracterizado porque

a. el polímero activo está unido a la matriz mediante enlace covalente; y

b. el polímero activo

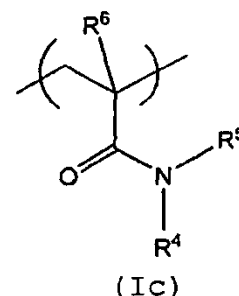
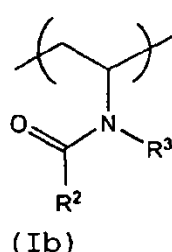
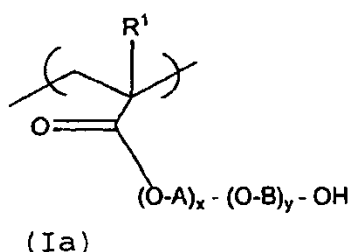
5 i. está constituido por unidades estructurales de la fórmula (Ia); o

ii. contiene unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (Ib); o

iii. contiene unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (Ic); o

iv. contiene unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (Ib) y (Ic).

10



15 donde

R<sup>1</sup> representa hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

A representa un grupo alquileo con 2 a 4 átomos de carbono,

B representa un grupo alquileo con 2 a 4 átomos de carbono, con la condición de que A sea diferente a B, x, y, independientemente entre sí, representan un número entero de 1 a 100,

20 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, independientemente entre sí, representan hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> forman conjuntamente, bajo inclusión de un átomo de nitrógeno y el grupo carbonilo, un anillo de 5, 6 o 7 átomos de anillo (es decir, una lactama),

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, independientemente entre sí, representan hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o cicloalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> forman conjuntamente, bajo inclusión del átomo de nitrógeno, un anillo con

25 5, 6 o 7 átomos de anillo, R<sup>6</sup> representa hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; y

porque, en caso dado, están contenidos reticulante y/o reactivo de copulado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde

a. la matriz es seleccionada a partir del grupo que comprende sol-geles y capas de polímero;

b. el polímero activo

30 i. está constituido por unidades estructurales de la fórmula (Ia); o

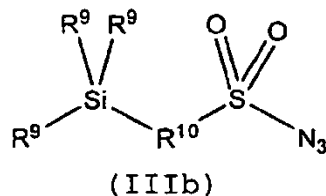
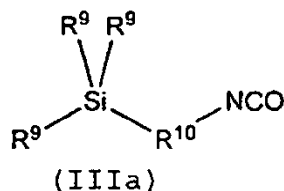
ii. contiene unidades estructurales de las a); o

iii. contiene unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (Ic); o

iv. contiene unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (Ib) y (Ic), y un 1 a un 100 % en peso de unidades

estructurales de las fórmulas (Ia), (Ib) y/o (Ic);

c. el polímero activo está alojado en dicha matriz mediante enlace covalente a través de la reacción con un reactivo de copulación de la fórmula (IIIa) o (IIIb)



5 donde

$\text{R}^{10}$  representa un resto hidrocarburo bifuncional con 1 a 20 átomos de carbono,

$\text{R}^9$  representa, independientemente entre sí, un grupo hidrolizable.

3.- Revestimiento según la reivindicación 2, situándose la proporción de polímero activo respecto a matriz en el intervalo de 30 : 70 a 98 : 2 (w/w).

10 4.- Revestimiento según la reivindicación 2, conteniendo dicho polímero un 40-60 % en peso de unidades estructurales de la fórmula (I).

5.- Revestimiento según la reivindicación 2, conteniendo dicho polímero un 40-60 % en peso de unidades estructurales de la fórmula (I), y formando dichas unidades estructurales una lactama, preferentemente una caprolactama.

15 6.- Revestimiento según la reivindicación 2, conteniendo dicho polímero un 10-50 % en peso de reactivo de copulación de la fórmula (IIIa) o (IIIb).

7.- Revestimiento según la reivindicación 2, conteniendo dicho polímero un 10-50 % en peso de reactivo de copulación de la fórmula (IIIa) o (IIIb), y representando  $\text{R}^9$  alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono y  $\text{R}^{10}$  alcanodiilo con 1 a 10 átomos de carbono.

20 8.- Revestimiento según la reivindicación 2, siendo seleccionada dicha matriz a partir del grupo que comprende sol-ges.

9.- Revestimiento según la reivindicación 1, estando constituido el polímero activo por unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (Ib), preferentemente en proporción molar 1 : 2 a 1 : 6.

25 10.- Cuerpo moldeado que comprende un sustrato y un revestimiento según una de las reivindicaciones 1-9 como capa externa.

11.- Cuerpo moldeado según la reivindicación 10, estando constituida la superficie de sustrato por un material que es seleccionado a partir del grupo que comprende.

a. materiales metálicos,

b. materiales cerámicos,

30 c. materiales vítreos,

d. materiales polímeros.

e. materiales de tipo celulosa.

12.- Dispositivo que contiene un cuerpo moldeado según la reivindicación 10 u 11, seleccionado a partir del grupo que comprende

- a. palas de rotores de instalaciones eólicas, conductos de alta tensión;
  - b. superficies de apoyo, palas del rotor, fuselaje, antenas, visores de aviones; visores de vehículos; fuselaje, mástil, hojas de control, equipo náutico de barcos; superficies externas de vagones de ferrocarril; superficies de señales de tráfico;
- 5
- c. revestimiento de aparatos refrigeradores;
  - d. envases de productos alimenticios;
  - e. sensores;
  - f. dispositivos para el transporte de agua helada; superficies de plantas solares; superficies de intercambiadores de calor; o
- 10
- g. superficies que tienen contacto con gases en el transporte de petróleo y gas natural.
- 13.- Empleo de un polímero activo como se define en la reivindicación 2 para la generación de un revestimiento con propiedades anti-formación de hielo.
- 14.- Empleo de un revestimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 a 9 para la puesta a disposición de un cuerpo moldeado o un dispositivo con propiedades anti-formación de hielo.
- 15
- 15.- Procedimiento para la obtención de un revestimiento según una de las reivindicaciones 1 – 9, que comprende los pasos
- a. puesta a disposición de un sustrato, en caso dado activado;
  - b. puesta a disposición de una composición que contiene matriz y polímero activo según la reivindicación 1-9;
  - c. revestimiento del sustrato con dicha composición, preferentemente por medio de revestimiento por inmersión o
- 20
- revestimiento por spray.

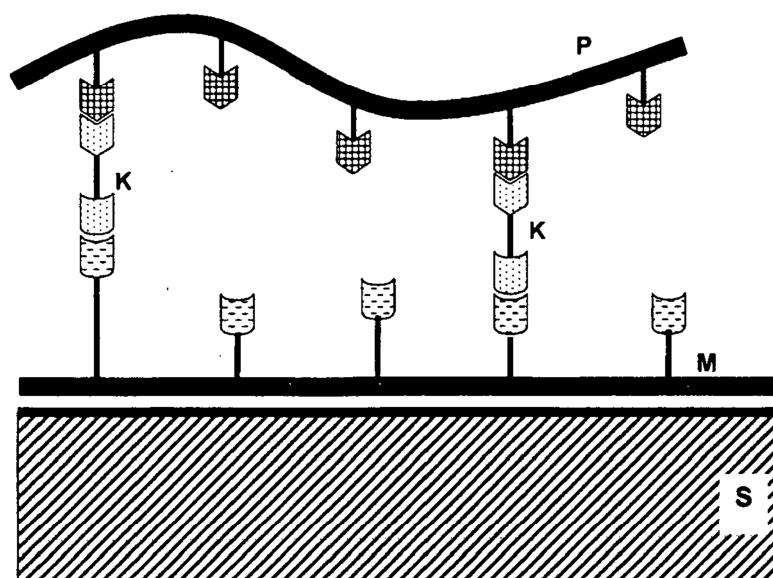


Fig. 1

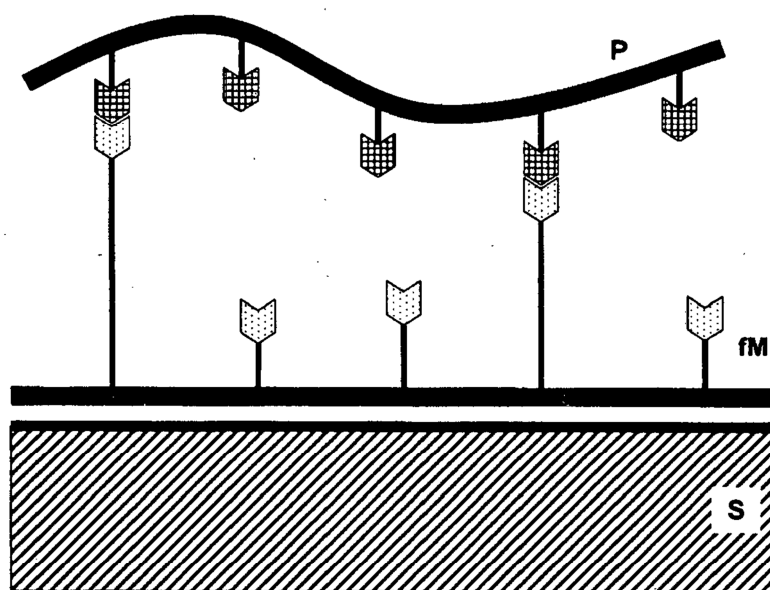


Fig. 2