

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 128**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 183/12 (2006.01)

C09D 7/48 (2008.01)

C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2019 PCT/EP2019/064431**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2019 WO19233985**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2019 E 19728065 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024 EP 3802709**

54 Título: **Método para establecer un sistema de recubrimiento antiincrustante**

30 Prioridad:

04.06.2018 EP 18175757

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2024

73 Titular/es:

**HEMPEL A/S (100.0%)
Lundtoftegårdsvej 91
2800 Kongens Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**SØRENSEN, KIM FLUGT;
BLOM, ANDERS;
NOGUER, ALBERT CAMÓS y
OLSEN, STEFAN MØLLER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 988 128 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

Método para establecer un sistema de recubrimiento antiincrustante

5 Campo técnico

Un método para establecer un sistema de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de un sustrato, además de proporcionar también un sistema de recubrimiento antiincrustante.

10 Antecedentes

Las estructuras acuáticas, en particular las estructuras marinas sumergidas que entran en contacto con el agua, especialmente agua de mar, tienen tendencia a sufrir incrustaciones de organismos marinos. Los sistemas antiincrustantes y pinturas antiincrustantes son muy utilizados para tales estructuras, p. ej., barcos, boyas, estructuras de embarcaciones, etc. con el fin de suprimir el asentamiento de dichos organismos marinos o fomentar su desprendimiento.

Los sistemas de recubrimiento antiincrustante para estructuras de acero suelen incluir tres capas principales, concretamente, una capa anticorrosiva aplicada al sustrato de acero, una capa antiincrustante y una capa intermedia, a menudo denominada "capa de enlace", para establecer una unión fuerte entre la capa anticorrosiva, a menudo incompatible, y la capa antiincrustante.

Los recubrimientos antiincrustantes a base de silicona y los sistemas de recubrimiento para aplicaciones marinas suelen considerarse sistemas bastante estables frente a diversos tipos de degradación. Por consiguiente, por ejemplo, no se necesitan fotoestabilizadores para recubrimientos antiincrustantes a base de polisiloxano debido a la inherente estabilidad UV de las moléculas de polímero de polisiloxano/silicona.

Ejemplos de estos tipos modernos de recubrimientos antiincrustantes son los descritos en los documentos WO 2011/076856, WO 2013/000479, WO 2014/117786 y WO 2016/004961. Otros documentos en este campo incluyen WO2016/088630, US2003232910, JP2010280852, WO2013000478 y WO9800017

Los presentes inventores han identificado ahora que la combinación de aminas impedidas, especialmente los derivados de piperidina (tales como los conocidos como fotoestabilizadores de amina impedida) y los componentes de poli(oxialquileno) dentro de los recubrimientos antiincrustantes marinos a base de polisiloxano mejoran significativamente el rendimiento antiincrustante de dichos recubrimientos. Sorprendentemente, este efecto es evidente incluso cuando los recubrimientos están sumergidos en agua de mar y, por lo tanto, ocultos a la luz solar.

Sumario

40 La materia objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-15 como se adjuntan.

Se proporciona así un método para establecer un sistema de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de un sustrato, que comprende las etapas secuenciales de;

- 45 a. aplicar opcionalmente una o más capas de una composición de imprimación sobre la superficie de dicho sustrato y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de este modo un sustrato imprimado;
- b. aplicar una o más capas de composición de la capa de enlace que contiene silicona en forma líquida, sobre la superficie de dicho sustrato imprimado o dicho sustrato, y permitir que dicha(s) capa(s) se curen, formando de esta manera una capa de enlace curada;
- 50 c. aplicar una o más capas de una composición de recubrimiento antiincrustante sobre dicha capa de enlace curada, en donde dicha composición de recubrimiento antiincrustante comprende una matriz aglutinante a base de polisiloxano curable por condensación que constituye al menos el 40 % en peso seco de dicha composición de recubrimiento, en donde más del 65 % en peso de dicha matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano, y permitir que dicha composición de recubrimiento antiincrustante se cure;

55 en donde dicha composición de la capa de enlace y/o dicha composición de recubrimiento antiincrustante comprende componentes que tienen cadenas de poli(oxialquileno),
 y en donde dicha composición de la capa de enlace y/o dicha composición de recubrimiento antiincrustante comprende además una o más aminas estéricamente impedidas,
 60 en donde las aminas estéricamente impedidas son restos de amina impedida de la fórmula general I descrita más adelante.

También se proporciona un sistema de recubrimiento antiincrustante obtenido mediante este método. También se proporciona un sistema de recubrimiento antiincrustante que comprende:

- 65 a. un sustrato,

- b. opcionalmente una o más capas de imprimación,
- c. al menos una capa de enlace que contiene silicona
- d. una capa antiincrustante que comprende una matriz aglutinante a base de polisiloxano curada por condensación que constituye al menos el 40 % en peso seco de dicha capa, en donde más del 65 % en peso de dicha matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano, comprendiendo dicha capa componentes que tienen cadenas de poli(oxialquileno),

en donde dicha capa de enlace y/o dicha capa antiincrustante comprende además una o más aminas estéricamente impedidas, en donde las aminas estéricamente impedidas son restos de amina impedida de la fórmula general I descrita más adelante.

Se exponen detalles adicionales de la invención en las reivindicaciones dependientes y en la siguiente descripción.

Divulgación detallada

En un primer aspecto, se proporciona un método para establecer un sistema de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de un sustrato.

El término "sustrato" se refiere a un material sólido sobre el cual se puede aplicar una composición de recubrimiento. El sustrato generalmente comprende un metal como el acero, hierro, aluminio, o fibra de vidrio. En las realizaciones más interesantes, el sustrato es un sustrato metálico, en particular un sustrato de acero. En una realización alternativa, el sustrato es un sustrato de fibra de vidrio.

El término "superficie" se utiliza en su sentido normal y se refiere al límite exterior de un objeto sobre el cual se aplica el sistema de recubrimiento antiincrustante de la invención. Así pues, la superficie del sustrato puede ser la superficie "nativa" (p. ej., la superficie de acero). Sin embargo, el sustrato normalmente está recubierto, por ejemplo, con un recubrimiento anticorrosivo, de manera que la superficie del sustrato esté constituida por dicho recubrimiento. Como alternativa, el sustrato puede llevar una capa de pintura, p. ej., una capa antiincrustante desgastada o similar. Cuando está presente, la capa anticorrosiva se aplica normalmente con un espesor total de película seca de 100-600 µm, tal como 150-450 µm, p. ej., 200-400 µm.

Ejemplos particulares de superficies adecuadas para el recubrimiento de acuerdo con la invención son superficies de embarcaciones (incluyendo, entre otras, barcos, yates, lanchas a motor, lanchas motoras, transatlánticos, remolcadores, buques cisterna, buques portacontenedores y otros buques de carga, submarinos y buques de guerra de todo tipo), tuberías, maquinaria de tierra y de alta mar, construcciones y objetos de todo tipo tales como muelles, pilotes, subestructuras de puentes, instalaciones y estructuras hidráulicas, estructuras de pozos petroleros submarinos, redes y otras instalaciones de cultivo acuático y boyas, etc.

Recubrimiento de imprimación

En una primera etapa opcional, el método comprende aplicar una o más capas de una composición de imprimación sobre la superficie de dicho sustrato y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de este modo un sustrato imprimado. El sustrato imprimado constituye así un sustrato recubierto con una capa de imprimación curada.

La composición de imprimación es normalmente una composición de imprimación a base de epoxi. Los recubrimientos a base de epoxi adecuados son los comercializados tales como Hempel Light Primer 45557, Hempadur 17634 y Hempadur 15570.

La expresión "composición a base de epoxi" debe interpretarse como la combinación de una o más resinas epoxi, uno o más agentes de curado, cualquier diluyente epoxi reactivo y cualquier modificador acrílico reactivo.

La "composición a base de epoxi" comprende una o más resinas epoxi seleccionadas de resinas epoxi aromáticas o no aromáticas (p. ej., resinas epoxi hidrogenadas), que contienen más de un grupo epoxi por molécula, que se coloca internamente, terminalmente, o en una estructura cíclica, junto con uno o más agentes de curado adecuados para actuar como agentes de reticulación. Se pueden incluir combinaciones con diluyentes reactivos de las clases éteres glicidílicos monofuncionales o ésteres de compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos para reducir la viscosidad y mejorar la aplicación y las propiedades físicas.

Se cree que las composiciones adecuadas a base de epoxi incluyen resinas epoxi y epoxi modificadas seleccionadas de bisfenol A, bisfenol F, epoxis Novolac, epoxis no aromáticas, epoxis cicloalifáticas, polisulfuros epoxidados, ésteres de glicidilo y acrílicos con funcionalidad epoxi o cualquier combinación de las mismas.

La composición de imprimación a base de epoxi también comprende uno o más agentes de curado seleccionados de compuestos o polímeros que comprenden al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a nitrógeno.

Se cree que los agentes de curado adecuados incluyen aminas o polímeros amino funcionales seleccionados de

5 aminas alifáticas y poliaminas (p. ej., aminas cicloalifáticas y poliaminas), poliamidoaminas, aminas de polioxiálquileño (p. ej., diaminas de polioxiálquileño), polialcoxiéteres aminados (p. ej., los que se venden comercialmente como "Jeffamines"), alquileño aminas (p. ej., alquileñdiaminas), aralquileñaminas, aminas aromáticas, bases de Mannich (p. ej., las que se venden comercialmente como "fenalcaminas"), silanos aminofuncionales, incluidos aductos epoxídicos y derivados de los mismos. La persona experta sabría, que los aductos de epoxi son productos de reacción de una cantidad subestequiométrica de un epoxi con una o más aminas que comprenden hidrógenos activos unidos a átomos de nitrógeno como se describe en Kurt Weigel "EPOXIDHARZLACKE", 1965, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H, Stuttgart, págs. 203-210.

10 La composición de imprimación normalmente se aplica y se cura hasta un espesor de película seca de 20 a 900 µm, tal como 20-750 µm, p. ej., 50-600 µm.

15 El término "aplicar" se utiliza, con respecto a cualquier capa/composición, en su significado normal dentro de la industria de la pintura. Por lo tanto, la "aplicación" se realiza mediante cualquier medio convencional, p. ej., con pincel, con rodillo, por pulverización, por inmersión, etc. La forma comercialmente más interesante de "aplicar" la composición de recubrimiento es mediante pulverización. La pulverización se efectúa mediante equipos de pulverización convencionales conocidos por el experto en la materia.

20 *Recubrimiento de enlace*

En una segunda etapa, el método comprende aplicar una o más capas de composición de la capa de enlace que contiene silicona en forma líquida, sobre la superficie de dicho sustrato imprimado o dicho sustrato, y permitir que dicha(s) capa(s) se curen, formando de esta manera una capa de enlace curada.

25 Generalmente, se pueden encontrar composiciones de capa de enlace adecuadas en las publicaciones de patente WO2014/166492, WO2010/018164 y WO2005/033219.

30 Las composiciones de capa de enlace contienen silicona. Por consiguiente, la composición de la capa de enlace comprende adecuadamente uno o más polisiloxanos reticulables, preferentemente seleccionados de polisiloxanos hidroxifuncionales, polisiloxanos alcoxi C₁-C₄ funcionales, polisiloxanos amino-funcionales y polisiloxanos epoxi-funcionales.

35 Convenientemente, la composición de la capa de enlace comprende 3-90 %, preferentemente 10-80 %, más preferentemente 20-60 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace. Aún más preferentemente, la composición de la capa de enlace comprende 3-15 % o más del 40 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace.

40 La composición de la capa de enlace puede comprender además uno o más silanos hidrolizables que tienen dos o más grupos hidrolizables. Dicha composición de la capa de enlace comprende adecuadamente hasta un 30 % de dichos uno o más silanos hidrolizables que tienen dos o más grupos hidrolizables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace.

45 La composición de la capa de enlace puede comprender uno o más polímeros con funciones epoxi o isocianato. De esta forma, se puede lograr una buena compatibilidad con una capa de imprimación epoxi subyacente. Los polímeros con funciones epoxi en la composición de la capa de enlace son adecuadamente reticulables con los polisiloxanos reticulables. Cualquiera de las resinas epoxi descritas anteriormente para la composición de imprimación también puede ser adecuada como polímero(s) con función epoxi en la composición de la capa de enlace.

50 La composición de la capa de enlace puede comprender además un catalizador de condensación para acelerar la reticulación. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen sales organometálicas y metálicas de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, 2-etilhexoato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño, dioctoato de dioctilestaño, 2-etilhexoato de dioctilestaño, neodecanoato de dioctilestaño, naftenato de estaño, butirato de estaño, oleato de estaño, caprilato de estaño, 2-etilhexoato de hierro, 2-etiloctoato de plomo, 2-etilhexoato de cobalto, 2-etilhexoato de manganeso, 2-etilhexoato de zinc, naftenato de zinc, estearato de zinc, naftenato de cobalto y naftenato de titanio; catalizadores que contienen aminas terciarias tales como derivados de guanidina, tales como 1,2-diciclohexil-3-(1-piperidil)guanidina (FR2930778); 1-butil-2,3-diciclohexil-1,3-dimetilguanidina (WO2010149869) y otras aminas terciarias, tales como 1,4-etilenpiperazina (DABCO) y 2,4,6-tris (dimetilaminometil)fenol.

60 El catalizador puede utilizarse solo o como combinación de dos o más catalizadores. La cantidad de catalizador a utilizar depende de la reactividad del catalizador y del agente(s) reticulante(s) y del intervalo de recubrimiento deseado para la capa posterior/tiempo de secado. En una realización preferida, la concentración del catalizador está entre 0,01 - 10 % en peso; tal como 0,01-4 %; tal como 0,005-2 %; especialmente 0,001-1 % de la cantidad total combinada del sistema aglutinante a base de epoxi y el agente de curado.

65 La composición de la capa de enlace puede comprender además disolventes y aditivos.

Ejemplos de disolventes son los alcoholes, como metanol, etanol, propanol y butanol, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos tales como los disolventes aguarrás, ciclohexano, tolueno, xileno y nafta, ésteres tales como acetato de metoxipropilo, acetato de n-butilo y acetato de 2-etoxietilo; octametiltrisiloxano y mezclas de los mismos.

Los disolventes, dado el caso, por lo general, constituyen 5-50 % en volumen de la composición de la capa de enlace.

Ejemplos de aditivos son:

(i) líquidos no reactivos tales como organopolisiloxanos; por ejemplo, polidimetilsiloxano, metilfenilpolisiloxano; aceites de petróleo y combinaciones de los mismos;

(ii) tensioactivos tales como derivados de óxido de propileno o de óxido de etileno, tales como condensados de alquilfenol-óxido de etileno (etoxilatos de alquilfenol); monoetanolamidas etoxiladas de ácidos grasos insaturados tales como monoetanolamidas etoxiladas de ácido linoleico; dodecilsulfato sódico; y lecitina de soja;

(iii) agentes humectantes y dispersantes tales como los descritos en M. Ash e I. Ash, "Handbook of Paint and Coating Raw Materials, Vol. 1", 1996, Gower Publ. Ltd., Gran Bretaña, págs. 821-823 y 849-851;

(iv) espesantes y agentes antisedimentación tales como sílice coloidal, silicato de aluminio hidratado (bentonita), triestearato de aluminio, monoestearato de aluminio, goma xantana, crisotilo, sílices pirógenas, aceite de ricino hidrogenado, arcillas organo-modificadas, ceras de poliamida y ceras de polietileno; y

(v) colorantes tales como 1,4-bis(butilamino)antraquinona y otros derivados de la antraquinona; colorantes de toluidina, etc.

Los aditivos suelen representar 0-30 %, tal como 0-15 %, en peso seco de la composición de la capa de enlace.

Adicionalmente, la composición de la capa de enlace puede comprender pigmentos y cargas.

En el presente contexto, los pigmentos y cargas se consideran en conjunto como componentes que pueden agregarse a la composición de la capa de enlace con implicaciones limitadas en las propiedades de adhesión. Los "pigmentos" normalmente se caracterizan por que hacen que la composición final de la capa de enlace no sea transparente ni translúcida, mientras que las "cargas" normalmente se caracterizan por que no hacen que la composición de la capa de enlace no sea translúcida y, por lo tanto, no contribuyen significativamente a ocultar ningún material debajo de la composición recubierta.

Ejemplos de pigmentos son los grados de dióxido de titanio, óxido de hierro rojo, óxido de zinc, negro de carbono, grafito, óxido de hierro amarillo, molibdato rojo, molibdato amarillo, sulfuro de zinc, óxido de antimonio, sulfosilicatos de sodio y aluminio, quinacridonas, azul de ftalocianina, verde ftalocianina, óxido de hierro negro, azul indantrona, óxido de aluminio y cobalto, dioxazina de carbazol, óxido de cromo, naranja de isoindolina, bis-acetoacet-o-tolidioles, bencimidazolona, amarillo de quinaftalona, amarillo de isoindolina, tetracloroisoindolinona y amarillo de quinoftalona.

Ejemplos de cargas son el carbonato de calcio, tal como la calcita, dolomita, talco, mica, feldespato, sulfato de bario, caolín, nefelina, sílice, perlita, óxido de magnesio y polvo de cuarzo, etc. También se pueden añadir cargas (y pigmentos) en forma de nanotubos o fibras, por lo tanto, aparte de los ejemplos de cargas mencionados anteriormente, la composición de la capa de enlace también puede comprender fibras, p. ej., las descritas de forma general y específica en el documento WO 00/77102. Los pigmentos y/o cargas generalmente constituyen 0-60 %, tal como 0-50 %, preferentemente 5-45 %, como 5-40 % o 5-35 %, en peso seco de la composición de la capa de enlace.

Con el objetivo de facilitar la aplicación sencilla de la composición de la capa de enlace (p. ej., mediante técnicas de aplicación por pulverización, brocha o rodillo), la composición de la capa de enlace normalmente tiene una viscosidad en el intervalo de 25-25.000 mPa*s, tal como en el intervalo de 150-15.000 mPa*s, en particular en el intervalo de 200-4000 mPa*s.

En algunas realizaciones, la capa de enlace de la presente invención se aplica sobre una capa antigua a base de epoxi que ha sido:

- lavada para eliminar contaminantes, o
- lavada para eliminar contaminantes y desbastada mediante lijado, barrido o similar.

En un aspecto particular, la capa de enlace comprende uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileño), como se describe en el presente documento.

En otro aspecto particular, la capa de enlace comprende una o más aminas estéricamente impedidas, como se

describe en el presente documento. Dichos restos de amina impedida, en particular los restos de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, están adecuadamente presentes en una cantidad de 0,003-0,5 mol/kg por capa de recubrimiento.

5 En un aspecto particularmente preferido, la capa de enlace puede comprender tanto uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileño) como una o más aminas estéricamente impedidas, como se describe en el presente documento.

Composición de recubrimiento antiincrustante

10 En una tercera etapa, el método comprende aplicar una o más capas de una composición de recubrimiento antiincrustante sobre dicha capa de enlace curada y dejar que dicha composición de recubrimiento antiincrustante se cure. Por lo tanto, se establece un sistema de recubrimiento antiincrustante.

15 Debe entenderse que la expresión "antiincrustante" (así como "control de las incrustaciones") se refiere a todos los tipos de bioincrustaciones (es decir, asentamiento de organismos en una superficie) de una superficie expuesta a un entorno acuoso o a líquidos acuosos (p. ej., dentro de tanques, tuberías, etc.). Sin embargo, se cree que los recubrimientos definidos en el presente documento son particularmente relevantes para evitar o reducir la bioincrustación marina, es decir, la bioincrustación que se produce debido a la exposición de una superficie a un entorno marino, en particular al agua de mar.

20 La composición de recubrimiento antiincrustante comprende una matriz aglutinante a base de polisiloxano curable por condensación que constituye al menos el 40 % en peso seco de dicha composición de recubrimiento, y más del 65 % en peso de la matriz aglutinante a base de polisiloxano curable por condensación está representada por partes de polisiloxano.

25 *La matriz aglutinante a base de polisiloxano*

30 Debe entenderse que la matriz aglutinante a base de polisiloxano está formada por componentes aglutinantes de polisiloxano reactivos, p. ej., organopolisiloxanos funcionales (tales como polidialquilsiloxano, poliarilsiloxano, polialquilarilo siloxano o combinaciones de los mismos), reticulantes, silicatos (p. ej., silicato de etilo) y similares. Por lo tanto, se cree que la reacción entre dichos componentes dará como resultado una matriz aglutinante en forma de una red interconectada covalentemente normalmente tridimensional. Por consiguiente, la matriz aglutinante a base de polisiloxano está reticulada.

35 El curado de la composición antiincrustante se realiza mediante polimerización/reticulación mediante formación de enlaces de siloxano a través de una reacción de condensación. El curado por condensación proporciona una matriz aglutinante que consiste únicamente en unidades repetidas de Si-O-Si en la cadena principal de dicha matriz aglutinante.

40 La matriz aglutinante a base de polisiloxano se prepara a partir de un aglutinante a base de polisiloxano que es un organopolisiloxano funcional, con funcionalidad de terminal y/o colgante. Se prefiere la funcionalidad terminal. La funcionalidad puede ser grupos hidrolizables, tales como por ejemplo los grupos alcoxi, grupos cetoxima o la funcionalidad pueden ser grupos silanol. Se prefiere un mínimo de dos grupos reactivos por molécula. Si la molécula contiene solo dos grupos reactivos, por ejemplo, grupos silanol, puede ser necesario utilizar un reactivo adicional, un reticulante, para obtener la densidad de reticulación deseada. El reticulante puede ser, por ejemplo, un alcoxi silano, tal como metiltrimetoxisilano, pero hay una amplia gama de silanos útiles disponibles, como se describirá más adelante. El silano puede utilizarse tal cual o como productos de hidrolización-condensación del mismo.

50 En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento antiincrustante (es decir, una composición para la preparación del recubrimiento antiincrustante) que incluye el sistema aglutinante a base de polisiloxano puede ser una composición curable por condensación, como será evidente para el experto en la materia.

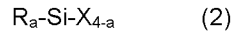
55 Ejemplos de ello son una composición de curado por condensación de dos componentes basada en un polidiorganosiloxano reactivo con silanol y un silano con grupos hidrolizables, o una composición curable por condensación de un componente basada en un polidiorganosiloxano con reactividad alcoxi u otra reactividad hidrolizable.

60 En una realización, la fase aglutinante comprende (i) un aglutinante y (ii) un agente de reticulación, de los cuales el aglutinante (i) debe incluir grupos hidrolizables u otros grupos reactivos para participar en la formación de la matriz.

El aglutinante (i) constituye normalmente 40-90 % en peso seco de la composición de recubrimiento (y de manera similar en peso seco de la capa).

65 El agente de reticulación (ii) constituye preferentemente 0-10 % en peso seco de la composición de recubrimiento (y de manera similar en peso seco de la capa) y es, p. ej., un compuesto de organosilicio representado por la fórmula general (2) que se muestra a continuación, un producto de hidrólisis-condensación parcial del mismo, o una mezcla

de los dos:



5 en donde, cada R representa, independientemente, un grupo hidrocarburo monovalente no sustituido o sustituido de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo hidrolizable, cada X representa, independientemente, un grupo hidrolizable, y a representa un número entero de 0 a 2, tal como de 0 a 1.

10 Dentro de la técnica de la química de polímeros, es bien sabido que la expresión "producto de hidrólisis-condensación parcial" se refiere a un compuesto en donde se ha permitido que el compuesto reaccione consigo mismo en una reacción de condensación creando un oligómero o polímero. Sin embargo, dichos oligómeros o polímeros aún conservan los grupos reactivos/hidrolizables utilizados en la reacción de reticulación.

15 El compuesto descrito en la fórmula (2) actúa como un agente reticulante para el aglutinante (i). La composición se puede formular como un componente RTV (vulcanizable a temperatura ambiente) curable mezclando el aglutinante (i) y el agente de reticulación (ii). Si la reactividad en el grupo Si terminal del aglutinante (i) consiste en grupos fácilmente hidrolizables, tales como dimetoxi o trimetoxi, generalmente no es necesario un agente reticulante separado para curar la película. La tecnología subyacente al mecanismo de curado y ejemplos de reticulantes se describen en el documento US 2004/006190.

20 En una realización, R representa un grupo hidrófilo tal como un grupo poli(oxialquileno). En este caso, es preferible tener un espaciador de alquilo C₂₋₅ entre el átomo de Si y el grupo poli(oxialquileno). Por consiguiente, el organopolisiloxano puede tener dominios oxialquileno.

25 Los reticulantes preferidos son aquellos seleccionados de tetrametoxisilano, tetraetoxisilano; tetrapropoxisilano; tetra-n-butoxisilano; viniltris(metiletiloximino)silano; viniltris-(acetoxima)silano; metiltris(metiletiloximino)silano; metiltris(acetoxima)silano; viniltrimetoxisilano; metiltrimetoxisilano; viniltris(isopropenoxi)silano; tetraacetoxi-silano; metiltriacetoxisilano; etiltriacetoxisilano; viniltriacetoxisilano; di-t-butoxi-diacetoxisilano; metiltris(etilactato)silano y viniltris(etilactato)silano, así como productos de hidrólisis-condensación de los mismos.

30 Los reticulantes más preferidos son tetraetoxisilano; viniltris(metiletiloximino)silano; metiltris(metiletiloximino)silano; viniltrimetoxisilano; metiltris(metiletil-oximino)silano; metiltris(etilactato)silano viniltris(etilactato)silano, así como productos de hidrólisis-condensación de los mismos.

35 Los reticulantes más preferidos son tetraetoxisilano; viniltrimetoxisilano; metiltris(etil-lactato)silano; viniltris(etil-lactato)silano, así como productos de hidrólisis-condensación de los mismos. En una realización específica, dicho reticulante es tetraetoxisilano o un producto de hidrólisis-condensación del mismo. En otra realización específica, dicho reticulante es viniltrimetoxisilano o un producto de condensación por hidrólisis del mismo. En otra realización específica más, dicho reticulante es metiltris(etilactato)silano o un producto de hidrólisis-condensación del mismo. En otra realización específica más, dicho reticulante es viniltris(etil-lactato)silano o un producto de hidrólisis-condensación del mismo. En una realización adicional, dicho reticulante es un producto de hidrólisis-condensación. En otra realización, dicho reticulante no es un producto de hidrólisis-condensación.

45 Otros reticulantes interesantes son aquellos seleccionados de viniltriethoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, tetraisopropoxisilano, tetrabutoxisilano, así como productos de hidrólisis-condensación de los mismos.

50 En algunas realizaciones interesantes, el aglutinante a base de polisiloxano comprende un aglutinante a base de polidimetilsiloxano.

En otras realizaciones interesantes, el aglutinante puede incluir modificaciones fluoradas, p. ej., aglutinantes de polisiloxano modificados con fluoroalquilo, tales como poli(trifluoropropilmetilsiloxano) terminado en silanol.

55 La matriz aglutinante a base de polisiloxano constituye normalmente al menos el 40 % en peso seco, al menos el 50 % en peso seco, preferentemente al menos el 60 % en peso seco, p. ej., al menos el 70 % en peso, en particular 50-90 % en peso seco, o 50-98 % en peso seco, p. ej., 50-96 % en peso seco, en particular 60-95 % en peso seco, o 50-95 % en peso seco, o 60-94 % en peso seco, o 70-96 % en peso seco, o incluso 70-94 % en peso seco, o 75-93 % en peso seco, o 75-92 % en peso seco, de la composición de recubrimiento o de la capa curada (según sea el caso).

60 El aglutinante se presenta en forma de una matriz reticulada que incorpora otros componentes, p. ej., aditivos, pigmentos, cargas, biocidas, etc., así como cualquier alcohol(es) modificado(s) con poli(oxialquileno) (véase más abajo), cualquier aceite(s) de polisiloxano modificado(s) con poli(oxialquileno) (véase a continuación), aminas estéricamente impedidas (p. ej., derivados de 2,2,6,6,-tetraalquilpiperidina), en la capa antiincrustante.

65 En algunas realizaciones, la matriz aglutinante a base de polisiloxano puede tener incluida como parte de la matriz aglutinante cadenas de poli(oxialquileno) (véase también más adelante), p. ej., como se describe en el documento

WO2013/000478, tales como cadenas de poli(oxialquileno) terminales y/o colgantes, por ejemplo, seleccionadas de polioxietileno, polioxipropileno y poli(oxietileno-co-oxipropileno).

La expresión "matriz aglutinante a base de polisiloxano" pretende significar que la matriz aglutinante consiste principalmente en partes de polisiloxano, es decir, más del 65 % en peso, preferentemente más del 70 % en peso, p. ej., más del 75 % en peso, de la matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano. Preferentemente las partes de polisiloxano constituyen 65-100 % en peso, p. ej., 65-99,9 % en peso, en particular 70-100 % en peso, o 70-99 % en peso, o 70-98 % en peso, o 75-97 % en peso, o incluso 75-99 % en peso, u 80-98 % en peso, o 90-97 % en peso, de la matriz aglutinante (es decir, los componentes del aglutinante y cualquier reticulante). El resto de la matriz aglutinante puede, p. ej., (si está presente), estar formada por cadenas de poli(oxialquileno) y cualquier reticulante (que no sea de tipo polisiloxano). En algunas realizaciones importantes, la matriz aglutinante a base de polisiloxano consiste únicamente en partes de polisiloxano y residuos de cualquier reticulante que no sea de tipo polisiloxano. Es importante destacar que, la expresión "matriz aglutinante a base de polisiloxano" debe entenderse en el sentido convencional, es decir, que la matriz aglutinante tiene una cadena principal de partes de polisiloxano. El término "polisiloxano" es bien conocido para designar aquellos polímeros que tienen una cadena principal en la que se alternan átomos de silicio y oxígeno y que está desprovista de átomos de carbono (The New Encyclopedia Britannica in 30 volumes. Micropaedia volume IX). 1975 define el polisiloxano haciendo referencia a la silicona). De manera similar, el término poliorganosiloxano pretende significar una cadena principal de polisiloxano con sustituyentes orgánicos (es decir, basados en carbono) en los átomos de silicio.

Cuando se calcula la cantidad de las partes de polisiloxano y cualquier otra parte, respectivamente, en un material de partida dado (o un aducto), generalmente es bastante sencillo distinguir entre ambos. Sin embargo, para eliminar cualquier duda sobre los posibles vínculos entre ambos, debe entenderse que cualquier cadena de poli(oxialquileno) (mencionada aquí solo como ejemplo) incluye todos los átomos, pero no incluye, el átomo de silicio a través del cual el resto se une covalentemente a las partes de polisiloxano. A modo de ejemplo, en una estructura del tipo [polisiloxano-O]-Si(Me)₂-CH₂CH₂CH₂-[poli(oxialquileno)], la parte [polisiloxano-O]-Si(Me)₂ se contabiliza como una parte de silicona, mientras que el CH₂CH₂CH₂-[poli(oxialquileno)] se contabiliza como la cadena de poli(oxialquileno).

Catalizador

Las composiciones de recubrimiento utilizadas para formar la capa antiincrustante pueden comprender además un catalizador de condensación para acelerar la reticulación. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen sales organometálicas y metálicas de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, 2-etilhexanoato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño, dioctoato de dioctilestaño, 2-etilhexanoato de dioctil estaño, neodecanoato de dioctilestaño, naftenato de estaño, butirato de estaño, oleato de estaño, caprilato de estaño, 2-etilhexanoato de bismuto, octanoato de bismuto, neodecanoato de bismuto, 2-etilhexanoato de hierro, 2-etiloctoato de plomo, 2-etilhexanoato de cobalto, 2-etilhexanoato de manganeso, 2-etilhexanoato de zinc, naftenato de zinc, estearato de zinc, naftenato de cobalto y naftenato de titanio; ésteres de titanato y zirconato, tal como el titanato de tetrabutilo, titanato de tetrakis(2-etilhexilo), titanato de trietanolamina, tetra(isopropenoxi)titanato, tetrabutanolato de titanio, tetrapropanolato de titanio; tetraisopropanolato de titanio, tetrapropanolato de circonio, tetrabutanolato de circonio; titanatos quelados tales como el titanato de diisopropilbis(acetilacetoniolo). Otros catalizadores incluyen aminas terciarias, tales como trietilamina, tetrametilendiamina, pentametildietilentriamina y 1,4-etilenpiperazina. Otros ejemplos incluyen catalizadores a base de guanidina. Se describen más ejemplos de catalizadores de condensación en los documentos WO 2008/132196 y US 2004/006190.

El catalizador puede utilizarse solo o como combinación de dos o más catalizadores. En una realización, dicho catalizador(es) se selecciona(n) del grupo que consiste en óxido(s) de estaño y titanio (titanato(s)). En una realización específica, dicho catalizador es a base de estaño. En una realización, se incluye un catalizador, que está desprovisto de estaño. En otra realización, dicho catalizador comprende uno o más óxido(s) de titanio (titanato(s)). La cantidad de catalizador a utilizar depende de la reactividad del catalizador y de el(los) agente(s) reticulante(s) y del tiempo de secado deseado. En una realización preferida, la concentración del catalizador está entre 0,01-10 %, p. ej., 0,01-3,0 %, o 5,0-10 %, o 0,1-4,0 %, o 1,0-6,0 %, en peso de la cantidad total combinada del aglutinante (i) y el agente de reticulación (ii).

En algunas realizaciones, no se incluye catalizador.

Disolventes, aditivos, pigmentos y cargas

La composición de recubrimiento utilizada para formar la capa antiincrustante puede también comprender disolventes y aditivos.

Ejemplos de disolventes son hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos tales como los disolventes aguarrás, ciclohexano, tolueno, xileno y nafta, ésteres tales como acetato de metoxipropilo, acetato de n-butilo y acetato de 2-etoxietilo; octametiltrisiloxano y mezclas de los mismos. Como alternativa, el sistema de disolventes puede incluir agua o ser a base de agua (>50 % de agua en el sistema de disolventes).

5 En una realización, los disolventes se seleccionan de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos tales como los disolventes aguarrás, ciclohexano, tolueno, xileno y nafta, ésteres tales como acetato de metoxipropilo, acetato de n-butilo y acetato de 2-etoxietilo; octametiltrisiloxano y sus mezclas, preferentemente aquellos disolventes que tengan un punto de ebullición de 110 °C o más.

Los disolventes, dado el caso, normalmente constituyen 5-50 % en volumen de la composición de recubrimiento. Se entiende que la capa final está sustancialmente libre de cualquier disolvente, porque dichos componentes se han evaporado durante el secado/curado de la capa.

10 Ejemplos de aditivos son:

- (i) líquidos no reactivos tales como organopolisiloxanos; por ejemplo, polidimetilsiloxano, metilfenilpolisiloxano; aceites de petróleo y combinaciones de los mismos;
- 15 (ii) tensioactivos tales como monoetanolamidas etoxiladas de ácidos grasos insaturados tales como monoetanolamidas etoxiladas de ácido linoleico; dodecilsulfato sódico; y lecitina de soja;
- (iii) agentes humectantes y dispersantes tales como los descritos en M. Ash e I. Ash, "Handbook of Paint and Coating Raw Materials, Vol. 1", 1996, Gower Publ. Ltd., Gran Bretaña, págs. 821-823 y 849-851;
- 20 (iv) espesantes y agentes antisedimentación (p. ej., agentes tixotrópicos) tales como sílice coloidal, silicato de aluminio hidratado (bentonita), triestearato de aluminio, monoestearato de aluminio, goma xantana, crisotilo, sílices pirógenas, aceite de ricino hidrogenado, arcillas organo-modificadas, ceras de poliamida y ceras de polietileno;
- (v) colorantes tales como 1,4-bis(butilamino)antraquinona y otros derivados de la antraquinona; colorantes de toluidina, etc.; y
- 25 (vi) antioxidantes tales como bis(*terc*-butil)hidroquinona, 2,6-bis(*terc*-butil)fenol, resorcinol, 4-*terc*-butil catecol, tris-(2,4-di-*terc*-butilfenil)fosfito, tetrakis(3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato) de pentaeritritol, etc.

Los aditivos suelen representar 0-30 %, tal como 0-15 %, en peso seco de la composición de recubrimiento o de la capa curada (según sea el caso).

30 Preferentemente, la composición de recubrimiento comprende uno o más espesantes y/o agentes antisedimentación (p. ej., agentes tixotrópicos), preferentemente en una cantidad del 0,2-10 %, tal como 0,5-5 %, p. ej., 0,6-4 %, en peso seco de la composición de recubrimiento o de la capa curada (según sea el caso). Adicionalmente, la composición de recubrimiento utilizada para formar la capa antiincrustante puede comprender pigmentos y cargas.

35 En el presente contexto, los pigmentos y cargas se consideran en conjunto como componentes que pueden añadirse a la composición de recubrimiento con implicaciones limitadas en las propiedades de adherencia. Los "pigmentos" normalmente se caracterizan por que hacen que la capa de pintura final no sea transparente ni translúcida, mientras que las "cargas" normalmente se caracterizan por que no hacen que la pintura sea no translúcida y, por lo tanto, no contribuyen significativamente a ocultar ningún material debajo del recubrimiento.

40 Ejemplos de pigmentos son los grados de dióxido de titanio, óxido de hierro rojo, óxido de zinc, negro de carbono, grafito, óxido de hierro amarillo, molibdato rojo, molibdato amarillo, sulfuro de zinc, óxido de antimonio, sulfosilicatos de sodio y aluminio, quinacridonas, azul de ftalocianina, verde ftalocianina, óxido de hierro negro, azul indantrona, óxido de aluminio y cobalto, dioxazina de carbazol, óxido de cromo, naranja de isoindolina, bis-acetoacet-o-tolidioles, bencimidazolona, amarillo de quinaftalona, amarillo de isoindolina, tetracloroisoindolinona, amarillo de quinoftalona.

45 Ejemplos de cargas son el carbonato de calcio, tal como la calcita, dolomita, talco, mica, feldespato, sulfato de bario, caolín, nefelina, sílice, perlita, óxido de magnesio y polvo de cuarzo, etc. También se pueden añadir cargas (y pigmentos) en forma de nanotubos o fibras, por lo tanto, aparte de los ejemplos de cargas mencionados anteriormente, la composición de recubrimiento también puede comprender fibras, p. ej., las descritas de forma general y específica en el documento WO 00/77102.

50 Los pigmentos y/o cargas generalmente constituyen 0-60 %, tal como 0-50 %, preferentemente 5-45 %, tal como 5-40 %, o 5-35 %, o 0,5-25 %, o 1-20 %, en peso seco de la composición de recubrimiento o de la capa curada (según sea el caso). Teniendo en cuenta la densidad de los pigmentos y/o cargas, estos componentes normalmente constituyen 0,2-20 %, tal como 0,5-15 % en volumen de sólidos de la composición de recubrimiento o de la capa curada (según sea el caso).

60 Con el objetivo de facilitar la aplicación sencilla de la composición de recubrimiento (p. ej., mediante técnicas de aplicación por pulverización, brocha o rodillo), la composición de recubrimiento normalmente tiene una viscosidad en el intervalo de 25-25.000 mPa·s, tal como en el intervalo de 150-15.000 mPa·s, en particular en el intervalo de 200-4.000 mPa·s.

65 *Cadenas de poli(oxialquileno)*

La capa antiincrustante y la capa de enlace (y las composiciones de recubrimiento correspondientes) comprenden

componentes que tienen cadenas de poli(oxialquileo). La naturaleza de dichas cadenas de poli(oxialquileo) puede ser bastante diversa, ya que los componentes que tienen dichas cadenas de poli(oxialquileo) pueden ser moléculas discretas donde las cadenas de poli(oxialquileo) constituyen uno o más restos, o las cadenas de poli(oxialquileo) pueden incorporarse covalentemente en la matriz aglutinante, p. ej., como grupos colgantes o terminales.

5 En componentes que tienen cadena(s) de poli(oxialquileo), debe entenderse que la(s) cadena(s) de poli(oxialquileo) incluyen todos los átomos, pero no incluye, el átomo de oxígeno de enlace (u otro heteroátomo de enlace). A modo de ejemplo, en una estructura del tipo [polisiloxano-O]-Si(Me)₂-CH₂CH₂CH₂-[poli(oxialquileo)] (como para los polisiloxanos modificados con poli(oxialquileo) y para la matriz aglutinante modificada con poli(oxialquileo) que se describe en detalle a continuación), la parte [polisiloxano-O]-Si(Me)₂- se contabiliza como una parte de silicona, mientras que el -CH₂CH₂CH₂-[poli(oxialquileo)] se contabiliza como la cadena de poli(oxialquileo). Como otro ejemplo, en una estructura del tipo (poli(oxialquileo)-O)_x-R-(-O-FA)_y (como para los alcoholes modificados con poli(oxialquileo) descritos en detalle a continuación), la parte -(O)_x-R-(-O-FA)_y se contabiliza como la parte de alcohol, mientras que el poli(oxialquileo) se contabiliza como la cadena de poli(oxialquileo).

15 Preferentemente, cada una de las cadenas de poli(oxialquileo) mencionadas anteriormente incluye al menos 3 unidades repetidas, tal como al menos 5 unidades repetidas. En muchas realizaciones interesantes, las cadenas incluyen 3-1.000 unidades repetidas, tal como 3-200, o 5-150, o 5-100 unidades repetidas. En otra realización interesante, las cadenas incluyen de 3-30 unidades repetidas, tal como 3-20 unidades repetidas, tal como de 3 a 15 o incluso de 4 a 12 unidades repetidas. En otra realización interesante, las cadenas incluyen de 6 a 20 unidades repetidas, tal como de 8 a 15 unidades repetidas.

20 En las realizaciones más interesantes, las cadenas de poli(oxialquileo) tienen un peso molecular promedio en número (M_n) en el intervalo de 100-50.000 g/mol, tal como en el intervalo de 100-30.000 g/mol, en particular en el intervalo de 200-20.000 g/mol, o en el intervalo de 200-10.000 g/mol. En otras realizaciones interesantes, las cadenas de poli(oxialquileo) tienen un peso molecular promedio en número (M_n) en el intervalo de 200-5.000 g/mol, tal como 200-2.500 g/mol o incluso 300-1.000 g/mol.

30 Las cadenas de poli(oxialquileo) se seleccionan normalmente de cadenas de poli(etilenglicol), cadenas de polipropilenglicol y cadenas de poli(etilenglicol-co-propilenglicol). Ejemplos de estas últimas son poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol), poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol), poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol), poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol), y poli(etilenglicol-aleatorio-propilenglicol).

35 Aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileo)

En una realización, el componente que tiene cadenas de poli(oxialquileo) se selecciona de aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileo) no reactivos. Ejemplos de dichos aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileo) de fórmula (A), (B) o (C) se divulgan en el documento WO 2014/117786 (véanse en particular las páginas 33-37 del mismo).

45 Estos aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileo) se utilizan ampliamente como tensioactivos y emulsionantes debido al contenido de grupos hidrófilos y lipófilos en la misma molécula. Los aceites de silicona modificados con poli(oxialquileo) no son reactivos, es decir, los aceites se seleccionan de manera que no contengan grupos que puedan reaccionar con el aglutinante o con cualquier componente individual del aglutinante. Por lo tanto, los aceites de silicona modificados con poli(oxialquileo) están destinados a no ser reactivos, en particular con respecto a los componentes aglutinantes, de modo que los aceites de silicona modificados con poli(oxialquileo) no se unan covalentemente al aglutinante, sino que se incrusten libremente en la película aglutinante en la que dichos aceites de silicona, en principio, pueden migrar más o menos libremente. En particular, los aceites de silicona modificados con poli(oxialquileo) están libres de cualquier grupo reactivo hacia los componentes aglutinantes de polisiloxano (o cualquier reticulante) de acuerdo con la descripción ilustrativa del ejemplo de aceite de silicona (A), (B) y (C) más abajo. Se acepta que los aceites de silicona puedan llevar grupos "funcionales", p. ej., grupos C-OH, siempre que no sufran de manera significativa ninguna reacción química con el aire circundante o con cualquier componente aglutinante o cualquier aditivo contenido en la composición de recubrimiento a temperatura ambiente.

50 De particular interés son aquellos aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileo) en los que el peso relativo de las cadenas de poli(oxialquileo) es del 1 % o más del peso total (p. ej., 1-90 %), como 5 % o más (p. ej., 5-80 %), en particular el 10 % o más (p. ej., 10-70 %) del peso total del aceite de polisiloxano modificado con poli(oxialquileo). En una realización, el peso relativo de las cadenas de poli(oxialquileo) está en el intervalo de 25-60 %, tal como 30-50 %, del peso total del aceite de polisiloxano modificado con poli(oxialquileo).

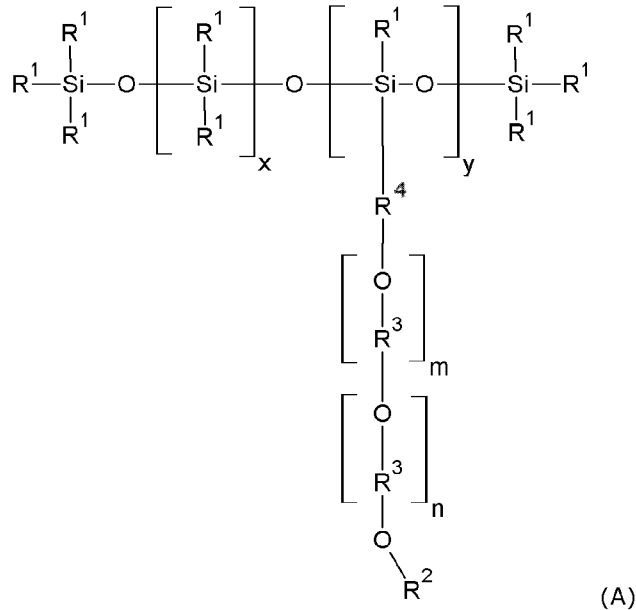
65 En una realización preferida, el aceite de polisiloxano modificado con poli(oxialquileo) tiene un peso molecular promedio en número (M_n) en el intervalo de 100-100.000 g/mol, tal como en el intervalo de 250-75.000 g/mol, en particular en el intervalo de 500-50.000 g/mol, o 500-30.000 g/mol.

En otra realización preferida, el aceite de polisiloxano modificado con poli(oxialquileo) tiene un peso molecular

promedio en número (M_n) en el intervalo de 500-20.000 g/mol, tal como 1.000-10.000 g/mol, o 1.000-7.500 g/mol, o incluso 1.500-5.000 g/mol.

5 También se prefiere que los aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno) (si están presentes) tengan una viscosidad en el intervalo de 10-20.000 mPa·s, tal como en el intervalo de 20-10.000 mPa·s, en particular en el intervalo de 40-5.000 mPa·s.

10 En una variante de la misma, el aceite de polisiloxano modificado con poli(oxialquileno) es un polisiloxano que tiene injertadas cadenas de poli(oxialquileno). Un ejemplo ilustrativo de la estructura de dichos aceites de silicona modificados con poli(oxialquileno) es la fórmula (A):



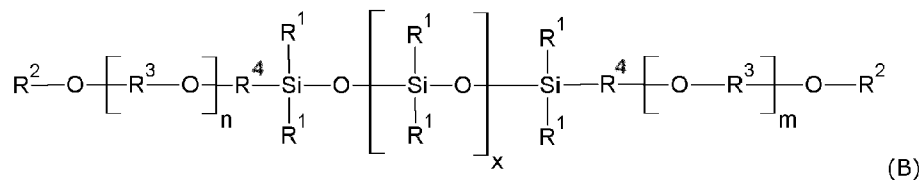
en donde

- 15
- cada R^1 se selecciona independientemente de alquilo C_{1-5} (incluidos los grupos de hidrocarburo lineales o ramificados) y arilo (p. ej., fenilo ($-C_6H_5$)), en particular metilo;
 - cada R^2 se selecciona independientemente de -H, alquilo C_{1-4} (p. ej., $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$), fenilo ($-C_6H_5$) y alquilcarbonilo C_{1-4} (p. ej., $-C(=O)CH_3$, $-C(=O)CH_2CH_3$ y $-C(=O)CH_2CH_2CH_3$), en particular -H y metilo;
 - cada R^3 se selecciona independientemente de $-CH_2CH_2-$ y $-CH_2CH(CH_3)-$;
 - cada R^4 se selecciona de $-(CH_2)_{2-6}-$;
 - x es 0-2500, y es 1-100 y $x+y$ es 1-2000;
 - y n es 0-50, m es 0-50 y $m+n$ es 1-70.
- 25

En una realización de la fórmula (A) descrita anteriormente, $n+m$ incluye de 3 a 60 unidades repetidas, tal como de 3 a 50 unidades repetidas, tal como de 3 a 30 o incluso de 4 a 20 unidades repetidas. Incluso en otra realización interesante, $n+m$ incluye de 6 a 40 unidades repetidas, tal como de 8 a 30 o de 10 a 25 unidades repetidas.

30 En una realización específica de la fórmula (A) anterior, $x+y$ es inferior a 50, tal como inferior a 30 o inferior a 20. En otra realización específica, $x+y$ incluye de 3 a 50 unidades repetidas, tal como de 3 a 30 unidades repetidas, tal como de 8 a 30, o de 15 a 45, o de 3 a 15, o incluso de 4 a 12, unidades repetidas. En otra realización interesante, $x+y$ incluye de 6 a 20 unidades repetidas, tal como de 8 a 15 unidades repetidas.

35 En otra variante de la misma, el aceite de polisiloxano modificado con poli(oxialquileno) es un polisiloxano que tiene incorporado en la cadena principal del mismo cadenas de poli(oxialquileno). Un ejemplo ilustrativo de la estructura de dichos aceites de silicona modificados con poli(oxialquileno) es la fórmula (B):



en donde

- 5 - cada R¹ se selecciona independientemente de alquilo C₁₋₅ (incluidos los grupos de hidrocarburo lineales o ramificados) y arilo (p. ej., fenilo (-C₆H₅)), en particular metilo;
- cada R² se selecciona independientemente de -H, alquilo C₁₋₄ (p. ej., -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃), fenilo (-C₆H₅) y alquilcarbonilo C₁₋₄ (p. ej., -C(=O)CH₃, -C(=O)CH₂CH₃ y -C(=O)CH₂CH₂CH₃), en particular -H y metilo;
- cada R³ se selecciona independientemente de -CH₂CH₂- y -CH₂CH(CH₃)-;
- 10 - cada R⁴ se selecciona de -(CH₂)₂₋₆-;
- x es 1-2500; y
- n es 0-50, m es 0-50 y m+n es 1-70.

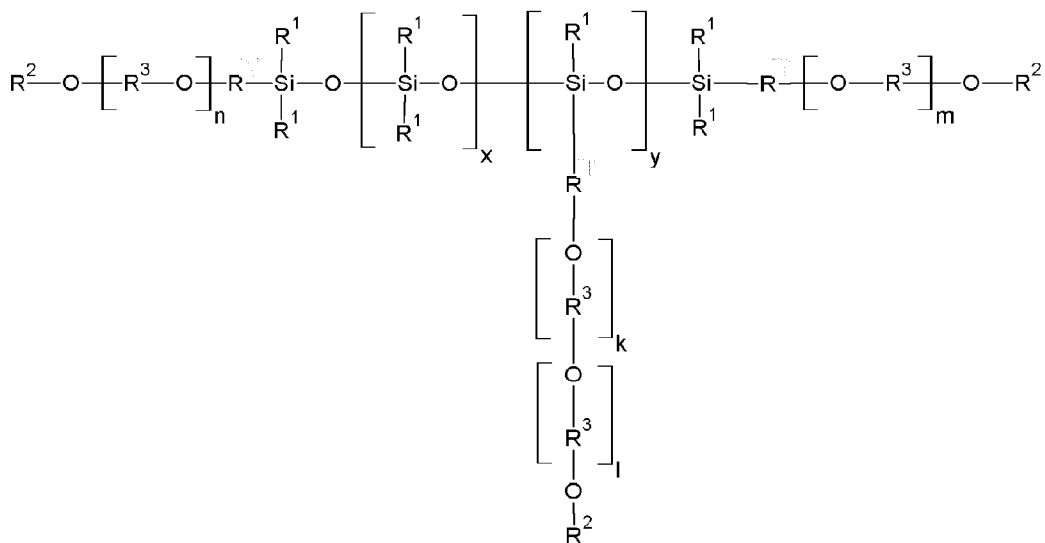
15 En una realización de la fórmula (B) descrita en el presente documento anteriormente, n+m incluye de 3 a 60 unidades repetidas, tal como de 3 a 50 unidades repetidas, tal como de 3 a 30 o incluso de 4 a 20 unidades repetidas. Incluso en otra realización interesante, n+m incluye de 6 a 40 unidades repetidas, tal como de 8 a 30 o de 10-25 unidades repetidas.

20 En una realización de la fórmula (B) descrita en el presente documento anteriormente, x incluye de 3 a 1.000 unidades repetidas, tal como de 3 a 200, o de 5 a 150, o de 5 a 100, unidades repetidas, p. ej., de 5 a 50 unidades repetidas. En otra realización interesante, x incluye de 3 a 30 unidades repetidas, tal como de 3 a 20 unidades repetidas, tal como de 3 a 15, o incluso de 4 a 12, unidades repetidas. Incluso en otra realización interesante, x incluye de 6 a 20 unidades repetidas, tal como de 8 a 15 unidades repetidas, o de 8 a 50, o de 10 a 45, o de 20 a 40, unidades repetidas.

25 En una realización de la fórmula (B) descrita en el presente documento anteriormente, n+m+x incluye de 3 a 120 unidades repetidas, tal como de 3 a 100 unidades repetidas, tal como de 3 a 80, o incluso de 4 a 50, unidades repetidas. Incluso en otra realización interesante, n+m+x incluye de 6 a 40 unidades repetidas, p. ej., de 8 a 35 unidades repetidas, tal como de 8 a 30 unidades repetidas.

30 En una realización de la fórmula (B) descrita en el presente documento anteriormente, n+m+x incluye de 3 a 30 unidades repetidas, tal como de 3 a 20 unidades repetidas, tal como de 3 a 15, o incluso de 4 a 12, unidades repetidas. Incluso en otra realización interesante, n+m+x incluye de 6 a 20 unidades repetidas, p. ej., de 8 a 25 unidades repetidas, tal como de 8 a 15 unidades repetidas.

35 En otra variante más de la misma, el aceite de polisiloxano modificado con poli(oxialquileno) es un polisiloxano que tiene incorporadas en la cadena principal del mismo cadenas de poli(oxialquileno) y que tiene injertadas en el mismo cadenas de poli(oxialquileno). Un ejemplo ilustrativo de la estructura de dichos aceites de silicona modificados con poli(oxialquileno) es la fórmula (C):



40 (C)

en donde:

- 45 - cada R¹ se selecciona independientemente de alquilo C₁₋₅ (incluidos los grupos de hidrocarburo lineales o ramificados) y arilo (p. ej., fenilo (-C₆H₅)), en particular metilo;
- cada R² se selecciona independientemente de -H, alquilo C₁₋₄ (p. ej., -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -

CH₂CH₂CH₂CH₃), fenilo (-C₆H₅) y alquilcarbonilo C₁₋₄ (p. ej., -C(=O)CH₃, -C(=O)CH₂CH₃ y -C(=O)CH₂CH₂CH₃), en particular -H y metilo;

- cada R³ se selecciona independientemente de -CH₂CH₂- y -CH₂CH(CH₃)-;
- cada R⁴ se selecciona de -(CH₂)₂₋₆-;
- 5 - x es 0-2500, y es 1-100 y x+y es 1-2000;
- k es 0-50, l es 0-50 y k+l es 1-50; y
- n es 0-50, m es 0-50 y m+n es 1-50.

10 En una realización de la fórmula (C) descrita en el presente documento anteriormente, n+m incluye de 3 a 60 unidades repetidas, tal como de 3 a 50 unidades repetidas, tal como de 3 a 30 o incluso de 4 a 20 unidades repetidas. Incluso en otra realización interesante, n+m incluye de 6 a 40 unidades repetidas, tal como de 8 a 30 o de 10-25 unidades repetidas.

15 En una realización de la fórmula (C) descrita en el presente documento anteriormente, k+l incluye de 3 a 60 unidades repetidas, tal como de 3 a 50 unidades repetidas, tal como de 3 a 30 o incluso de 4 a 20 unidades repetidas. En otra realización interesante, k+l incluye de 6 a 40 unidades repetidas, tal como de 8 a 30 o de 10-25 unidades repetidas.

20 En una realización de la fórmula (C) descrita en el presente documento anteriormente, x+y es inferior a 50, tal como inferior a 30 o inferior a 20. En otra realización específica, x+y incluye de 3 a 50 unidades repetidas, tal como de 3 a 30 unidades repetidas, tal como de 8 a 30, o de 15 a 45, o de 3 a 15, o incluso de 4 a 12, unidades repetidas. En otra realización interesante, x+y incluye de 6 a 20 unidades repetidas, tal como de 8 a 15 unidades repetidas.

25 En las estructuras anteriores (A), (B) y (C), los grupos -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₂CH₃)-, etc. pueden estar presentes en cualquiera de las dos orientaciones posibles. De manera similar, debe entenderse que los segmentos presentes en los tiempos x e y normalmente están distribuidos aleatoriamente o distribuidos como bloques, dentro de la estructura del polisiloxano.

30 En estas realizaciones y variantes, el poli(oxialquileno) se selecciona preferentemente de polioxi-etileno, polioxi-propileno y poli(oxi-etileno-co-oxi-propileno), que a veces se denominan poli(etilenglicol), polipropilenglicol) y poli(etilenglicol-co-propilenglicol). Por consiguiente, en las estructuras anteriores (A), (B) y (C), cada R³ que enlaza dos átomos de oxígeno se selecciona preferentemente de -CH₂CH₂- y -CH₂CH(CH₃)-, mientras que cada R³ que enlaza un átomo de silicio y un átomo de oxígeno se selecciona preferentemente de alquilo C₂₋₅.

35 Preferentemente, los aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno) no reactivos carecen de sustituyentes aromáticos.

Debe entenderse que el uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno) no reactivos, de estar presente, pueden ser de diferentes tipos, p. ej., dos o más de los tipos descritos anteriormente.

40 Los aceites de silicona modificados con poli(oxialquileno) no reactivos comercializados son interesantes, OFX-5103, OFX-190, OFX 5211, OFX-5247, OFX-3667 y OFX-193 (todos de Xiameter), BYK-331 de BYK, DBE-621, CMS-222 de Gelest, CoatOSil 3501, Silwet 7280, CoatOSil 7210, CoatOSil 7200, CoatOSil 7602, CoatOSil 1220 (todo de Momentive), TEGO Glide 410 y TEGO Glide 435 de Evonik industries y KF945 de Shin-Etsu.

45 De estar presente, el uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno) se incluyen normalmente en la composición de recubrimiento (y en la capa curada) en una cantidad de 0,01-20 %, p. ej., 0,05-10 %, en peso seco. En determinadas realizaciones, el o los aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno) constituyen 0,05-7 % en peso seco, p. ej., 0,1-5 % en peso seco, en particular 0,5-3 % en peso seco, de la composición de recubrimiento/capa curada. En otras realizaciones determinadas, el o los aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno) constituyen 1-10 % en peso seco, p. ej., 2-9 % en peso seco, en particular 2-7 % en peso seco, o 3-7 % en peso seco, o 3-5 % en peso seco, o 4-8 % en peso seco, de la composición de recubrimiento/capa curada.

50 Si hay presentes aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno) presentes en la composición de recubrimiento (y en la capa curada), las cadenas de poli(oxialquileno) constituyen normalmente 0,005-10 %, p. ej., 0,025-5 %, en peso seco. En determinadas realizaciones, las cadenas de poli(oxialquileno) constituyen 0,025-3,5 % en peso seco, p. ej., 0,05-2,5 % en peso seco, en particular 0,25-1,5 % en peso seco, de la composición de recubrimiento/capa curada. En otras realizaciones determinadas, las cadenas de poli(oxialquileno) constituyen 0,5-5 % en peso seco, p. ej., 1-4,5 % en peso seco, en particular 1-3,5 % en peso seco, o 1,5-3,5 % en peso seco, o 1,5-2,5 % en peso seco, o 2-4 % en peso seco, de la composición de recubrimiento/capa curada.

60 Alcoholes modificados con poli(oxialquileno)

En otras realizaciones, el componente que tiene cadenas de poli(oxialquileno) se selecciona de alcoholes modificados con poli(oxialquileno) de fórmula general (I):

65
$$(POA-O)_x-R-(O-FA)_y \quad (I)$$

en donde

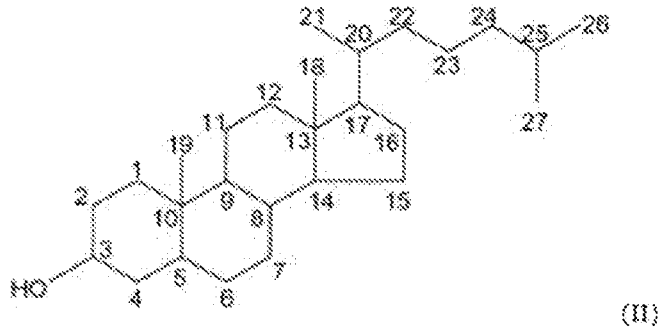
- 5 cada POA representa un resto de poli(oxialquileno),
 cada FA representa un resto de acilo graso C_{8-30} ,
 R representa el residuo orgánico de un alcohol $R(OH)_{X+Y}$, teniendo dicho residuo orgánico 2-50 átomos de carbono,
 y
 X es 1-5, Y es 0-10 y X+Y es 1-12.
- 10 En la fórmula (I) anterior, -O- en conexión con POA-O- representa un oxígeno del éter que une covalentemente el poli(oxialquileno) y el residuo orgánico del alcohol. El resto de acilo graso, FA, es un resto acilo de cadena larga que forma un enlace éster (-O-C(=O)-) junto con el -O- del -O-FA.
- 15 El residuo orgánico normalmente es de origen puramente hidrocarburo, es decir, que consiste en restos lineales, ramificados, cíclicos, insaturados y/o aromáticos, *excepto* que puede incluir 1-5 enlaces éter (-COC-) ya sea formando parte de una estructura de anillo o estando unidos directamente a una estructura de anillo. En algunas realizaciones, el residuo orgánico es de origen puramente hidrocarburo.
- 20 En una realización, el residuo orgánico, R, del alcohol $R(OH)_{X+Y}$ tiene 2-50 átomos de carbono, tal como 3-50 átomos de carbono, y tiene solo restos lineales, ramificados y/o insaturados.
- En otra realización, el residuo orgánico, R, del alcohol $R(OH)_{X+Y}$ tiene 2-50 átomos de carbono, tal como 3-50 átomos de carbono, y se selecciona de fenoles sustituidos, sorbitanos o esteroides.
- 25 El residuo orgánico, R, tal como en las realizaciones antes mencionadas, normalmente tiene 2-50 átomos de carbono, p. ej., 3-50 átomos de carbono o 6-50 átomos de carbono, tal como 8-45 átomos de carbono, p. ej., 9-40 átomos de carbono o 10-35 átomos de carbono.
- 30 En las realizaciones donde X+Y es 1, el residuo orgánico normalmente tiene 6-50 átomos de carbono.
- Normalmente, los restos de poli(oxialquileno), POA, cada uno representa un resto $R^1O-[R^2O]_n-R^3$ en donde R^1 se selecciona de hidrógeno, alquilo $C_{1-4}-C(=O)-$ y alquilo C_{1-4} ; cada R^2 y R^3 se selecciona de etil-1,2-eno y propil-1,2-eno; y n es un número entero de 1-150.
- 35 La fracción de poli(oxialquileno) POA es normalmente un resto de poli(oxialquileno) seleccionado de polioxietileno, polioxipropileno y poli(oxietileno-co-oxipropileno).
- En algunas realizaciones interesantes, n varía de 4-150, tal como de 5-100, tal como de 6-75, en particular 6-30.
- 40 En una realización, el poli(oxialquileno) se selecciona de polioxietileno y poli(oxietileno-co-oxipropileno), preferentemente de poli(oxialquilenos), tales como aquellos que tienen un peso molecular promedio en número de 100-20.000 g/mol, tal como 200-20.000 g/mol, en particular 300-5.000 g/mol.
- 45 En una variante de la misma, el poli(oxialquileno) se selecciona de polioxietilenos. Ejemplos ilustrativos de los mismos son PEG-30 y PEG-75.
- En otra variante de la misma, el poli(oxialquileno) se selecciona de poli(oxietileno-co-oxipropileno). Ejemplos ilustrativos del mismo son PEG-5/PPG-5 y PEG-10/PPG-3.5.
- 50 Los ácidos grasos que dan lugar a los restos de acilo graso, FA, tras la esterificación parcial del alcohol $R(OH)_{X+Y}$ son ácidos grasos C_{8-30} , tal como ácidos grasos C_{10-24} . En algunas variantes, los ácidos grasos pueden incluir uno o más enlaces insaturados. Los ejemplos de ácidos grasos son ácido esteárico, ácido láurico y ácido oleico.
- 55 En la fórmula (I), $(POA-O)_X-R(-O-FA)_Y$, X es 1-5, Y es 0-10 y X+Y es 1-12. En algunas realizaciones, X es 1-5 e Y es 0. En otras realizaciones, X es 1 e Y es 1-10. En otras realizaciones más, X es 1-3 e Y es 1-5.
- En algunas realizaciones, el uno o más alcoholes modificados con poli(oxialquileno) tienen un punto de fusión de 0-60 °C, tal como 0-45 °C, en particular 0-30 °C.
- 60 En realizaciones adicionales, el uno o más alcoholes modificados con poli(oxialquileno) tienen una tensión superficial superior a la concentración micelar crítica en agua de 20-55 mN/m, tal como 25-50 mN/m, p. ej., 25-45 mN/m, o 30-50 mN/m, preferentemente 30-45 mN/m. La tensión superficial se determina como se describe en la sección Ejemplos.
- 65 En una realización, la capa comprende 1-10 %, tal como 2-8 %, en particular 3-7 %, en peso seco de dichos uno o más alcoholes modificados con poli(oxialquileno).

En otra realización, la capa comprende 1-10 %, tal como 2-8 %, en particular 3-7 %, en volumen de sólidos de dichos uno o más alcoholes modificados con poli(oxialquileno).

5 Incluso en otra realización, la capa (o un sistema de recubrimiento correspondiente) que comprende 1-20, tal como 2-18, en particular 3-16, g/m² de dichos uno o más alcoholes modificados con poli(oxialquileno).

En una realización particular, la capa comprende uno o más alcoholes modificados con poli(oxialquileno) que incluyen, o consisten en, uno o más esteroides modificados con poli(oxialquileno).

10 Los esteroides son compuestos derivados de terpenos que comparten la estructura genérica (II)



15 en donde la posición 3 (en el anillo A) es hidroxil funcional y en donde (como en el colesterol) la posición 17 normalmente lleva una cadena alifática ramificada (la cadena C₂₀-C₂₇ se presenta como la constitución más típica). Otras posiciones, como la posición 4, la posición 14, etc. también pueden llevar sustituyentes (normalmente grupos metilo), al igual que la estructura puede contener dobles enlaces etilénicamente insaturados, p. ej., entre los carbonos 5 y 6, como en el colesterol, o entre el carbono 8 y 9, como en el lanosterol. Asimismo, el esteroide puede tener uno o más grupos hidroxil distintos del grupo hidroxil en la posición 3.

20 En algunas realizaciones, el esteroide representa el alcohol R-OH, por lo tanto, X+Y es 1.

25 El grupo hidroxil en la posición 3 está disponible para funcionalización, p. ej., modificación con éter, tal como mediante poli(oxialquilenos) para proporcionar esteroides modificados con poli(oxialquileno).

30 Los esteroides modificados con poli(oxialquileno) se pueden producir haciendo reaccionar el alcohol del esteroide con óxido de alquileno, polimerizando de este modo el óxido de alquileno mediante polimerización por apertura de anillo iniciada por el alcohol. Las fuentes típicas de dichos esteroides son Aqualose de Croda, Generol de BASF y Lipolan de Lipo chemicals. Se ha descubierto que la funcionalización del grupo 3-hidroxil de los esteroides con poli(oxialquilenos) proporciona compuestos que son particularmente útiles en recubrimientos antiincrustantes en combinación con biocidas, en particular biocidas orgánicos tales como la piritiona de zinc, piritiona de cobre y Zineb.

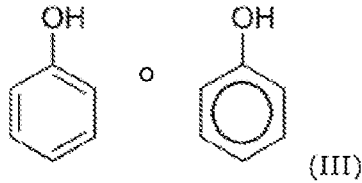
35 En el presente contexto, por "esteroides modificados con poli(oxialquileno)" se debe entender productos que consisten predominantemente en esteroides de la estructura genérica (II) funcionalizados con éter en la posición 3 con un poli(oxialquileno) (es decir, el -OH en la posición 3 se reemplaza por POA-O-).

40 En el presente contexto, la expresión "que consiste predominantemente en" significa que al menos el 75 % en peso de sólidos de los "esteroides modificados con poli(oxialquileno)" consisten en esteroides de la estructura genérica (II) que están funcionalizados con éter en la posición 3 con un poli(oxialquileno). Preferentemente, al menos 80 %, tal como al menos 85, o al menos 90 %, en peso de sólidos de los "esteroides modificados con poli(oxialquileno)" consisten en tales esteroides. El contenido de menos del 100 % del esteroide funcionalizado con éter de la estructura genérica (II) se debe al hecho de que muchas calidades de "esteroides" comercializadas comprenden pequeñas cantidades de impurezas.

45 Ejemplos de esteroides modificados con poli(oxialquileno) son Aqualose L30 y Polychol 20 (de Croda), PEG 75 Flake (de NK Chemicals).

En otra realización particular, el alcohol R(OH)_{X+Y} se selecciona de fenoles.

50 Los fenoles son compuestos de la estructura genérica (III):

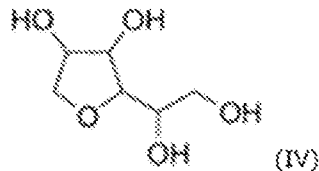


en donde la posición 1 es hidroxil funcional, y donde el hidrógeno en la posición 2, 3, 4, 5 o 6 puede estar sustituido con un resto lineal, ramificado, cíclico, insaturado y/o aromático, que además pueden llevar restos de acilo graso de la fórmula -O-FA como se especifica más arriba. En una variante interesante, el fenilo está sustituido, en particular las posiciones 2, 4 y 6 están sustituidas, por ejemplo, con un grupo estirilo, nonilo y/o butilo. Por consiguiente, en estos últimos casos, el alcohol puede seleccionarse de triestirilfenol, nonilfenol y tributilfenol.

El grupo hidroxil en la posición 1 está disponible para funcionalización como se especifica más arriba por medio de poli(oxialquilenos) para proporcionar fenoles modificados con poli(oxialquileno).

Ejemplos de compuestos a base de fenol son Sapogenat T 080 (de Clariant) y Serdox NSP 14 (de Croda).

En otra realización particular más, el alcohol $R(OH)_{X+Y}$ es un sorbitán. El sorbitán es un compuesto de la estructura genérica (IV):



y corresponde a un alcohol de fórmula general $R(OH)_4$. El sorbitán se puede modificar mediante esterificación parcial de hasta tres de los cuatro grupos -OH mediante ácidos grasos, dejando uno o más grupos -OH sin modificar y disponibles para la modificación de poli(oxialquileno). En algunas realizaciones de la fórmula (I), $(POA-O-)_X-R-(O-FA)_Y$, X es 1-3, Y es 1-3 y X+Y es 4, tal como donde X es 1-2, Y es 2-3, y X+Y es 4.

En una realización específica, el sorbitán modificado con poli(oxialquileno) se basa en trioleato de sorbitán, dejando solo un grupo -OH disponible para funcionalización como se especifica más arriba por medio de poli(oxialquilenos) para proporcionar trioleato de sorbitán modificado con poli(oxialquileno), es decir, X es 1 e Y es 3.

En otra realización particular más, el alcohol se selecciona de alcoholes saturados C_{6-30} de cadena lineal o ramificada, tal como alcoholes primarios saturados de cadena lineal y alcoholes secundarios o terciarios saturados de cadena ramificada. El grupo hidroxil está disponible para funcionalización, p. ej., modificación con éter tal como mediante poli(oxialquilenos) para proporcionar alcoholes C_{6-30} modificados con poli(oxialquileno), p. ej., alcoholes primarios de cadena lineal y alcoholes secundarios y/o terciarios de cadena ramificada modificados con poli(oxialquileno). En alguna realización, dichos alcoholes tienen 8-30 átomos de carbono, tal como 10-24 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de los alcoholes mencionados anteriormente son alcoholes alquílicos C_{8-30} , tal como alcoholes primarios saturados de cadena lineal C_{10-15} , alcoholes C_{13} ramificados y alcohol oleílico.

Un ejemplo de este tipo de alcohol es el Tween 85, de Croda.

Se debe entender que las realizaciones anteriores pueden verse independientemente o en combinación. Por consiguiente, el uno o más alcoholes modificados con poli(oxialquileno) pueden estar representados por diferentes tipos de los especificados anteriormente o por varias variantes dentro del mismo tipo.

De estar presente, el uno o más alcoholes modificados con poli(oxialquileno) normalmente se incluyen en la composición de recubrimiento (y en la capa curada) en una cantidad de 0,01-20 %, p. ej., 0,05-10 %, en peso seco. En determinadas realizaciones, el o los alcoholes modificados con poli(oxialquileno) constituyen 0,05-7 % en peso seco, p. ej., 0,1-5 % en peso seco, en particular 0,5-3 % en peso seco, de la composición de recubrimiento/capa curada. En otras realizaciones determinadas, el o los alcoholes modificados con poli(oxialquileno) constituyen 1-10 % en peso seco, p. ej., 2-9 % en peso seco, en particular 2-7 % en peso seco, o 3-7 % en peso seco, o 3-5 % en peso seco, o 4-8 % en peso seco, de la composición de recubrimiento/capa curada.

Si hay presentes alcoholes modificados con poli(oxialquileno) en la composición de recubrimiento (y en la capa

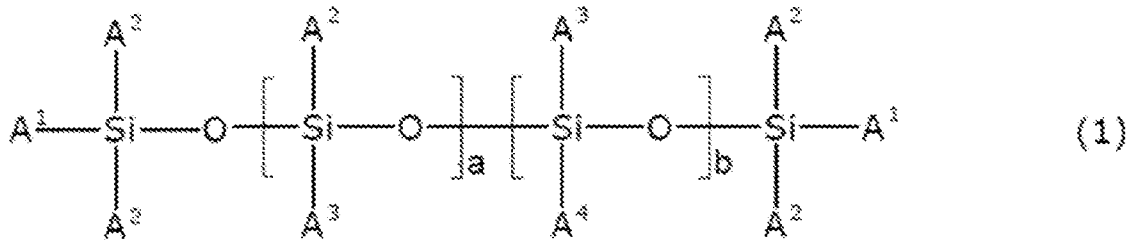
curada), las cadenas de poli(oxialquileno) constituyen normalmente 0,005-10 %, p. ej., 0,025-5 %, en peso seco. En determinadas realizaciones, las cadenas de poli(oxialquileno) constituyen 0,025-3,5 % en peso seco, p. ej., 0,05-2,5 % en peso seco, en particular 0,25-1,5 % en peso seco, de la composición de recubrimiento/capa curada. En otras realizaciones determinadas, las cadenas de poli(oxialquileno) constituyen 0,5-5 % en peso seco, p. ej., 1-4,5 % en peso seco, en particular 1-3,5 % en peso seco, o 1,5-3,5 % en peso seco, o 1,5-2,5 % en peso seco, o 2-4 % en peso seco, de la composición de recubrimiento/capa curada.

Modificación de la matriz aglutinante con poli(oxialquileno)

10 En una variante, la matriz aglutinante tiene cadenas de poli(oxialquileno) incluidas covalentemente como parte de la misma. De estar presente, tales cadenas de poli(oxialquileno) preferentemente representan 1-30 % en peso, tal como 2-20 % en peso, p. ej., 1-10 % en peso, de la matriz aglutinante.

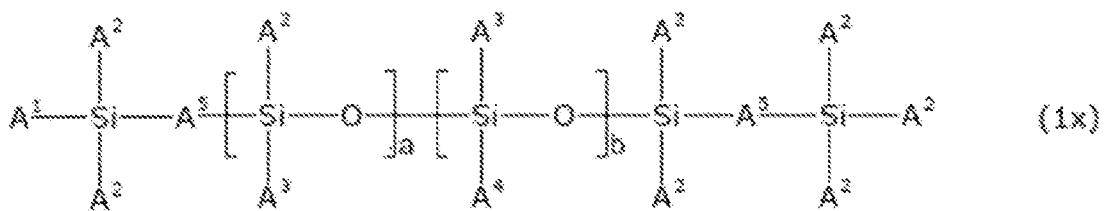
15 Por supuesto, debe entenderse que las cadenas de poli(oxialquileno) que están incluidas en la matriz aglutinante a base de polisiloxano son de origen no silicio.

En una realización, el aglutinante incluye un diorganopolisiloxano curable representado por una fórmula general (1) que se muestra a continuación:



20 en donde cada A¹ se selecciona independientemente de un grupo hidroxilo, un grupo hidrolizable y otro grupo funcional, tal como amina o epoxi; cada A² se selecciona independientemente de alquilo, arilo, alqueno y un grupo hidrolizable; cada A³ y A⁴ se selecciona independientemente de alquilo, aril alqueno y un grupo poli(oxialquileno), en donde, si A³ y/o A⁴ es un grupo poli(oxialquileno), dicho grupo puede estar unido al átomo de silicio a través de un enlazador de alqueno C₂₋₅; a = 1-25.000, b = 1-2.500 y a+b es al menos 5.

30 En una realización alternativa, el aglutinante incluye un diorganopolisiloxano curable representado por una fórmula general (1x) que se muestra a continuación:

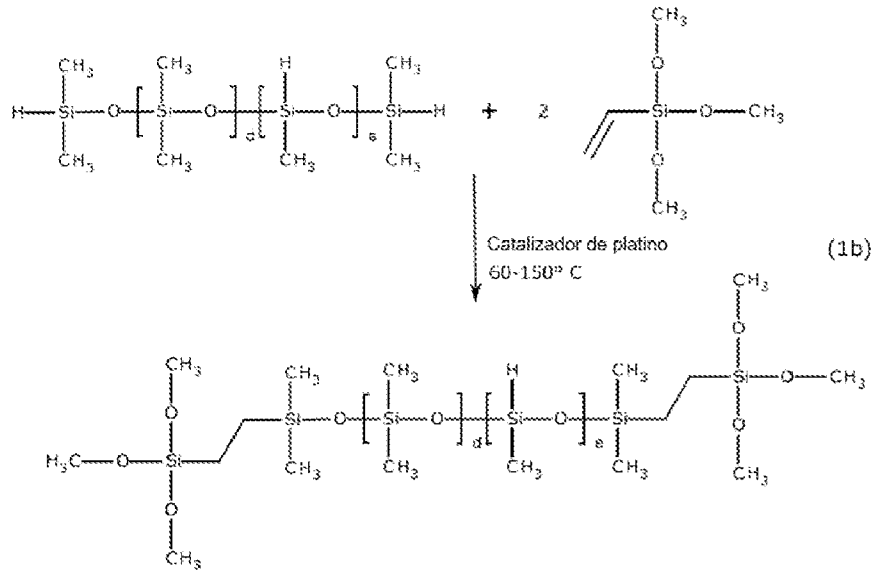


35 en donde cada uno de A¹, A², A³, A⁴, a y b son como anteriormente para la fórmula (1) y en donde cada A⁵ se selecciona independientemente de oxígeno o un grupo alquilo de 2-5 átomos de carbono.

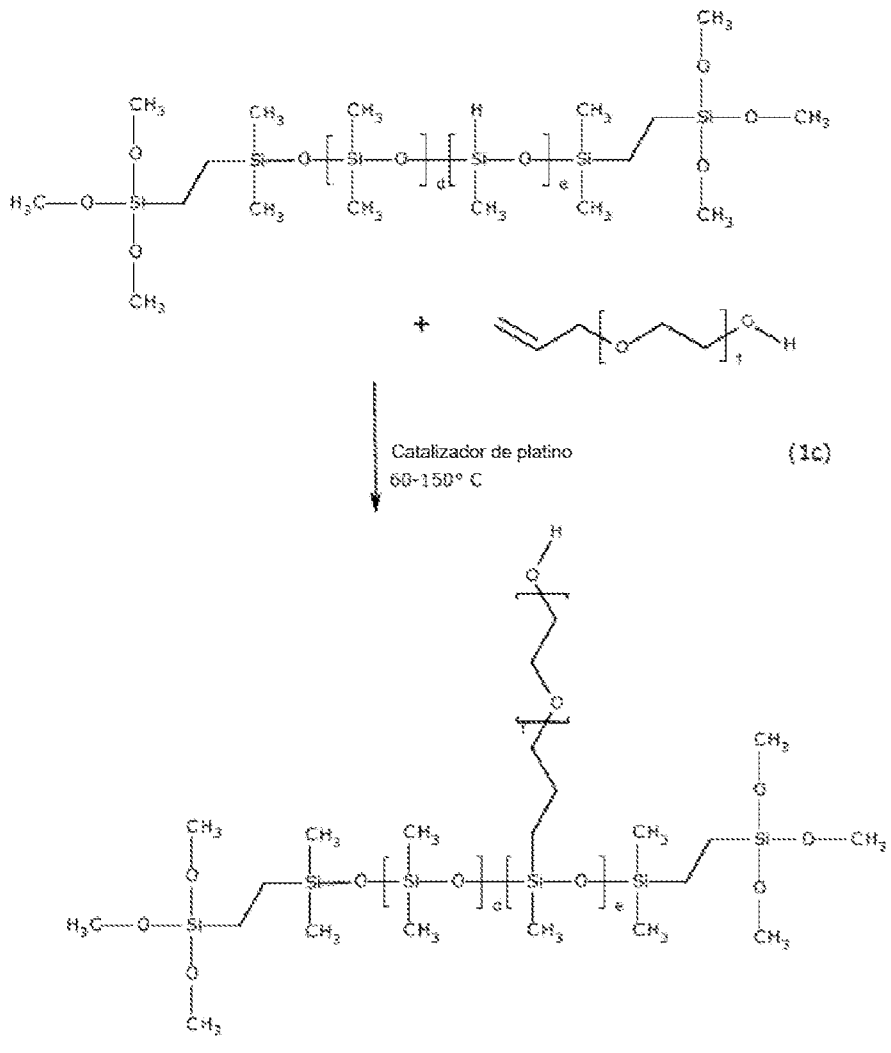
40 En otra realización, el aglutinante de polisiloxano tiene cadenas de poli(oxialquileno) injertadas como cadenas laterales (grupos colgantes), como se muestra a continuación, y se puede preparar mediante una reacción de hidrosililación entre un polisiloxano funcional hidruro y un componente de poli(oxialquileno) que contiene un grupo insaturado (-CH=CH₂) tal como, por ejemplo, un grupo alilo o vinilo, en presencia de un catalizador de hidrosililación, tal como el platino, de acuerdo con la fórmula (1c), donde el ejemplo de un compuesto de poli(oxialquileno) es un poli(etilenglicol) terminado en alilo. La síntesis se lleva a cabo a temperaturas elevadas, tal como 60-150 °C. Para que el polímero sea curable, es necesario funcionalizarlo con un grupo hidrolizable, o mediante otro grupo reactivo, tal como viniltrimetoxisilano. La reacción sigue los mismos principios que cuando se injertan las cadenas de poli(oxialquileno) en el polisiloxano, y se describe en la fórmula (1b), y la funcionalización se puede realizar, pero no necesariamente, antes de la unión de un grupo poli(oxialquileno).

El aglutinante resultante de la reacción (1b) se modifica adicionalmente con un monoalil éter de poli(etilenglicol) como

se describe en la fórmula (1c), dando como resultado un polisiloxano modificado con cadenas de poli(oxialquileo) curable.



5



El aglutinante obtenido puede utilizarse tal cual o en combinación con un diorganosiloxano curable (del tipo genérico presentado en la fórmula 1).

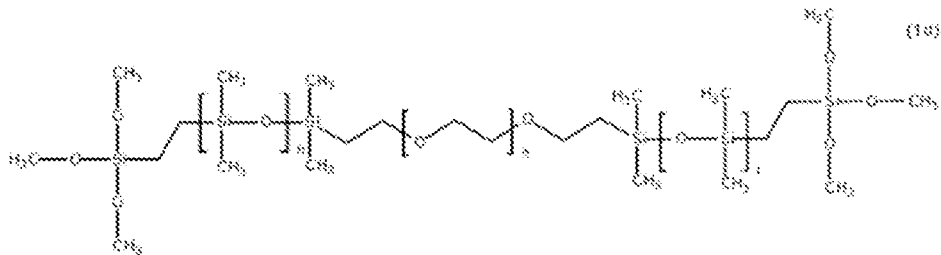
5 Es posible injertar las cadenas de poli(oxialquileno) en el polisiloxano antes de injertar el silano hidrolizable en el polisiloxano (es decir, en orden inverso al de la síntesis descrita en las fórmulas (1b) y (1c)).

Por consiguiente, en una realización interesante, la capa de pintura curada que comprende una matriz aglutinante a base de polisiloxano incluye como parte de la misma cadenas colgantes de poli(oxialquileno).

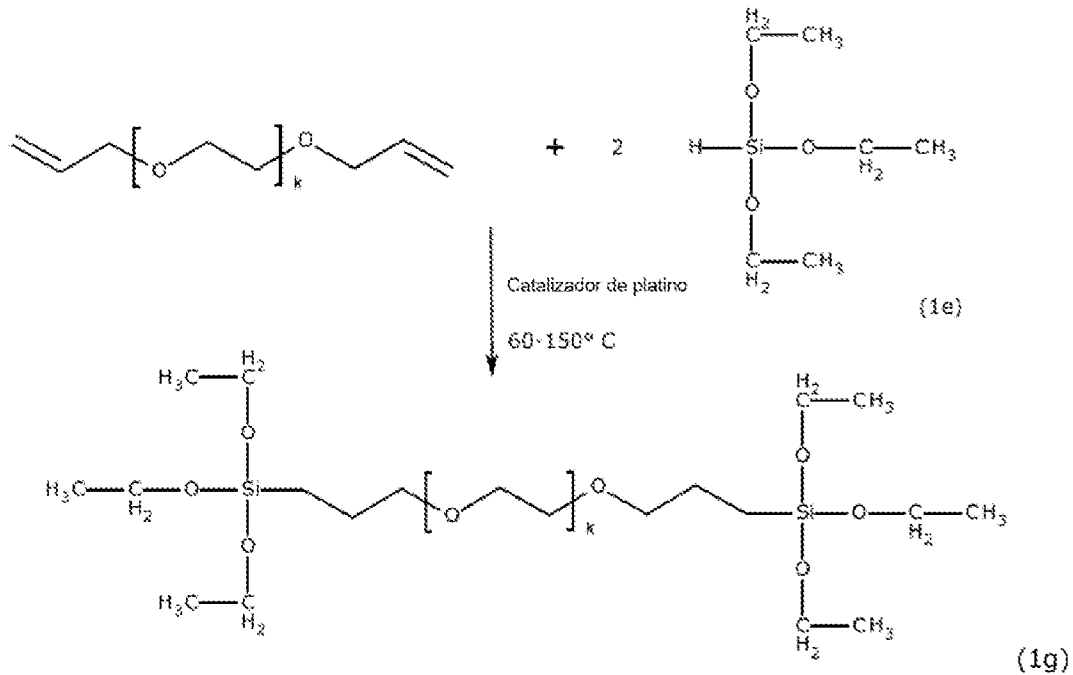
10 La expresión "colgante" significa que las cadenas de poli(oxialquileno) están unidas a la cadena principal de polisiloxano en una posición no terminal y que dichos restos están unidos solo en un extremo, de modo que las cadenas de poli(oxialquileno) colgantes forman un "injerto" en la cadena principal de polisiloxano (matriz). Esta también se puede denominar "ramificada".

15 Las cadenas de poli(oxialquileno) colgantes pueden, en principio, llevar en el extremo libre grupos funcionales (no reactivos), p. ej., grupos que presentan un efecto biocida, etc. Sin embargo, en la mayoría de las realizaciones, las cadenas de poli(oxialquileno) no llevan dichos grupos funcionales, sino que están en forma de poli(oxialquileno) nativo, posiblemente con una caperuza en el extremo, como con un grupo alquilo, o posiblemente terminados con un grupo hidroxilo o metoxi.

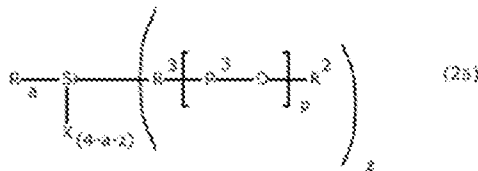
20 Otra variación del aglutinante es un copolímero A-B-A de polisiloxano (A) y un polímero de poli(oxialquileno) (B). Un ejemplo de la estructura del polímero se representa en la fórmula (1d). En esta variación, se introducen unidades de un polímero de poli(oxialquileno) en la cadena principal del polisiloxano para formar un copolímero de bloques alterno. La introducción de grupos poli(oxialquileno) en el aglutinante puede aumentar la hidrofiliidad del aglutinante como se describe en referencia al documento WO 2008/132196. Los aglutinantes se pueden utilizar solos o en combinación, y la estructura del copolímero puede ser A-B-A y B-A-B. En el caso de B-A-B, se requiere una funcionalidad curable colgante, ya que los grupos terminales de la parte de silicona quedarían bloqueados por las cadenas de poli(oxialquileno).



30 En otra variante más, las cadenas de poli(oxialquileno) se obtienen por hidrosililación de un compuesto de poli(oxialquileno) que contiene al menos un grupo insaturado (-CH=CH₂) tal como un grupo alilo o vinilo, con un silano que tiene un grupo hidruro, p. ej., grupos HSi(R*)₃, en donde cada R* se selecciona independientemente de alquilo C₁₋₄ y alcoxi C₁₋₄ (p. ej., metilo, etilo, propilo, butilo, metoxi, etoxi, propoxi y butoxi), siendo al menos uno alcoxi C₁₋₄, tal como por ejemplo trimetoxisilano, trietoxisilano o metildimetoxisilano, en la presencia de un catalizador de hidrosililación, tal como el platino, produciendo un poli(oxialquileno) curable. La reacción se lleva a cabo a temperaturas elevadas, tal como 60-150 °C. La síntesis se describe en la fórmula (1e). El polímero debe utilizarse en combinación con, p. ej., el componente (i) (fórmula 1). Otros ejemplos de silanos útiles incluyen, sin limitación, trietoxisilano, tripropoxisilano, *tert*-butildietoxisilano.



5 En una variante, la hidrofiliidad puede obtenerse (o añadirse a la hidrofiliidad que puede haberse obtenido incorporando cadenas de poli(oxalquileno) al aglutinante (i) como se describe en la sección anterior), mediante el uso de un poli(oxalquileno)silano, tal como el tipo genérico expresado en la fórmula (2a). El poli(oxalquileno)silano reaccionará con el silanol o las cadenas de poli(oxalquileno) en el componente aglutinante (fórmulas (1) o (1e)), y de ese modo incorporará cadenas de poli(oxalquileno).



10 en donde,

- cada R representa, independientemente, un grupo hidrocarburo monovalente no sustituido o sustituido de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo hidrolizable,
- 15 - cada X representa, independientemente, un grupo hidrolizable,
- cada R² se selecciona independientemente de -H, alquilo C₁₋₄ (p. ej., -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃), fenilo (-C₆H₅) y alquilcarbonilo C₁₋₄ (p. ej., -C(=O)CH₃, -C(=O)CH₂CH₃ y -C(=O)CH₂CH₂CH₃), en particular -H y metilo;
- 20 - cada R³ se selecciona independientemente de alquileno C₂₋₅ (p. ej., -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₂CH₃)-, arileno (p. ej., 1,4-fenileno) y alquileno C₂₋₅ sustituido con arilo (p. ej., 1-feniletileno), en particular de alquileno C₂₋₅ tal como -CH₂CH₂- y -CH₂CH(CH₃)-);
- p es 3-50;
- a es 0-2;
- 25 - z es 1-3.

La introducción de unidades de oxalquileno en el organopolisiloxano aumentará la hidrofiliidad del aglutinante, especialmente cuando se utiliza el tipo de óxido de etileno -[CH₂CH₂-O]-.

30 En una realización adicional, la modificación con poli(oxalquileno) del aglutinante consiste en modificaciones A-B-A (como se ha descrito anteriormente) y de cadenas de poli(oxalquileno) colgantes.

Debe entenderse que las cadenas de poli(oxalquileno) forman parte de la matriz aglutinante a base de polisiloxano, es decir, que los restos se incorporan covalentemente a la matriz aglutinante. También debe entenderse que el(los) enlace(s) covalente(s) formado(s) preferentemente no son hidrolizables.

35

Por supuesto, debe entenderse que las cadenas de poli(oxialquileno) que están incluidas en la matriz aglutinante a base de polisiloxano son de origen no silicio.

5 La incorporación de las cadenas de poli(oxialquileno) mencionadas anteriormente a la cadena principal del polímero de polisiloxano se realiza normalmente a través de un grupo de enlace. Se entiende por grupo de enlace el producto de la reacción de dos grupos funcionales que reaccionan mutuamente; un grupo funcional en la cadena principal de polisiloxano y uno en la cadena de poli(oxialquileno). Por ejemplo, un grupo de enlace de amina es resultado, por ejemplo (pero no exclusivamente), de la reacción de un éter glicídico con una amina primaria o secundaria. Ejemplos de grupos de enlace útiles entre las cadenas de poli(oxialquileno) y la cadena principal de polisiloxano son: grupos 10 amina, grupos éter, grupos amida, 1,2,3-triazol, enlaces C-C, dobles enlaces C-C, triples enlaces C-C, enlaces Si-C, enlaces C-S, enlaces S-S, grupos uretano, grupos urea. El grupo de enlace más preferido es el enlace Si-C preparado por reacción de hidrosililación catalizada por platino, donde el grupo funcional en la cadena principal de polisiloxano es un hidruro y el grupo funcional en la cadena de poli(oxialquileno) es un grupo alilo.

15 En algunas realizaciones, se prefiere que las cadenas de poli(oxialquileno) proporcionen una contribución hidrófila permanente a la matriz aglutinante. Por consiguiente, en dichas realizaciones, las cadenas de poli(oxialquileno) están preferentemente desprovistas de cualquier enlace que sea hidrolizable en agua de mar. Por consiguiente, preferentemente, las cadenas de poli(oxialquileno) no incluyen enlaces éster ni enlaces anhídrido ácido.

20 Cuando el sistema aglutinante a base de polisiloxano comentado anteriormente se caracteriza por tener incluido en el mismo, como parte de la matriz aglutinante, uno o más componentes polisiloxano que están modificados con cadenas de poli(oxialquileno), dichos componentes polisiloxano, al reaccionar con otros componentes polisiloxano y reticulantes, proporcionarán propiedades hidrófilas al sistema aglutinante. Como alternativa, las cadenas de poli(oxialquileno) funcionalizadas con silanos reactivos que les permiten reaccionar con el aglutinante de polisiloxano, 25 o las cadenas de poli(oxialquileno), y formar un enlace no hidrolizable, también pueden usarse.

Los componentes polisiloxano deben incluir grupos reactivos con el silicio, tales como los grupos Si-OH, grupos hidrolizables tales como Si-OR (tales como grupos alcoxi, oxima, acetoxi, etc.), etc., para facilitar la reacción con otros componentes del sistema aglutinante a base de polisiloxano.

30 Si las cadenas modificadas con poli(oxialquileno) están presentes unidas covalentemente a la matriz aglutinante en la composición de recubrimiento (y en el recubrimiento curado), las cadenas de poli(oxialquileno) constituyen normalmente 1-30 %, p. ej., 2-25 %, en peso seco. En determinadas realizaciones, las cadenas de poli(oxialquileno) constituyen 3-20 % en peso seco, p. ej., 5-20 % en peso seco, en particular 6-17 % en peso seco, de la composición 35 de recubrimiento/capa curada. En otras realizaciones determinadas, las cadenas de poli(oxialquileno) constituyen 3-15 % en peso seco, p. ej., 4-12 % en peso seco, en particular 3-10 % en peso seco, o 4-9 % en peso seco, o 5-10 % en peso seco, o 7-12 % en peso seco, de la composición de recubrimiento/capa curada.

Aminas estéricamente impedidas

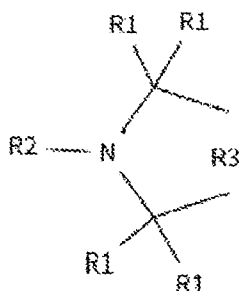
40 Un componente obligatorio de la capa antiincrustante y/o de la capa de enlace (y la composición de recubrimiento correspondiente) es la una o más aminas estéricamente impedidas (en particular derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina). Los presentes inventores han descubierto que los restos de amina impedida (p. ej., restos de 2,2,6,6-tetraalquil piperidina) de dichas aminas estéricamente impedidas, cuando se utilizan en combinación con 45 componentes que comprenden cadenas de poli(oxialquileno), mejoran el rendimiento antiincrustante del sistema/capa antiincrustante a base de polisiloxano incorporado.

En una realización, la amina estéricamente impedida está presente en la composición de la capa de enlace y en la capa. En otra realización, la amina estéricamente impedida está presente en la composición antiincrustante y en la 50 capa.

Parece que la existencia del motivo de amina estéricamente impedida (p. ej., un motivo de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina) juega un papel importante para la funcionalidad de las aminas estéricamente impedidas. De otro modo, se prevé que sea aplicable una amplia gama de derivados, incluidos aquellos presentes como moléculas discretas, aquellos que 55 forman parte de estructuras oligoméricas o poliméricas y aquellos que se incorporan covalentemente a la matriz aglutinante.

De acuerdo con la invención, la(s) amina(s) estéricamente impedida(s) comprende(n) restos de amina impedida de fórmula general I:

60



en donde

- 5 cada R1 es independientemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, preferentemente metilo;
 R2 se selecciona de -H, alquilo C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, alquenilo C₂₋₃₀ lineal o ramificado
 opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, -OH (correspondiente a NO^{*}), alcoxi C₁₋₃₀ lineal o
 ramificado opcionalmente sustituido, alqueniloxi C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, ariloxi
 10 opcionalmente sustituido, alquilcarbonilo C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, alquenilcarbonilo C₁₋₃₀
 lineal o ramificado opcionalmente sustituido y arilcarbonilo opcionalmente sustituido;
 R3 es un grupo divalente opcionalmente sustituido que forma un anillo N-heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros junto
 con el grupo interviniente -C(R1)₂-N(R2)-C(R1)₂;
 y en donde R2 y/o R3 con los significados mencionados anteriormente pueden estar unidos a uno o más restos de
 15 amina impedida, cada uno de los cuales tiene independientemente la fórmula general I. Preferentemente R1 es
 metilo.

En algunas realizaciones, R2 se selecciona de alquilo C₁₋₃₀ opcionalmente sustituido, alquenilo C₁₋₃₀ opcionalmente
 sustituido, arilo opcionalmente sustituido, -OH, alcoxi C₁₋₃₀ opcionalmente sustituido, alqueniloxi C₁₋₃₀ opcionalmente
 20 sustituido, ariloxi opcionalmente sustituido, alquilcarbonilo C₁₋₃₀ opcionalmente sustituido, alquenilcarbonilo C₁₋₃₀
 opcionalmente sustituido y arilcarbonilo opcionalmente sustituido, en particular alquilo C₁₋₃₀ opcionalmente sustituido,
 alquenilo C₁₋₃₀ opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi C₁₋₈ opcionalmente sustituido,
 alqueniloxi C₁₋₈ opcionalmente sustituido, ariloxi opcionalmente sustituido, alquilcarbonilo C₁₋₈ opcionalmente
 sustituido, alquenilcarbonilo C₁₋₈ opcionalmente sustituido y arilcarbonilo opcionalmente sustituido.

25 En otra realización, R2 se selecciona de alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, alquilcarbonilo C₁₋₄.

En algunas realizaciones, R3 se selecciona de -CH₂-C(~)-CH₂- (correspondiente a piperidina) y -CH₂-N(~)-CH₂-
 (correspondiente a piperazina), en particular -CH₂-C(~)-CH₂-, donde "~" designa átomo(s) de hidrógeno y/o el(los)
 30 punto(s) de unión para un sustituyente, un enlazador, un armazón, un dendrímero, o un polímero, o similar.

En determinadas realizaciones, R3 se selecciona de -CH₂-C(R4)-CH₂- (correspondiente a piperidina) y -CH₂-N(R4)-
 CH₂- (correspondiente a piperazina), en particular -CH₂-C(R4)-CH₂-, donde R4 es como se define (de forma general y
 específica) a continuación para la fórmula general II.

35 En este caso se prefiere que R2 no sea -H, porque la presencia de una amina secundaria en la composición
 antiincrustante/composición de la capa de enlace que conduce a la capa antiincrustante tendrá un efecto perjudicial
 en la formación de la matriz aglutinante a base de polisiloxano.

Asimismo, se cree que es preferible no seleccionar R2 de -H y -OH.

40 En algunas realizaciones, las aminas estéricamente impedidas son moléculas discretas que incluyen solo un resto de
 amina impedida, en particular un resto de piperidina de fórmula general II (a continuación).

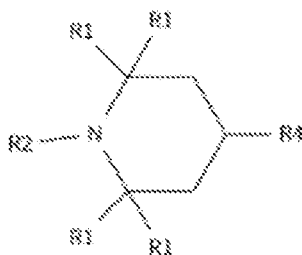
En otras realizaciones, las aminas estéricamente impedidas son oligómeros que incluyen, p. ej., 2-20, restos de amina
 45 impedida, en particular restos de piperidina de fórmula general II (a continuación). En variantes de las mismas, los
 restos están unidos entre sí.

En otras realizaciones más, las aminas estéricamente impedidas son polímeros oligómeros que incluyen, p. ej., 5-200,
 restos de amina impedida, en particular restos de piperidina de fórmula general II (a continuación), como restos
 50 repetidos de la cadena principal o restos injertados repetidos de una estructura de polímero.

En variantes de lo antes mencionado, las aminas estéricamente impedidas se inmovilizan en la matriz aglutinante a
 base de polisiloxano.

55 De manera más particular, la(s) amina(s) estéricamente impedida(s) se selecciona(n) de derivados de 2,2,6,6-
 tetraalquilpiperidina, es decir, los restos de amina impedida son restos de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina de fórmula

general II:



5 en donde R1 y R2 se definen como anteriormente; y R4 representa un átomo(s) de hidrógeno y/o el(los) punto(s) de unión de un polímero.

En algunas variantes, un sustituyente como R4 se selecciona de aquellos sustituyentes definidos a continuación como sustituyentes de heterociclilo.

10 En alguna realización, R4 representa cero (donde la posición 4 de la piperidina no está sustituida), uno o dos sustituyentes seleccionados de alquilo C₁₋₃₀, alqueno C₁₋₃₀, arilo, hidroxilo, alcoxi C₁₋₃₀, alquenoilo C₁₋₃₀, arilo, alquilcarbonilo C₁₋₃₀, alquenoilcarbonilo C₁₋₃₀, arilcarbonilo, alquilcarbonilo C₁₋₃₀, alquenoilcarbonilo C₁₋₃₀ y arilcarbonilo; y en donde el sustituyente R4 con los significados mencionados anteriormente puede estar unido a uno o más restos de amina impedida, cada uno de los cuales tiene independientemente la fórmula general II.

20 En algunas realizaciones, R4 se selecciona de alquilo C₁₋₃₀, alqueno C₁₋₃₀, arilo, alcoxi C₁₋₃₀, alquenoilo C₁₋₃₀, arilo, alquilcarbonilo C₁₋₃₀, alquenoilcarbonilo C₁₋₃₀, arilcarbonilo, alquilcarbonilo C₁₋₃₀, alquenoilcarbonilo C₁₋₃₀ y arilcarbonilo, en particular de alcoxi C₁₋₈, alquenoilo C₁₋₈, arilo, alquilcarbonilo C₁₋₈, alquenoilcarbonilo C₁₋₈ y arilcarbonilo.

25 En otras realizaciones, R4 representa dos sustituyentes que forman una estructura espiro, p. ej., una estructura espiro de naturaleza heterociclilo. El término "espiro" tiene su significado habitual en química orgánica; es decir, dos o más anillos que comparten un átomo común.

30 Variantes de aminas estéricamente impedidas, tales como los derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, son muy abundantes en la literatura y en fuentes comerciales. Debido al hecho de que, por ejemplo, la 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina como molécula discreta migra fácilmente en recubrimientos a base de polisiloxano, es deseable modificar la tendencia a migrar mediante derivatización estructural, p. ej., modificando la solubilidad en agua, y/o aumentando el peso molecular (reduciendo así la movilidad), o incluso mediante inmovilización covalente del resto de amina estéricamente impedida (p. ej., el resto piperidina).

En una realización, los restos de amina estéricamente impedida están presentes dentro de moléculas discretas.

35 En otra realización, los restos de amina estéricamente impedida están presentes como parte de una estructura oligomérica o polimérica.

En otra realización más, los restos de amina estéricamente impedida están presentes inmovilizados en la matriz aglutinante.

40 Por consiguiente, a continuación se presentarán con fines ilustrativos varios ejemplos de derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina.

En algunas realizaciones, los derivados de piperidina están presentes como moléculas discretas.

45 En otras realizaciones, los derivados de piperidina son aquellos que forman parte de una estructura oligomérica o polimérica.

50 En una variante, dichos derivados de piperidina oligoméricos/poliméricos son, por ejemplo, los de naturaleza (met)acrilato descritos en el documento WO 2016/105974 y que tienen la fórmula (R^b)_m-R^a-NH-C(=O)-LX, en donde

X es



- 5 R¹, R², R⁷ y R⁸ se selecciona independientemente de alquilo C₁₋₄, preferentemente metilo;
 R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo C₁₋₄, preferentemente hidrógeno;
 A se selecciona como R³ arriba para la fórmula general I y la fórmula general II, preferentemente no N-H;
 L se selecciona de -O- y un enlace sencillo, preferentemente -O-;
 m es un número entero de 1 a 6;
 R^a es un grupo conector que tiene una valencia de m+1, preferentemente alquileno C₁₋₆ o un polirradical hidrocarburo;
 10 R^b es un grupo funcional (alquil)acrililoxi de fórmula OC(=O)-C(R^d)=CH₂ en donde R^d es metilo o hidrógeno.

En otra variante, el(los) derivado(s) de piperidina se selecciona(n) independientemente de polímeros que comprenden los siguientes segmentos:



- 15 en donde n designa un número entero de 3-100.

- 20 Ejemplos ilustrativos de aminas comerciales estéricamente impedidas del tipo 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina son: Sabostab UV 65 (N-CH₃), Sabostab UV 40 (N-H), Sabostab UV 79 (N-H) de Sabo S.p.A.; Hostavin 3058 (N-Acilo), Hostavin 3070 (Oligomérico) de Clariant; Tinuvin 622 (Oligomérico), Tinuvin 144 (N-CH₃), Flamestab NOR 116 (N-O-R), Chimassorb 944 (N-H), Tinuvin 249 (N-O-R), Tinuvin 440 (N-Acilo), Tinuvin 152 (N-O-R), Tinuvin 123 (N-O-R), Uvinul 4050 H (N-H), Lignostab 1198 (N-O*, monómero), Uvinul 5050 H (N-H, polimérico) de BASF; ADK STAB LA-52 (N-CH₃), ADK STAB LA-68 (N-H), ADK STAB LA-82 (N-CH₃) de Adeka Palmarole; y UBS-0822 (N-H, siloxano), UBS-0541 (N-H, siloxano) de Gelest.

- 30 Normalmente, la(s) amina(s) estéricamente impedida(s), p. ej., derivado(s) de piperidina, están presentes en una cantidad total de 0,05-10 %, tal como 0,08-8 %, o tal como 0,1-7 %, tal como 0,12-5 %, en particular 0,15-3 %, en peso seco de dicha capa (o composición de recubrimiento).

- 35 Debido a que se cree que el motivo de amina estéricamente impedida, p. ej., el motivo 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, al menos en parte es responsable del mejor rendimiento, se cree que los restos de amina impedida, en particular los restos de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, preferentemente deben estar presente en una cantidad de 0,003-0,5, tal como 0,005-0,2, p. ej., 0,008-0,2, en particular 0,01-0,1, mol/kg de la capa.

- En otra realización, los restos de amina estéricamente impedida, p. ej., los restos de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, están presentes en la capa en una cantidad de 0,015-100, tal como 0,04-100, en particular 0,08-15, mol/kg de las cadenas de poli(oxialquileno).

- 40 En una realización donde las cadenas de poli(oxialquileno) están presentes en moléculas discretas de la capa (es decir, no inmovilizadas), la capa normalmente comprende 0,3-12, tal como 0,4-8, en particular 0,5-6, g/m² de dichas cadenas de poli(oxialquileno) y 0,1-20, tal como 0,2-10, en particular 0,3-6, g/m² de dicha una o más aminas estéricamente impedidas, en particular derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina.

- 45 En otra realización donde las cadenas de poli(oxialquileno) están presentes en moléculas discretas de la capa (es decir, no inmovilizadas), la capa comprende 0,3-6 %, tal como 0,4-4 %, en particular 0,5-3 %, en peso seco de dichas una o más cadenas de poli(oxialquileno) y 0,1-10 %, tal como 0,2-5 %, en particular 0,3-3 %, en peso seco de dicha una o más aminas estéricamente impedidas, en particular derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina.

- 50 Incluso en otra realización donde las cadenas de poli(oxialquileno) están inmovilizadas en el aglutinante, la capa normalmente comprende 1-60, tal como 2-40, en particular 3-30, g/m² de dichas cadenas de poli(oxialquileno) y 0,1-20, tal como 0,2-10, en particular 0,3-6, g/m² de dicha una o más aminas estéricamente impedidas, en particular derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina.

- 55 En otra realización donde las cadenas de poli(oxialquileno) están presentes en moléculas discretas de la capa (es decir, no inmovilizadas), la capa comprende 1-30 %, tal como 2-20 %, en particular 3-15 %, en peso seco de dichas una o más cadenas de poli(oxialquileno) y 0,1-10 %, tal como 0,2-5 %, en particular 0,3-3 %, en peso seco de dicha

una o más aminas estéricamente impedidas, en particular derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina.

5 Cuando la(s) amina(s) estéricamente impedida(s) es(son) de la fórmula general II, el(los) derivado(s) de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina se selecciona(n) normalmente de los siguientes tipos: derivados de N-H piperidina, derivados de N-alkil C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-alkenil C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-aryl piperidina, derivados de N-hidroxilpiperidina, derivados de N-alkoxi C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-alkeniloxi C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-aryl oxipiperidina, derivados de N-alkilcarbonil C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-alkenilcarbonil C₁₋₃₀ piperidina y derivados de N-arylcarbonil piperidina. Los sustituyentes del N pueden, por tanto, sustituirse como se ha definido para R3 anteriormente.

10 Se prefieren los siguientes tipos: derivados de N-alkil C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-alkenil C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-aryl piperidina, derivados de N-alkoxi C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-alkeniloxi C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-aryl oxipiperidina, derivados de N-alkilcarbonil C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-alkenilcarbonil C₁₋₃₀ piperidina y derivados de N-arylcarbonil piperidina.

15 En algunas realizaciones los siguientes tipos son más preferidos: derivados de N-alkil C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-alkenil C₁₋₃₀ piperidina y derivados de N-aryl piperidina, en particular derivados de N-alkil C₁₋₃₀-piperidina.

20 En otras realizaciones son más preferidos los siguientes tipos: derivados de N-alkoxi C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-alkeniloxi C₁₋₃₀ piperidina y derivados de N-aryl oxipiperidina, en particular derivados de N-alkoxi C₁₋₃₀piperidina.

25 Incluso en otras realizaciones más preferidas se prefieren los siguientes tipos: derivados de N-alkilcarbonil C₁₋₃₀ piperidina, derivados de N-alkenilcarbonil C₁₋₃₀piperidina y derivados de N-arylcarbonil piperidina, en particular derivados de N-alkilcarbonil C₁₋₃₀ piperidina.

El tipo de sustituyente (o ausencia del mismo) en el átomo de N del resto 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina influye en el valor de pKa del derivado de piperidina, lo que a su vez puede influir en la eficiencia del efecto estabilizador de las cadenas de poli(oxialquileno).

30 Por ejemplo, los valores de pKa (y valores de pKb) de las clases típicas de grupos mencionadas anteriormente son los siguientes:

Estructura	pKa	pKB
>N-H	8,0-9,7	aproximadamente 5,0
>N-alkilo	7,5-8,2	5,1-5,5
>N-alkoxi	aproximadamente 4,2	aproximadamente 9,6
>N-acilo	aproximadamente 2,0	-

35 Sin quedar ligados a teoría particular alguna, se prevé que los valores de pKa de los derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina preferentemente sean inferiores a 8,5. Por consiguiente, se prefiere que el N esté sustituido (es decir, que no sea N-H). Más preferentemente, el pKa es inferior a 8,0, tal como inferior a 7,0, p. ej., inferior a 6,0 o incluso inferior a 5,0.

40 Adicionalmente, se prefiere que los derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina (así como generalmente las aminas estéricamente impedidas) en la estructura general de la fórmula I o II no incluyan ninguna amina primaria o amina secundaria. Adicionalmente, las estructuras de fórmula I o II preferentemente no deben incluir ninguna amina terciaria no impedida.

45 Se debe entender que las realizaciones anteriores pueden verse independientemente o en combinación.

En algunas realizaciones, dicho(s) derivado(s) de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina está(n) en forma líquida a 20 °C.

50 En algunas realizaciones, la(s) amina(s) estéricamente impedida(s), en particular el(los) derivado(s) de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, tienen una solubilidad en agua a 20 °C como máximo de 0,1 % en peso, preferentemente inferior al 0,01 % en peso, más preferentemente inferior al 0,001 % en peso, aún más preferentemente inferior al 0,0001 % en peso.

55 En una realización, el(los) componente(s) que tiene(n) cadenas de poli(oxialquileno) se selecciona(n) de aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno) y alcoholes modificados con poli(oxialquileno) (véanse las secciones "Aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno)" y "Alcoholes modificados con poli(oxialquileno)" más arriba).

En otra realización, el(los) componente(s) que tiene(n) cadenas de poli(oxialquileno) se selecciona(n) de modificaciones de poli(oxialquileno) de la matriz aglutinante (véase la sección "Modificación de poli(oxialquileno) de la

matriz aglutinante" más arriba).

Cuando cualquier grupo R (en particular R1, R2, R3 y R4) se describen como "opcionalmente sustituidos", esto significa que pueden estar sustituidos en cualquier posición adecuada con halógeno (-F, -Cl, -Br o -I), alquilo -C₁-C₄ u -OH.

Biocidas

Aunque no es particularmente necesario, se debe entender que la capa puede comprender uno o más biocidas.

En el presente contexto, el término "biocida" se refiere a una sustancia activa destinada a destruir, impedir, hacer inofensivo, prevenir la acción de, o de otro modo ejercer un efecto de control sobre, cualquier organismo nocivo por medios químicos o biológicos.

Ejemplos ilustrativos de biocidas son aquellos seleccionados de metalo-ditiocarbamatos tales como bis(dimetilditiocarbamato)zinc, etilen-bis(ditiocarbamato)zinc, etilen-bis(ditiocarbamato)manganeso, dimetilditiocarbamato de zinc y complejos entre estos; bis(1-hidroxi-2(1H)-piridintionato-O,S)-cobre; acrilato de cobre; bis(1-hidroxi-2(1H)-piridin-tionato-O,S)-zinc; dicloruro de fenil(bispiridil)-bismuto; biocidas metálicos tales como óxido de cobre (I), óxido cuproso, cobre metálico, aleaciones de metales de cobre tales como aleaciones de cobre-níquel como el bronce de cobre; sales metálicas tales como el tiocianato cuproso, carbonato de cobre básico, hidróxido de cobre, metaborato de bario, cloruro de cobre, cloruro de plata, nitrato de sulfuro de plata y sulfuro de cobre; compuestos nitrogenados heterocíclicos tales como 3a,4,7,7a-tetrahidro-2-((triclorometil)-tio)-1H-isoidol-1,3(2H)-diona, piridin-trifenilborano, 1-(2,4,6-triclorofenil)-1H-pirrol-2,5-diona, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonyl)-piridina, 2-metil-4-*tert*-butilamino-6-ciclopropilamina-s-triazina y derivados de quinolina; compuestos de azufre heterocíclicos tales como 2-(4-tiazolil)benzimidazol, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-octil-3(2H)-isotiazolina (Sea-Nine[®]-211N), 1,2-benz-isotiazolin-3-ona y 2-(tiocianatometil)-benzotiazol; derivados de urea tales como N-(1,3-bis(hidroximetil)-2,5-dioxo-4-imidazolidinil)-N,N'-bis(hidroximetil)urea y N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea, N,N-dimetilclorofenilurea; amidas o imidas de ácidos carboxílicos; ácidos sulfónicos y ácidos sulfénicos tales como 2,4,6-triclorofenil maleimida, 1,1-dicloro-N-((dimetilamino)sulfonyl)-1-fluoro-N-(4-metilfenil)-metanosulfenamida, 2,2-dibromo-3-nitrilo-propionamida, N-(fluorodiclorometiltio)-ftalimida, N,N-dimetil-N'-fenil-N'-(fluorodiclorometiltio)-sulfamida y N-metilol formamida; sales o ésteres de ácidos carboxílicos tales como fenilcarbamato de 2-((3-yodo-2-propinil)oxi)-etanol y propionato de N,N-didecil-N-metil-poli(oxietil)amonio; aminas tales como deshidroabietilaminas y cocodimetilamina; metano sustituido tal como di(2-hidroxi-etoxi)metano, 5,5'-dicloro-2,2'-dihidroxidifenilmetano y bistiocianato de metileno; benceno sustituido tal como 2,4,5,6-tetracloro-1,3-bencenodicarbonitrilo, 1,1-dicloro-N-((dimetilamino)-sulfonyl)-1-fluoro-N-fenilmetanosulfenamida y 1-((diyodometil)sulfonyl)-4-metil-benceno; halogenuros de tetraalkilfosfonio tales como cloruro de tri-n-butiltetradecilfosfonio; derivados de guanidina tales como clorhidrato de n-dodecilguanidina; disulfuros tales como bis-(dimetiltiocarbamoil)-disulfuro, disulfuro de tetrametiltiuram; compuesto que contiene imidazol, tal como medetomidina; 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil pirrol; bis(N-ciclohexil-diazonio dioxi) cobre, tiabendazol, N-trihalometil tioftalimidias, tiosulfamidias de trihalometilo, capsaicina, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo, 1,4-ditaaantraquinona-2,3-dicarbonitrilo (ditanona), furanonas tales como 3-butil-5-(dibromometiliden)-2(5H)-furanona, lactonas macrocíclicas tales como las avermectinas; y mezclas de los mismos.

En el presente caso, se prefiere que el biocida (si está presente) no comprenda estaño.

Los biocidas preferidos en este caso son aquellos seleccionados del grupo que consiste en 2,4,5,6-tetracloroisofaltonitrilo (clorotalonil), tiocianato de cobre (sulfocianato cuproso), N-dicloro-fluorometiltio-N',N'-dimetil-N-fenilsulfamida (diclofluanida), 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diurón), N²-*tert*-butil-N⁴-ciclopropil-6-metil-1,3,5-triazina-2,4-diamina (cibutrina), 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo, (2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil pirrol; tralopirilo), N²-*tert*-butil-N⁴-ciclopropil-6-metil-1,3,5-triazina-2,4-diamina (cibutrina), (RS)-4-[1-(2,3-dimetilfenil)etil]-3H-imidazol (medetomidina), 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT, Sea-Nine[®] 211N), dicloro-N-((dimetilamino)sulfonyl)flúor-N-(p-tolil)metanosulfenamida (tolilfluanida), tiocianato de 2-(tiocianometiltio)-1,3-benzotiazol ((2-benzotiazoliltio)metilo; TCMTB), trifenilborano piridina (TPBP); bis(1-hidroxi-2(1H)-piridintionato-O,S)-(T-4) zinc (piridintona de zinc; piritona de zinc), bis(1-hidroxi-2(1H)-piridintionato-O,S)-T-4) cobre (piridintona de cobre; piritona de cobre), etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de zinc (etilen-N-N'-ditiocarbamato de zinc; Zineb), óxido de cobre (I), cobre metálico, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diurón) y diyodometil-p-tolilsulfona; Amical 48. Preferentemente se selecciona al menos un biocida de la lista anterior.

En una realización preferida (de las variantes donde se incluyen uno o más biocidas), los biocidas se seleccionan preferentemente de biocidas que son eficaces contra incrustaciones blandas tales como limo y algas. Ejemplos de tales biocidas son N²-*tert*-butil-N⁴-ciclopropil-6-metil-1,3,5-triazin-2,4-diamina (cibutrina), 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT, Sea-Nine[®] 211N), bis(1-hidroxi-2(1H)-piridintionato-O,S)-(T-4) zinc (piridintona de zinc; piritona de zinc), bis(1-hidroxi-2(1H)-piridintionato-O,S)-T-4) cobre (piridintona de cobre; piritona de cobre; omadina de cobre) y etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de zinc (etilen-N-N'-ditiocarbamato de zinc; Zineb), óxido de cobre (I), cobre metálico, tiocianato de cobre, (sulfocianato cuproso), bis(1-hidroxi-2(1H)-piridintionato-O,S)-T-4) cobre (piridintona de cobre; piritona de cobre; omadina de cobre).

En algunas realizaciones, al menos un biocida es un biocida orgánico. En una realización adicional particularmente preferida, el uno o más biocidas son biocidas orgánicos, tales como un complejo de piritiona, tal como piritiona de zinc o tal como piritiona de cobre. Los biocidas orgánicos son aquellos que son total o parcialmente de origen orgánico.

5 En una realización importante, el uno o más biocidas comprenden al menos uno de bis(1-hidroxi-2(1H)-piridintionato-O,S)-(T-4) zinc (piridintiona de zinc; piritona de zinc), bis(1-hidroxi-2(1H)-piridintionato-O,S)-(T-4) cobre (piridintiona de cobre; piritona de cobre) y etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de zinc (etilen-N-N'-ditiocarbamato de zinc; Zineb).

10 Como se detalla en el documento US 7.377.968, en aquellos casos en los que el biocida se agota rápidamente de la película debido, p. ej., a una alta solubilidad en agua o un alto nivel de inmiscibilidad con la composición de la matriz, puede ser ventajoso agregar uno o más de el(los) biocida(s) en forma encapsulada como un medio para controlar la dosis de biocida y prolongar la vida útil efectiva de la película. También se pueden agregar biocidas encapsulados si el biocida libre altera las propiedades de la matriz de polisiloxano de una manera que es perjudicial para su uso como recubrimiento antiincrustante (p. ej., integridad mecánica, tiempos de secado, etc.).

15 En una realización, el biocida es 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona encapsulado (Sea-Nine CR2).

20 El biocida tiene preferentemente una solubilidad en el intervalo de 0-20 mg/l, tal como 0,00001-20 mg/l, en agua a 25 °C.

En una realización, la capa comprende 2-20 %, tal como 4-16 %, en particular 5-13 %, en peso seco de dichos uno o más biocidas.

25 En otra realización, la capa comprende 1-13 %, tal como 2-10 %, en particular 3-8 %, en volumen de sólidos de dichos uno o más biocidas.

Incluso en otra realización, la capa comprende de 2 a 35, tal como 3-30, en particular 4-25, g/m² de dicho uno o más biocidas.

30 Se debe entender que las realizaciones anteriores pueden aplicarse de forma independiente o en combinación.

En algunas realizaciones, no se incluye biocida.

35 *Realizaciones específicas de la invención*

En una realización, la composición antiincrustante comprende:

40 40-98 %, tal como 60-95 %, en peso seco de una matriz aglutinante a base de polisiloxano en donde más del 65 % en peso de la matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano, 0,1-20 %, tal como 1-10 %, en peso seco de uno o más aditivos, 0-25 %, tal como 0,1-15 %, en peso seco de uno o más pigmentos y cargas, 0,5-10 %, tal como 0,7-8 %, en particular 1-6 %, en peso seco de una o más cadenas de poli(oxialquileno), y 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en peso seco de uno o más derivados de piperidina.

45 En otra realización, la composición antiincrustante comprende:

50 50-90 % en peso seco de una matriz aglutinante a base de polisiloxano, en donde más del 60 % en peso de la matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano, en particular 60-99,5 %, o incluso 70-99 %, o 90-97 %, y el resto de la matriz aglutinante está hecha preferentemente de restos de oligómero/polímero hidrófilo y cualquier reticulante. Los restos de oligómero/polímero hidrófilo representan preferentemente hasta un 1-30 % en peso, tal como 2-20 % en peso, p. ej., 1-10 % en peso, de la matriz aglutinante, 0,1-20 %, tal como 1-10 %, en peso seco de uno o más aditivos, 0-25 %, tal como 0,1-15 %, en peso seco de uno o más pigmentos y cargas, y 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en peso seco de uno o más derivados de piperidina.

En otra realización, la composición antiincrustante comprende:

60 50-90 % en peso seco de una matriz aglutinante a base de polisiloxano, en donde más del 60 % en peso de la matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano, en particular 60-99,5 %, o incluso 70-99 %, o 90-97 %, y el resto de la matriz aglutinante está hecha preferentemente de restos de oligómero/polímero hidrófilo y cualquier reticulante. Los restos de oligómero/polímero hidrófilo representan preferentemente hasta un 1-30 % en peso, tal como 2-20 % en peso, p. ej., 1-10 % en peso, de la matriz aglutinante, 1-10 % en peso seco de uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno), 0,1-20 %, tal como 1-10 %, en peso seco de uno o más aditivos, 0-25 %, tal como 0,1-15 %, en peso seco de uno o más pigmentos y cargas, y 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en

particular 0,15-5 %, en peso seco de uno o más derivados de piperidina.

En otra realización, la composición antiincrustante comprende:

- 5 40-98 %, tal como 60-95 %, en volumen de sólidos de una matriz aglutinante a base de polisiloxano en donde más del 65 % en peso de la matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano,
 0,1-20 %, tal como 0,1-15 %, en volumen de sólidos de uno o más aditivos,
 1-10 %, tal como 2-8 %, en volumen de sólidos de uno o más pigmentos y cargas,
 1-30 %, tal como 2-20 %, en particular 3-15 %, en volumen de sólidos de una o más cadenas de poli(oxialquileno);
 10 y
 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en volumen de sólidos de dichos uno o más derivados de piperidina.

- 15 En una realización más particular, la capa antiincrustante antes mencionada (y la composición de recubrimiento correspondiente) comprende como el componente que comprende las cadenas de poli(oxialquileno) 1-15 %, tal como 1-12 %, en particular 2-9 %, en volumen de sólidos de uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno), en particular con un peso molecular de 600-30.000, tal como 800-20.000 o 1.000-10.000, más específicamente 1.400-10.000 o 1.400-7.000 g/mol, y un HLB de 4-16, tal como 5-15 o 6-14, en particular 7-13.

- 20 En una realización más particular, la capa antiincrustante antes mencionada (y la composición de recubrimiento correspondiente) comprende como el componente que comprende las cadenas de poli(oxialquileno) 1-15 %, tal como 1-12 %, en particular 2-9 %, en volumen de sólidos de uno o más alcoholes modificados con poli(oxialquileno) como se ha definido anteriormente), en particular con un peso molecular de 500-5.000, tal como 600-4.000 o 600-3.000 g/mol, y un HLB de 6-16, tal como 7-16 u 8-16, en particular 9-15.

- 25 En variantes de las realizaciones anteriores, la(s) amina(s) estéricamente impedida(s) se selecciona(n) de derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina (fórmula general II).

- 30 En una realización, la relación en peso entre la cantidad total de la una o más cadenas de poli(oxialquileno) y la una o más aminas estéricamente impedidas, tales como los derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, está en el intervalo de 1:0,01 a 1:3, tal como de 1:0,02 a 1:2, en particular de 1:0,04 a 1:1,5.

- 35 En variantes de las realizaciones anteriores, la(s) amina(s) estéricamente impedida(s), p. ej., derivado(s) de piperidina, están presentes en una cantidad total de 0,05-10 %, tal como 0,08-8 %, o tal como 0,1-7 %, tal como 0,12-5 %, en particular 0,15-3 %, en peso seco de dicha capa (o composición de recubrimiento).

En una realización, la composición de la capa de enlace comprende:

- 40 3-90 %, preferentemente 10-80 %, más preferentemente 20-60 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace,
 0,1-20 %, tal como 1-10 %, en peso seco de uno o más aditivos,
 0-25 %, tal como 0,1-15 %, en peso seco de uno o más pigmentos y cargas,
 0,5-10 %, tal como 0,7-8 %, en particular 1-6 %, en peso seco de una o más cadenas de poli(oxialquileno), y
 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en peso seco de uno o más derivados de piperidina.

45 En otra realización, la composición de la capa de enlace comprende:

- 50 3-90 %, preferentemente 10-80 %, más preferentemente 20-60 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace. Los restos de oligómero/polímero hidrófilo representan preferentemente hasta un 1-30 % en peso, tal como 2-20 % en peso, p. ej., 1-10 % en peso, de la matriz aglutinante,
 0,1-20 %, tal como 1-10 %, en peso seco de uno o más aditivos,
 0-25 %, tal como 0,1-15 %, en peso seco de uno o más pigmentos y cargas, y 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en peso seco de uno o más derivados de piperidina.

55 En otra realización, la composición de la capa de enlace comprende:

- 60 3-90 %, preferentemente 10-80 %, más preferentemente 20-60 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace. Los restos de oligómero/polímero hidrófilo representan preferentemente hasta un 1-30 % en peso, tal como 2-20 % en peso, p. ej., 1-10 % en peso, de la matriz aglutinante,
 1-10 % en peso seco de uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno),
 0,1-20 %, tal como 1-10 %, en peso seco de uno o más aditivos,
 0-25 %, tal como 0,1-15 %, en peso seco de uno o más pigmentos y cargas, y 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en peso seco de uno o más derivados de piperidina.

- 65

En otra realización, la composición de la capa de enlace comprende:

3-90 %, preferentemente 10-80 %, más preferentemente 20-60 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace, en donde más del 65 % en peso de la matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano,
 5 1-30 %, tal como 2-20 %, en particular 3-15 %, en volumen de sólidos de una o más cadenas de poli(oxialquileno);
 y
 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en volumen de sólidos de dichos uno o más derivados de piperidina.

En una realización, la composición de la capa de enlace comprende:

3-15 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace,
 15 0,1-20 %, tal como 1-10 %, en peso seco de uno o más aditivos,
 0-25 %, tal como 0,1-15 %, en peso seco de uno o más pigmentos y cargas,
 0,5-10 %, tal como 0,7-8 %, en particular 1-6 %, en peso seco de una o más cadenas de poli(oxialquileno), y
 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en peso seco de uno o más derivados de piperidina.

En otra realización, la composición de la capa de enlace comprende:

3-15 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace. Los restos de oligómero/polímero hidrófilo representan preferentemente hasta un 1-30 % en peso, tal como
 25 2-20 % en peso, p. ej., 1-10 % en peso, de la matriz aglutinante,
 0,1-20 %, tal como 1-10 %, en peso seco de uno o más aditivos,
 0-25 %, tal como 0,1-15 %, en peso seco de uno o más pigmentos y cargas, y
 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en peso seco de uno o más derivados de piperidina.

En otra realización, la composición de la capa de enlace comprende:

3-15 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace. Los restos de oligómero/polímero hidrófilo representan preferentemente hasta un 1-30 % en peso, tal como
 30 2-20 % en peso, p. ej., 1-10 % en peso, de la matriz aglutinante,
 1-10 % en peso seco de uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno),
 35 0,1-20 %, tal como 1-10 %, en peso seco de uno o más aditivos,
 0-25 %, tal como 0,1-15 %, en peso seco de uno o más pigmentos y cargas, y 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en peso seco de uno o más derivados de piperidina.

En otra realización, la composición de la capa de enlace comprende:

3-15 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace, en donde más del 65 % en peso de la matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano,
 40 1-30 %, tal como 2-20 %, en particular 3-15 %, en volumen de sólidos de una o más cadenas de poli(oxialquileno);
 y
 45 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en volumen de sólidos de dichos uno o más derivados de piperidina.

En una realización, la composición de la capa de enlace comprende:

>40 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace,
 50 0,1-20 %, tal como 1-10 %, en peso seco de uno o más aditivos,
 0-25 %, tal como 0,1-15 %, en peso seco de uno o más pigmentos y cargas,
 55 0,5-10 %, tal como 0,7-8 %, en particular 1-6 %, en peso seco de una o más cadenas de poli(oxialquileno), y
 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en peso seco de uno o más derivados de piperidina.

En otra realización, la composición de la capa de enlace comprende:

>40 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace. Los restos de oligómero/polímero hidrófilo representan preferentemente hasta un 1-30 % en peso, tal como
 60 2-20 % en peso, p. ej., 1-10 % en peso, de la matriz aglutinante,
 0,1-20 %, tal como 1-10 %, en peso seco de uno o más aditivos,
 0-25 %, tal como 0,1-15 %, en peso seco de uno o más pigmentos y cargas, y 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en peso seco de uno o más derivados de piperidina.

En otra realización, la composición de la capa de enlace comprende:

>40 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace. Los restos de oligómero/polímero hidrófilo representan preferentemente hasta un 1-30 % en peso, tal como 2-20 % en peso, p. ej., 1-10 % en peso, de la matriz aglutinante,
 5 1-10 % en peso seco de uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno),
 0,1-20 %, tal como 1-10 %, en peso seco de uno o más aditivos,
 0-25 %, tal como 0,1-15 %, en peso seco de uno o más pigmentos y cargas, y 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en peso seco de uno o más derivados de piperidina.

10 En otra realización, la composición de la capa de enlace comprende:

>40 % de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace, en donde más del 65 % en peso de la matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano,
 15 1-30 %, tal como 2-20 %, en particular 3-15 %, en volumen de sólidos de una o más cadenas de poli(oxialquileno);
 y
 0,05-10 %, tal como 0,1-7 %, en particular 0,15-5 %, en volumen de sólidos de dichos uno o más derivados de piperidina.

20 En una realización más particular, la composición de la capa de enlace comprende como el componente que comprende las cadenas de poli(oxialquileno) entre un 1 y un 15 %, tal como 1-12 %, en particular 2-9 %, en volumen de sólidos de uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno), en particular con un peso molecular de 600-30.000, tal como 800-20.000 o 1.000-10.000, más específicamente 1.400-10.000 o 1.400-7.000 g/mol, y un HLB de 4-16, tal como 5-15 o 6-14, en particular 7-13.

25 En una realización más particular, la composición de la capa de enlace comprende como el componente que comprende las cadenas de poli(oxialquileno) entre un 1 y un 15 %, tal como 1-12 %, en particular 2-9 %, en volumen de sólidos de uno o más alcoholes modificados con poli(oxialquileno) como se ha definido anteriormente), en particular con un peso molecular de 500-5.000, tal como 600-4.000 o 600-3.000 g/mol, y un HLB de 6-16, tal como 7-16 u 8-16, en particular 9-15.

30 En variantes de las realizaciones anteriores, la(s) amina(s) estéricamente impedida(s) se selecciona(n) de derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina (fórmula general II).

35 En una realización, la relación en peso entre la cantidad total de la una o más cadenas de poli(oxialquileno) y la una o más aminas estéricamente impedidas, tales como los derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, está en el intervalo de 1:0,01 a 1:3, tal como de 1:0,02 a 1:2, en particular de 1:0,04 a 1:1,5.

40 En variantes de las realizaciones anteriores, la(s) amina(s) estéricamente impedida(s), p. ej., derivado(s) de piperidina, están presentes en una cantidad total de 0,05-10 %, tal como 0,08-8 %, o tal como 0,1-7 %, tal como 0,12-5 %, en particular 0,15-3 %, en peso seco de dicha capa (o composición de recubrimiento).

Sistema de recubrimiento antiincrustante

45 En un aspecto, se proporciona un sistema de recubrimiento antiincrustante obtenido mediante el método de la invención. Todos los detalles de todos los componentes y capas descritos en el presente documento para el método también son relevantes para el sistema antiincrustante.

En un segundo aspecto, se proporciona un sistema de recubrimiento antiincrustante que comprende;

- 50 a. un sustrato,
- b. opcionalmente una o más capas de imprimación,
- c. al menos una capa de enlace que contiene silicona
- d. una capa antiincrustante que comprende una matriz aglutinante a base de polisiloxano curada por condensación que constituye al menos el 40 % en peso seco de dicha capa, en donde más del 65 % en peso de dicha matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano, comprendiendo dicha capa componentes que tienen cadenas de poli(oxialquileno),

60 en donde dicha capa de enlace y/o dicha capa antiincrustante comprende además una o más aminas estéricamente impedidas, en particular derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina.

65 En un aspecto de dicho sistema de recubrimiento, dicha capa de enlace comprende uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno). En otro aspecto, dicha capa de enlace comprende una o más aminas estéricamente impedidas como se define en el presente documento. En otro aspecto de dicho sistema de recubrimiento, dicha capa de enlace comprende uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno) y una o más aminas estéricamente impedidas como se define en el presente documento.

Se cree que la inclusión de amina(s) estéricamente impedida(s) (como el(los) derivado(s) de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina) en las cadenas de enlace y de poli(oxialquileno) en la capa(s) antiincrustante(s) mejora la longevidad del rendimiento antiincrustante del sistema de recubrimiento antiincrustante en comparación con un sistema donde la primera capa no contiene aminas estéricamente impedidas. Sin quedar ligados a teoría particular alguna, se cree que la(s) amina(s) estéricamente impedida(s), como el derivado o derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, podrá migrar desde el recubrimiento subyacente al recubrimiento antiincrustante de silicona. Si la capa de enlace subyacente es de un tipo blando, probablemente esto sucedería en mayor medida en comparación con una capa dura debajo.

10 *Aplicación de la composición de recubrimiento*

La composición de recubrimiento de la invención se aplica normalmente a al menos una parte de la superficie de un sustrato.

15 El término "aplicar" se utiliza en su significado normal dentro de la industria de la pintura. Por lo tanto, la "aplicación" se realiza mediante cualquier medio convencional, p. ej., con pincel, con rodillo, por pulverización, por inmersión, etc. La forma comercialmente más interesante de "aplicar" la composición de recubrimiento es mediante pulverización. Por consiguiente, la composición de recubrimiento es preferentemente pulverizable. La pulverización se efectúa mediante equipos de pulverización convencionales conocidos por el experto en la materia. El recubrimiento se aplica
20 normalmente en un espesor de película seca de 50-600 µm, tal como 50-500 µm, p. ej., 75-400 µm, o 100-300 µm.

Es más, la composición de recubrimiento es preferentemente tal con respecto a la resistencia al pandeo, véase la norma ASTM D 4400-99 (es decir, con respecto a su capacidad para aplicarse en un espesor de película adecuado a una superficie vertical sin pandeo) que presenta resistencia al pandeo para un espesor de película húmeda de hasta
25 al menos 70 µm, tal como hasta al menos 200 µm, p. ej., hasta al menos 300 µm, preferentemente hasta al menos 400 µm, y en particular hasta al menos 600 µm.

La expresión "al menos una parte de la superficie de un sustrato" se refiere al hecho de que la composición de recubrimiento puede aplicarse a cualquier fracción de la superficie. Para muchas aplicaciones, la composición de recubrimiento se aplica al menos a la parte del sustrato (p. ej., una embarcación) donde la superficie (p. ej., el casco del barco) puede entrar en contacto con el agua, p. ej., agua de mar.

El término "sustrato" se refiere a un material sólido sobre el cual se aplica la composición de recubrimiento. El sustrato generalmente comprende un metal como el acero, hierro, aluminio o poliéster reforzado con fibra de vidrio. En las realizaciones más interesantes, el sustrato es un sustrato metálico, en particular un sustrato de acero. En una realización alternativa, el sustrato es un sustrato de poliéster reforzado con fibra de vidrio. En algunas realizaciones, el sustrato es al menos una parte de la superficie más externa de una estructura marina.

El término "superficie" se utiliza en su sentido normal y se refiere al límite exterior de un objeto. Ejemplos particulares de tales superficies son la superficie de las estructuras marinas, tales como embarcaciones (incluidos, aunque no de forma limitativa, barcos, yates, lanchas a motor, lanchas motoras, transatlánticos, remolcadores, buques cisterna, buques portacontenedores y otros buques de carga, submarinos y buques de guerra de todo tipo), tuberías, maquinaria de tierra y de alta mar, construcciones y objetos de todo tipo tales como muelles, pilotes, subestructuras de puentes, dispositivos de flotación, instalaciones y estructuras hidráulicas, estructuras de pozos petroleros submarinos, redes y
45 otras instalaciones de cultivo acuático y boyas, etc.

La superficie del sustrato puede ser la superficie "nativa" (p. ej., la superficie de acero). Sin embargo, el sustrato normalmente está recubierto, p. ej., con un recubrimiento anticorrosivo y/o una capa de enlace, de manera que la superficie del sustrato esté constituida por dicho recubrimiento. Cuando está presente, el recubrimiento (anticorrosivo y/o de enlace) se aplica normalmente en un espesor total de película seca de 50-600 µm, tal como 150-450 µm, p. ej., 200-400 µm, o 20-200 µm. Como alternativa, el sustrato puede llevar una capa de pintura, p. ej., una capa de pintura antiincrustante desgastada o similar.

En una realización importante, el sustrato es un sustrato metálico (p. ej., un sustrato de acero) recubierto con un recubrimiento anticorrosivo, tal como un recubrimiento anticorrosivo a base de epoxi, p. ej., un recubrimiento a base de epoxi curado o una imprimación de taller, p. ej., una imprimación de taller rica en zinc. En otra realización relevante, el sustrato es un sustrato de poliéster reforzado con fibra de vidrio recubierto con una capa de imprimación epoxi.

La capa del aspecto principal de la invención se aplica normalmente como la capa más externa (también conocida como capa superior), es decir, la capa que está expuesta al medio ambiente, p. ej., un entorno acuático. Sin embargo, se debe entender que la capa del aspecto principal de la invención puede aplicarse como alternativa como un sistema en capas donde la capa descrita en el aspecto principal de esta invención se recubrirá con una o más capa(s) de una o más otras composiciones de recubrimiento para obtener y mejorar el control de la tasa de lixiviación de los componentes lixiviables en la capa.

65 Antes de aplicar una composición de recubrimiento a una estructura marina, la estructura marina puede recubrirse

primero con un sistema de imprimación que puede comprender varias capas y puede ser cualquiera de los sistemas de imprimación convencionales utilizados con respecto a la aplicación de composiciones de recubrimiento a estructuras marinas. Por lo tanto, el sistema de imprimación puede incluir una imprimación anticorrosiva seguida opcionalmente de una capa de una imprimación promotora de la adherencia.

5 Dicho esto, la invención también se refiere a un método para establecer un sistema de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de un sustrato, que comprende las etapas secuenciales de:

10 a) aplicar una o más capas de una composición de imprimación sobre la superficie de dicho sustrato, formando de este modo un sustrato imprimado,

b) aplicar una o más capas de una composición de la capa de enlace sobre la superficie de dicho sustrato imprimado y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de este modo una capa de enlace curada, y

15 c) aplicar una o más capas de una composición de recubrimiento antiincrustante como se define en el presente documento sobre la superficie de dicha capa de enlace curada, y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formándose de este modo una capa antiincrustante curada como se ha definido anteriormente (aspecto principal).

20 En algunas variantes actualmente menos preferidas del método mencionado anteriormente, la capa antiincrustante curada puede recubrirse además con una capa superior, por ejemplo, una capa superior a base de PDMS.

Dicho esto, la invención también se refiere a un método para establecer un sistema de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de un sustrato (de acuerdo con el aspecto alternativo), que comprende las etapas secuenciales de:

25 a) aplicar una o más capas de una composición de recubrimiento antiincrustante como se define en el presente documento sobre la superficie de dicho sustrato, p. ej., un sustrato nativo o un sustrato que ya lleva uno o más recubrimientos, según sea el caso, y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de este modo una primera capa curada como se ha definido anteriormente para el aspecto alternativo, y

30 b) aplicar una o más capas de una composición de recubrimiento antiincrustante como se define en el presente documento sobre la superficie de dicha primera capa curada, y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formándose de este modo una segunda capa curada como se ha definido anteriormente para el aspecto alternativo.

35 La invención también se refiere a un método para establecer un sistema de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de un sustrato (de acuerdo con el aspecto alternativo), que comprende las etapas secuenciales de:

40 a) aplicar una o más capas de una composición de imprimación sobre la superficie de dicho sustrato y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de este modo un sustrato imprimado,

b) aplicar opcionalmente una o más capas de una composición de la capa de enlace sobre la superficie de dicho sustrato imprimado y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de esta manera una capa de enlace curada;

45 c) aplicar una o más capas de una composición de recubrimiento antiincrustante como se define en el presente documento sobre la superficie de dicho sustrato imprimado o la superficie de dicha capa de enlace, según sea el caso, y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de este modo una primera capa curada como se ha definido anteriormente para el aspecto alternativo, y

50 d) aplicar una o más capas de una composición de recubrimiento antiincrustante como se define en el presente documento sobre la superficie de dicha primera capa curada, y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formándose de este modo una segunda capa curada como se ha definido anteriormente para el aspecto alternativo.

55 La invención se refiere además a un método para establecer un sistema de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de un sistema de recubrimiento antiincrustante envejecido, que comprende las etapas secuenciales de:

a) aplicar una o más capas de una composición selladora/capa de enlace sobre la superficie de dicho sustrato, permitiendo que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de este modo un sustrato sellado,

60 b) aplicar opcionalmente una o más capas de una composición de la capa de enlace sobre la superficie de dicho sustrato sellado, y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de esta manera una capa de enlace curada;

65 c) aplicar una o más capas de una composición de recubrimiento antiincrustante como se define en el presente documento sobre la superficie de dicho sustrato imprimado o la superficie de dicha capa de enlace, según sea el caso, y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de este modo una primera capa curada como se ha definido anteriormente para el aspecto alternativo, y

d) aplicar una o más capas de una composición de recubrimiento antiincrustante como se define en el presente documento sobre la superficie de dicha primera capa curada, y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formándose de este modo una segunda capa curada como se ha definido anteriormente para el aspecto alternativo.

5 La invención se refiere además a un método para establecer un sistema de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de un sistema de recubrimiento antiincrustante envejecido, que comprende las etapas secuenciales de:

10 a) aplicar opcionalmente una o más capas de una composición de la capa de enlace sobre la superficie de dicho sistema de recubrimiento antiincrustante envejecido, y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de esta manera una capa de enlace curada;

15 b) aplicar una o más capas de una composición de recubrimiento antiincrustante como se define en el presente documento sobre la superficie de dicho sustrato imprimado o la superficie de dicha capa de enlace, según sea el caso, y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de este modo una primera capa curada como se ha definido anteriormente para el aspecto alternativo, y

20 c) aplicar una o más capas de una composición de recubrimiento antiincrustante como se define en el presente documento sobre la superficie de dicha primera capa curada, y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formándose de este modo una segunda capa curada como se ha definido anteriormente para el aspecto alternativo.

Una estructura marina

25 La presente invención también proporciona una estructura marina que comprende en al menos una parte de su superficie un sistema de recubrimiento antiincrustante más externo (o capa (única)) como se ha definido anteriormente. En particular, al menos como parte de la superficie exterior que lleva el recubrimiento más externo es una parte sumergida de dicha estructura.

30 La composición de recubrimiento, el método de establecimiento del recubrimiento sobre la superficie del sustrato y las características del recubrimiento siguen las instrucciones dadas anteriormente en el presente documento.

35 En una realización, el sistema de recubrimiento antiincrustante de la estructura marina puede consistir en una capa anticorrosiva, una capa de enlace y el sistema de recubrimiento antiincrustante como se describe en el presente documento.

40 En una realización alternativa, la composición de recubrimiento antiincrustante se aplica sobre un sistema de recubrimiento antiincrustante usado, p. ej., sobre una capa antiincrustante a base de polisiloxano usada.

45 En una realización particular de la estructura marina anterior, la capa anticorrosiva tiene un espesor total de película seca de 100-600 µm, tal como 150-450 µm, p. ej., 200-400 µm; la capa de enlace tiene un espesor total de película seca de 50-500 µm, tal como 50-400 µm, p. ej., 75-350 µm o 75-300 µm o 75-250 µm; y el recubrimiento antiincrustante tiene un espesor total de película seca de 20-500 µm, tal como 20-400 µm, p. ej., 50-300 µm.

50 Una realización adicional de la estructura marina es aquella donde al menos una parte de la superficie más externa de dicha estructura está recubierta con un sistema de recubrimiento antiincrustante que comprende

- un espesor total de película seca de 150-400 µm de una capa anticorrosiva de un recubrimiento a base de epoxi establecido mediante la aplicación de 1-4, tal como 2-4, capas;
- un espesor total de película seca de 20-400 µm de la capa de enlace establecida mediante la aplicación de 1-2 capas; y
- 55 un espesor total de película seca de 20-400 µm del recubrimiento antiincrustante (de acuerdo con el aspecto principal) establecido mediante la aplicación de 1-2 capas.

60 Una realización adicional de la estructura marina es aquella donde al menos una parte de la superficie más externa de dicha estructura está recubierta con un sistema de recubrimiento antiincrustante (aspecto alternativo) que comprende

- un espesor total de película seca de 150-400 µm de una capa anticorrosiva de un recubrimiento a base de epoxi establecido mediante la aplicación de 1-4, tal como 2-4, capas;
- 65 un espesor total de película seca de 20-400 µm de la capa de enlace establecida mediante la aplicación de 1-2 capas;
- un espesor total de película seca de 20-400 µm de la primera capa (véase el aspecto alternativo) del recubrimiento antiincrustante establecido mediante la aplicación de 1-2 capas;
- un espesor total de película seca de 20-400 µm de la segunda capa (véase el aspecto alternativo) del recubrimiento antiincrustante establecido mediante la aplicación de 1-2 capas.

En otra realización de las estructuras marinas anteriores, el recubrimiento antiincrustante se aplica directamente sobre

la capa anticorrosiva sin necesidad de utilizar una capa de enlace.

Observaciones generales

5 Aunque la presente descripción y las reivindicaciones se refieren ocasionalmente a un polisiloxano, etc., se debe entender que las composiciones de recubrimiento definidas en el presente documento pueden comprender uno, dos o más tipos de componentes individuales. En dichas realizaciones, la cantidad total del respectivo componente debe corresponder a la cantidad definida anteriormente para el componente individual.

10 La "(s)" en las expresiones: compuesto(s), polisiloxano(s), agente(s), etc. indica que uno, dos o más tipos de componentes individuales pueden estar presentes.

Por otra parte, cuando se utiliza la expresión "uno", solo está presente uno (1) del respectivo componente.

15 Se debe entender que la expresión "% de peso seco" significa el porcentaje del componente respectivo basado en el peso seco de la capa o de la composición de recubrimiento, según sea el caso. Para la mayoría de los fines prácticos (a menos que se indique lo contrario), el "% de peso seco" cuando se refiere a la capa curada es idéntico al "% de peso seco" de la composición de recubrimiento.

20 **Ejemplos**

Viscosidad

25 En el contexto de la presente solicitud con reivindicaciones, la viscosidad se mide a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 2555:1989.

Determinación del valor pKa

30 El valor de pKa para las aminas estéricamente impedidas, tales como los derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, se mide mediante titulación no acuosa. Materiales de referencia orgánicos con valores de pKa conocidos en agua, se titulan en medios no acuosos (acetoniitrilo:cloroformo 1:1 y sistema de titulación ácido perclórico/dioxano 0,1 N) para generar una gráfica de calibración no acuosa del potencial de semineutralización frente al pKa. A continuación se titulan las aminas impedidas "desconocidas" para determinar el potencial de semineutralización y se extrapolan para obtener el pKa correspondiente de esta gráfica de calibración.

Determinación del valor HLB

40 El valor HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) de una molécula modificada con poli(oxialquileño) se determina de acuerdo con el método de Griffin:

$$\text{Valor HLB} = 20 * M_h/M$$

45 en donde M_h es el peso del grupo(s) hidrófilo(s) (p. ej., poli(oxialquileño)) en la molécula, y en donde M es el peso de la molécula completa.

Método de preparación de las pinturas modelo

50 Parte (i): se mezclan aglutinante, disolventes, pigmentos, biocidas (cuando corresponda), aminas estéricamente impedidas (p. ej., derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina), cualquier aceite o alcohol de silicona modificado con poli(oxialquileño) y aditivos en un disolvedor Diaf equipado con un disco impulsor (p. ej., un disco impulsor de 70 mm de diámetro en un recipiente de 1 l durante 15 minutos a 2000 rpm).

55 Parte (ii): se mezclan agente de curado, disolventes, catalizador y 2,4-pentanodiona en un disolvedor Diaf equipado con un disco impulsor (p. ej., un disco impulsor de 70 mm de diámetro en un recipiente de 1 l durante 2 minutos a 500 rpm).

Antes de la aplicación, la parte (i) y la parte (ii) se mezclan entre sí de acuerdo con las composiciones proporcionadas en los ejemplos, donde luego se revuelve la mezcla hasta obtener homogeneidad.

60 *Prueba de propiedades antiincrustantes*

Prueba de balsa

Preparación de paneles

65 Un panel acrílico (150 x 200 mm), arenado por una de sus caras para facilitar la adherencia del recubrimiento, se

ES 2 988 128 T3

recubre con 100 µm (DFT) de un epoxi comercial (HEMPEL Light Primer 45551) aplicado mediante pulverización con aire. Después de 6 - 24 horas de secado a temperatura ambiente, se aplica una capa de enlace mediante una cuchilla rascadora con una distancia de 300 µm entre ellas. Después de 16-30 horas de secado, las composiciones de pintura de capa superior se aplican con una cuchilla rascadora con una distancia de 400 µm. Los paneles se secan durante al menos 72 horas antes de la inmersión en la balsa.

Prueba

Los paneles se prueban en dos ubicaciones diferentes; España y Singapur.

Sitio de pruebas en España

Situado en Vilanova en el noreste de España. En este sitio de prueba, los paneles se sumergen en agua de mar con una salinidad en el intervalo de 37-38 partes por mil a una temperatura promedio de 17-18 °C.

Sitio de pruebas en Singapur

En este sitio de pruebas, los paneles se sumergen en agua de mar con una salinidad en el intervalo de 29-31 partes por mil a una temperatura en el intervalo de 29-31 °C.

Los paneles se inspeccionan cada 4-12 semanas y se evalúan de acuerdo con la siguiente escala:

Nivel	Descripción
Excelente	Solo limo
Bueno	Algas + Animales < 10 %

Regular	10 % < Algas + Animales < 25 %
Deficiente	Algas + Animales > 25 %

Ejemplos

Las siguientes pinturas modelo se pueden preparar para probar el rendimiento antiincrustante. Todas las entradas en la tabla de pinturas modelo están en peso a menos que se indique lo contrario.

Materiales

Componente de recubrimiento	Descripción	Nombre comercial	Proveedor
Aglutinante 1	Polisiloxano terminado en silanol, 24,5 mm ² /s (4000 cst)	Polímero OHX-4010	Xiameter
Aglutinante 2	Polisiloxano terminado en silanol, 24,5 mm ² /s (2000 cst)	Polímero C2T	Wacker Chemie
Pigmento	Óxido de hierro rojo	Bayferrox 130M	Lanxess
Sílice 1	Sílice pirógena, hidrófoba	Aerosil R972	Evonik
Sílice 2	Sílice pirógena, hidrófoba	HDK H2000	Wacker Chemie
Cera	Cera de poliamida	Crayvallac super	Arkema
Agente dispersante	Polisiloxano modificado orgánicamente		
Catalizador	Dilaurato de dibutilestaño	TIB KAT 218	TIB Chemicals
Aceite de siloxano	Metil fenil polisiloxano	Dow Corning 550 Fluid	Dow Corning
Reticulante 1	Silano prehidrolizado		
Reticulante 2	Ortosilicato de tetraetilo	Silikat TES 40 WN	Wacker Chemie
Disolvente 1	Xileno		
Disolvente 2	Acetilacetona		

ES 2 988 128 T3

(continuación)

Componente de recubrimiento	Descripción	Nombre comercial	Proveedor
Disolvente 3	Acetato de butilo		
Aceite 1	Aceite de PDMS modificado con poli(oxialquileno) (Pm 4000 y HLB 10,7)		
Aceite 2	Aceite de PDMS modificado con poli(oxialquileno)	Tego glide 435	Evonik
Aceite 3	Aceite de PDMS modificado con poli(oxialquileno) (Pm 2200 y HLB 6,4)		
Lanolina-PEG	Aceite de lanolina modificado con poli(oxialquileno)	Aqualose L30	Croda
PEG-silano	Poli(oxialquileno) modificado con silano	Dynasylan 4148	Evonik
Amina impedida 1	Amina impedida N-O-R	Tinuvin 123	BASF
Amina impedida 2	Amina impedida N-O-R	Tinuvin 249	BASF
Amina impedida 3	Amina impedida N-CH ₃	Sabostab UV 65	Sabo
Amina impedida 4	Amina impedida N-H	ADK STAB LA-68	Adeka
Amina impedida 5	Amina impedida N-CH ₃	ADK STAB LA-52SC	Adeka
Amina impedida 6	Amina impedida N-H	ADK STAB LA-57	Adeka
Amina impedida 7	Amina impedida N-CH ₃ modificada con silano. Síntesis por reacción de 5 g de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol (Sigma Aldrich) con 5 g de isocianatopropiltrimetoxisilano (Momentive) en 26 g de acetona a 45 °C durante 24 horas, dando como resultado una solución de producto del 25 % p/p		Momentive / Sigma Aldrich

N.º de Ejemplo	Ref1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Aglutinante 1	58,3	58,3	58,3	58,3	58,3
Pigmento	4	4	4	4	4
Sílice 1	1	1	1	1	1
Cera	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Disolvente 1	21,9	21,9	21,9	21,9	21,9
Reticulante 1	6	6	6	6	6
Catalizador	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Disolvente 2	1	1	1	1	1
Aceite de siloxano	2	2	2	2	2
Aceite 1	2	2	2	2	2
Amina impedida 1		0,21	0,42	0,69	1,4
Singapur, 56 semanas	Deficiente	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno

- 5 Los ejemplos 1-4 muestran un efecto mejorado de las propiedades antiincrustantes de una pintura que comprende un aceite de siloxano modificado con poli(oxialquileno) y una amina impedida N-O-R (a diferentes niveles) en comparación con una referencia que solo incluye el aceite de siloxano modificado con poli(oxialquileno).

N.º de Ejemplo	Ref1	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Aglutinante 1	58,3	58,3	58,3	58,3	58,3
Pigmento	4	4	4	4	4
Sílice 1	1	1	1	1	1

(continuación)

N.º de Ejemplo	Ref1	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Cera	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Disolvente 1	21,9	21,9	21,9	21,9	21,9
Reticulante 1	6	6	6	6	6
Catalizador	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Disolvente 2	1	1	1	1	1
Aceite de siloxano	2	2	2	2	2
Aceite 1	2	2	2	2	2
Amina impedida 2		0,21	0,42	0,69	1,4
Singapur, 56 semanas	Deficiente	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno

5 Los ejemplos 5-8 muestran un efecto mejorado de las propiedades antiincrustantes de una pintura que comprende un aceite de siloxano modificado con poli(oxialquileno) y una amina impedida N-O-R (a diferentes niveles) en comparación con una referencia que solo incluye el aceite de siloxano modificado con poli(oxialquileno).

N.º de Ejemplo	Ref1	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
Aglutinante 1	58,3	58,3	58,3	58,3	58,3
Pigmento	4	4	4	4	4
Sílice 1	1	1	1	1	1
Cera	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Disolvente 1	21,9	21,9	21,9	21,9	21,9
Reticulante 1	6	6	6	6	6
Catalizador	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Disolvente 2	1	1	1	1	1
Aceite de siloxano	2	2	2	2	2
Aceite 1	2	2	2	2	2
Amina impedida 3		0,21	0,42	0,69	1,4
Singapur, 56 semanas	Deficiente	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno

10 Los ejemplos 9 a 12 muestran un efecto mejorado de las propiedades antiincrustantes de una pintura que comprende un aceite de siloxano modificado con poli(oxialquileno) y una amina impedida N-CH₃ (en diferentes niveles) en comparación con una referencia que solo incluye el aceite de siloxano modificado con poli(oxialquileno).

N.º de Ejemplo	Ref2	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
Aglutinante 2	60	60	60	60
Pigmento	7	7	7	7
Sílice 2	3	3	3	3
Agente dispersante	0,5	0,5	0,5	0,5
Disolvente 3	12,5	12,5	12,5	12,5
Reticulante 1	6,5	6,5	6,5	6,5
Catalizador	0,2	0,2	0,2	0,2
Disolvente 2	1,3	1,3	1,3	1,3
Aceite de siloxano	2	2	2	2

ES 2 988 128 T3

(continuación)

N.º de Ejemplo	Ref2	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
Aceite 1	2	2	2	2
Amina impedida 2		0,75	1,5	
Amina impedida 7				3
España, 52 semanas	Deficiente	Regular	Bueno	Bueno
Singapur, 48 semanas	Deficiente	Bueno	Bueno	Bueno

- 5 Los ejemplos 13-15 muestran otros ejemplos de un efecto mejorado de las propiedades antiincrustantes de una pintura que comprende un aceite de siloxano modificado con poli(oxialquileno) y una amina impedida N-O-R o una amina impedida N-CH₃ modificada con silano en otro sistema aglutinante de polisiloxano diferente al de los ejemplos 1-12, en comparación con una referencia que solo incluye el aceite de siloxano modificado con poli(oxialquileno).

N.º de Ejemplo	Ref3	Ej. 16	Ej. 17
Aglutinante 1	58,3	58,3	58,3
Pigmento	4	4	4
Sílice 1	1	1	1
Cera	0,7	0,7	0,7
Disolvente 1	23,4	23,4	25,4
Reticulante 1	2,3	2,3	2,3
Catalizador	0,4	0,4	0,4
Disolvente 2	1,2	1,2	1,2
Aceite 2		2	
Lanolina-PEG			2
Amina impedida 2	1	1	1
Singapur, 8 semanas	Deficiente	Bueno	Bueno

- 10 Los ejemplos 16 y 17 muestran un efecto mejorado de las propiedades antiincrustantes de una pintura que comprende un aceite de lanolina modificado con poli(oxialquileno) o un aceite de siloxano modificado con poli(oxialquileno) y una amina impedida N-O-R, y un efecto igualmente bueno de los dos aceites.

N.º de Ejemplo	Ref4	Ref5	Ej. 18	Ej. 19
Aglutinante 1	58,3	58,3	58,3	58,3
Pigmento	4	4	4	4
Sílice 1	1	1	1	1
Cera	0,5	0,5	0,5	0,5
Disolvente 1	25,9	25,9	25,9	25,9
Reticulante 1	2,3	2,3	2,3	2,3
Catalizador	0,4	0,4	0,4	0,4
Disolvente 2	1,2	1,2	1,2	1,2
Aceite 3			2	2
PEG-silano			3	

Amina impedida 2		1	1	1
España, 22 semanas	Deficiente	Deficiente	Bueno	Bueno

ES 2 988 128 T3

Los ejemplos 18 y 19 muestran un efecto mejorado de las propiedades antiincrustantes de una pintura que comprende un aceite de siloxano modificado con poli(oxialquileno) y/o un poli(oxialquileno) modificado con silano y una amina impedida N-O-R.

5

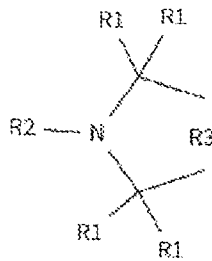
N.º de Ejemplo	Ref6	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22
Aglutinante 1	58,3	58,3	58,3	58,3
Pigmento	4	4	4	4
Sílice 1	1	1	1	1
Cera	0,5	0,5	0,5	0,5
Disolvente 1	25,9	25,9	25,9	25,9
Reticulante 1	2,3	2,3	2,3	2,3
Catalizador	0,4	0,4	0,4	0,4
Disolvente 2	1,2	1,2	1,2	1,2
Aceite 2	2	2	2	2
Amina impedida 4		0,7		
Amina impedida 5			0,28	
Amina impedida 6				0,5
Singapur, 16 semanas	Deficiente	Regular	Bueno	Regular

Los ejemplos 20 a 22 demuestran un efecto mejorado de las propiedades antiincrustantes de una pintura que comprende un aceite de siloxano modificado con poli(oxialquileno) y aminas impedidas N-H o N-CH₃.

REIVINDICACIONES

1. Un método para establecer un sistema de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de un sustrato que comprende las etapas secuenciales de;

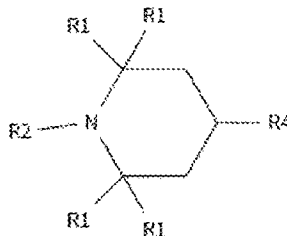
- a. aplicar opcionalmente una o más capas de una composición de imprimación sobre la superficie de dicho sustrato y dejar que dicha(s) capa(s) se cure(n), formando de este modo un sustrato imprimado;
- b. aplicar una o más capas de composición de la capa de enlace que contiene silicona en forma líquida, sobre la superficie de dicho sustrato imprimado o dicho sustrato, y permitir que dicha(s) capa(s) se curen, formando de esta manera una capa de enlace curada;
- c. aplicar una o más capas de una composición de recubrimiento antiincrustante sobre dicha capa de enlace curada, en donde dicha composición de recubrimiento antiincrustante comprende una matriz aglutinante a base de polisiloxano curable por condensación que constituye al menos el 40 % en peso seco de dicha composición de recubrimiento, en donde más del 65 % en peso de dicha matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano, y permitir que dicha composición de recubrimiento antiincrustante se cure; en donde dicha composición de la capa de enlace y/o dicha composición de recubrimiento antiincrustante comprende componentes que tienen cadenas de poli(oxialquileno), y en donde dicha composición de la capa de enlace y/o dicha composición de recubrimiento antiincrustante comprende además una o más aminas estéricamente impedidas, en donde las aminas estéricamente impedidas son restos de amina impedida de la fórmula general I:



en donde

- cada R1 es independientemente alquilo C₁₋₄ lineal o ramificado;
- R2 se selecciona de -H, alquilo C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, alqueno C₂₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, -OH, alcoxi C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, alquenoiloxi C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, ariloxi opcionalmente sustituido, alquilcarbonilo C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, alquenoilcarbonilo C₁₋₃₀ opcionalmente sustituido y arilcarbonilo opcionalmente sustituido;
- R3 es un grupo divalente opcionalmente sustituido que forma un anillo N-heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros junto con el grupo interviniente -C(R1)₂-N(R2)-C(R1)₂-, o R3 como se define en el presente documento está unido a uno o más restos de amina impedida, cada uno de los cuales tiene independientemente la fórmula general I.

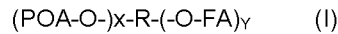
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los grupos amina impedida se seleccionan de restos de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina de fórmula general II:



en donde R1 y R2 se definen por la fórmula general I; y R4 representa átomo(s) de hidrógeno o es uno o dos sustituyentes seleccionados de alquilo C₁₋₃₀, alqueno C₁₋₃₀, arilo, hidroxilo, alcoxi C₁₋₃₀, alquenoiloxi C₁₋₃₀, ariloxi, alquilcarbonilo C₁₋₃₀, alquenoilcarbonilo C₁₋₃₀, arilcarbonilo, alquilcarboniloxi C₁₋₃₀, alquenoilcarboniloxi C₁₋₃₀ y arilcarboniloxi, en particular de alcoxi C₁₋₈, alquenoiloxi C₁₋₈, ariloxi, alquilcarboniloxi C₁₋₈, alquenoilcarboniloxi C₁₋₈ y arilcarboniloxi y/o el(los) punto(s) de unión para un polímero, en donde dos de dichos sustituyentes para R4 pueden formar una estructura espiro, o R4 como se define en el presente documento está unido a uno o más restos de amina impedida, cada uno de los cuales tiene independientemente la fórmula general II.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde R2 no es H y/o R2 no es -OH.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente que tiene cadenas de poli(oxialquileno) se selecciona de alcoholes modificados con poli(oxialquileno) de la fórmula general (I):



5 en donde

cada POA representa un resto de poli(oxialquileno),

cada FA representa un resto de acilo graso C_{8-30} ,

10 R representa el residuo orgánico de un alcohol $R(OH)_{x+y}$, teniendo dicho residuo orgánico 2-50 átomos de carbono, y
X es 1-5, Y es 0-10 y X+Y es 1-12.

15 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición de la capa de enlace comprende uno o más polisiloxanos reticulables, preferentemente seleccionados de polisiloxanos hidroxifuncionales, polisiloxanos alcoxi C_1-C_4 funcionales, polisiloxanos aminofuncionales y polisiloxanos epoxifuncionales, y en donde dicha composición de la capa de enlace comprende 3-90 %, preferentemente 10-80 %, más preferentemente 20-60 %, de dichos uno o más polisiloxanos reticulables, en peso húmedo de la composición total de la capa de enlace.

20 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición de la capa de enlace comprende adicionalmente hasta un 30 % en peso húmedo de la composición de la capa de enlace total, de uno o más silanos hidrolizables que tienen dos o más grupos hidrolizables.

25 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la(s) amina(s) estéricamente impedida(s), en particular el(los) derivado(s) de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, está(n) presente(s) en una cantidad total de 0,05-10 % en peso seco de dicha composición de la capa de enlace o composición de recubrimiento antiincrustante.

30 8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las cadenas de poli(oxialquileno) tienen un peso molecular promedio en número (M_n) en el intervalo de 200-50.000 g/mol.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente que tiene cadenas de poli(oxialquileno) se selecciona de aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileno).

35 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde las cadenas de poli(oxialquileno) están unidas covalentemente a la matriz aglutinante a base de polisiloxano.

40 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha capa de enlace comprende una o más aminas estéricamente impedidas como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3.

12. Un sistema de recubrimiento antiincrustante obtenido mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

45 13. Un sistema de recubrimiento antiincrustante que comprende:

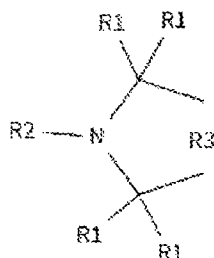
a. un sustrato,

b. opcionalmente una o más capas de imprimación,

c. al menos una capa de enlace que contiene silicona

50 d. una capa antiincrustante que comprende una matriz aglutinante a base de polisiloxano curada por condensación que constituye al menos el 40 % en peso seco de dicha capa, en donde más del 65 % en peso de dicha matriz aglutinante está representada por partes de polisiloxano, comprendiendo dicha capa componentes que tienen cadenas de poli(oxialquileno),

55 en donde dicha capa de enlace y/o dicha capa antiincrustante comprende además una o más aminas estéricamente impedidas, en donde las aminas estéricamente impedidas son restos de amina impedida de la fórmula general I:



en donde

- 5 cada R1 es independientemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado;
R2 se selecciona de -H, alquilo C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, alqueno C₂₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, -OH, alcoxi C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, alqueno C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, arilo C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, alquilcarbonilo C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, alqueno C₁₋₃₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido y arilcarbonilo opcionalmente sustituido;
- 10 R3 es un grupo divalente opcionalmente sustituido que forma un anillo N-heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros junto con el grupo interviniente -C(R1)₂-N(R2)-C(R1)₂-, o R3 como se define en el presente documento está unido a uno o más restos de amina impedida, cada uno de los cuales tiene independientemente la fórmula general I.
- 15 14. El sistema de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dicha capa de enlace comprende uno o más aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialqueno).
- 20 15. El sistema de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en donde los restos de amina impedida, en particular los restos de 2,2,6,6-tetraalquilo piperidina, están presentes en una cantidad de 0,05-10 % en peso seco de dicha capa de enlace o capa antiincrustante.