

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 904 872**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2018** **PCT/EP2018/069083**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2019** **WO19115021**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2018** **E 18738339 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.10.2021** **EP 3724277**

54 Título: **Sustrato recubierto con un sistema de revestimiento multicapa y un proceso para controlar la bioincrustación acuática en objetos artificiales utilizando dicho sistema de revestimiento multicapa**

30 Prioridad:

14.12.2017 EP 17207444

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

06.04.2022

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)**

**Christian Neefestraat 2
1077 WW Amsterdam, NL**

72 Inventor/es:

**SINCLAIR-DAY, JOHN DAVID;
REYNOLDS, KEVIN JOHN;
CAIRNS, CAIT MARIE;
HAMILTON, LINDSAY;
PARRY, ALISON LOUISE;
DUNFORD, GRAEME y
PRICE, CLAYTON**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 904 872 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

Sustrato recubierto con un sistema de revestimiento multicapa y un proceso para controlar la bioincrustación acuática en objetos artificiales utilizando dicho sistema de revestimiento multicapa

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un sustrato revestido con un sistema de revestimiento multicapa y a un proceso para controlar la bioincrustación acuática en objetos artificiales utilizando dicho sistema de revestimiento multicapa.

Antecedentes de la invención

Las estructuras artificiales, tales como cascos de barcos y botes, boyas, plataformas de perforación, equipos de dique seco, plataformas de producción de petróleo, equipos de acuicultura y redes y tuberías que están sumergidas en agua, o a través de las que fluye agua, son propensas a la formación de incrustaciones por organismos acuáticos tales como algas verdes y pardas, percebes, mejillones y similares. Dichas estructuras a menudo son de metal, pero también pueden estar fabricadas de otros materiales estructurales tales como hormigón, plástico reforzado con vidrio o madera. Este tipo de incrustaciones supone un inconveniente en cascos de barcos y botes, ya que aumenta la resistencia a la fricción durante el movimiento a través del agua. Como consecuencia, se reduce la velocidad y aumenta el consumo de combustible. Supone un inconveniente para las estructuras estáticas, tales como las patas de las plataformas de perforación y las plataformas de producción, refinamiento y almacenamiento de petróleo y gas, en primer lugar porque la resistencia de capas gruesas de incrustaciones a las olas y las corrientes puede causar tensiones impredecibles y potencialmente peligrosas en la estructura, y, en segundo lugar, porque la formación de incrustaciones dificulta la inspección de la estructura en busca de defectos tales como agrietamiento por tensión y corrosión. Supone un inconveniente en tuberías tales como entradas y salidas de agua de refrigeración, porque el área eficaz de la sección transversal se reduce debido a la formación de incrustaciones, con la consecuencia de que se reducen los caudales.

Se sabe que los revestimientos con resinas basadas en polisiloxano resisten la formación de incrustaciones por organismos acuáticos. Dichos revestimientos se describen, por ejemplo, en los documentos GB 1307001 y US 3.702.778. Se cree que dichos revestimientos presentan una superficie a la que los organismos no pueden adherirse fácilmente y, en consecuencia, pueden denominarse recubrimientos de liberación de incrustaciones o resistentes a la formación de incrustaciones en lugar de revestimientos antiincrustantes. Los cauchos de silicona y los compuestos de silicona generalmente presentan una toxicidad muy baja.

En el documento WO 2014/131695 se describe una composición antiincrustante que comprende un polímero que contiene organosiloxano curable y un polímero u oligómero que contiene oxialquileno fluorado.

Las composiciones de revestimiento basadas en resinas de polisiloxano curables son relativamente blandas a temperatura ambiente. Para mejorar las propiedades mecánicas de los revestimientos de polisiloxano, se han mezclado o reticulado revestimientos basados en polisiloxano con polímeros más fuertes tales como resinas epoxi o poliuretanos.

En el documento WO 2012/146023 se divulga una composición de revestimiento curable por humedad en un único paquete que comprende el 10-99% en peso de poliuretano terminado en silano y el 1-90% en peso de polisiloxano terminado en silano. El poliuretano y el polisiloxano se autorreticulan para formar una red híbrida orgánico-inorgánica. La separación de microfases se produce en la superficie y el polisiloxano forma una estructura superficial con baja energía superficial que proporciona propiedades de liberación de incrustaciones.

En el documento WO 2013/107827 se describe una composición de revestimiento para su uso como recubrimiento de unión o recubrimiento superior en un revestimiento de liberación de incrustaciones, que comprende un polisiloxano curable y un poliuretano terminado en silano. El polisiloxano curable y el poliuretano terminado en silano están diseñados para que se curen conjuntamente.

Aunque son muy buenas para proporcionar propiedades de liberación de incrustaciones, una desventaja importante de las resinas de polisiloxano es que muchas otras resinas no se adhieren a superficies contaminadas con resinas de polisiloxano. Por lo tanto, si una superficie está contaminada con resina de polisiloxano debido a una pulverización excesiva o al vertido de un revestimiento basado en polisiloxano, dicha superficie debe limpiarse antes de poder aplicarle una imprimación u otro revestimiento. La contaminación de las composiciones de revestimiento basadas en resinas no basadas en polisiloxano con una pequeña cantidad de una composición basada en polisiloxano también tiene un efecto negativo sobre el aspecto estético del revestimiento. Por lo general, causa efectos de puntos de alfiler y ojos de pescado. Por lo tanto, se debe utilizar un equipo separado para revestimientos basados en polisiloxano y revestimientos no basados en polisiloxano. Incluso las composiciones de revestimiento que contienen una cantidad muy pequeña de resina de polisiloxano dan lugar a problemas de contaminación.

Existe una necesidad en la técnica de sistemas de revestimiento de liberación de incrustaciones que no den lugar a problemas de contaminación y que posean simultáneamente buenas propiedades mecánicas y de liberación de

incrustaciones y presenten una buena adherencia a un sustrato.

Sumario de la invención

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que un sistema de revestimiento multicapa que comprende una capa de recubrimiento de unión depositada a partir de una composición de recubrimiento de unión basada en un polímero aglutinante que se puede obtener por copolimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados y que comprende grupos funcionales alcoxisililo curables y una capa superior de liberación de incrustaciones depositada a partir de una composición de revestimiento de liberación de incrustaciones que comprende un polímero curable con una cadena principal polimérica orgánica con grupos alcoxisililo terminales y/o colgantes y esencialmente desprovista de polisiloxano curable proporciona buenas propiedades de liberación de incrustaciones y buena adherencia a un sustrato sin dar lugar a problemas de contaminación.

En consecuencia, en un primer aspecto, la invención proporciona un sustrato revestido con un sistema de revestimiento multicapa que comprende:

a) opcionalmente una capa de imprimación aplicada al sustrato y depositada a partir de una composición de revestimiento de imprimación;

b) una capa de recubrimiento de unión aplicada al sustrato o a la capa de imprimación opcional, depositada a partir de una composición de recubrimiento de unión que comprende un polímero aglutinante que puede obtenerse por copolimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, comprendiendo el polímero aglutinante grupos funcionales alcoxisililo curables; y

c) una capa de recubrimiento superior aplicada a la capa de recubrimiento de unión, comprendiendo la capa de recubrimiento superior depositada a partir de una composición de revestimiento de liberación de incrustaciones líquida no acuosa un sistema de resina curable que comprende

i) un polímero curable que tiene una cadena principal seleccionada de entre un poliuretano, un poliéter, un poliéster, un policarbonato o un híbrido de dos o más de los mismos, y que tiene al menos un grupo alcoxisililo terminal o colgante de fórmula



en la que:

n es 1, 2 o 3, preferentemente 2 o 3;

cada uno de R^1 y R^2 es, independientemente, un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono;

m es un número entero con un valor en el intervalo de 1 a 20 y, opcionalmente

ii) un agente de curado y/o un catalizador,

en el que la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones líquida no acuosa está esencialmente desprovista de polisiloxano curable.

El sustrato revestido según la invención tiene propiedades de liberación de incrustaciones que son similares o incluso mejores que los sustratos revestidos con composiciones basadas en resinas de polisiloxano. Además, el sustrato revestido tiene propiedades de desescarpe. Una ventaja importante de la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones utilizada para obtener el sustrato revestido según la invención es que las superficies contaminadas con pequeñas cantidades de la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones se pueden revestir con una imprimación o un recubrimiento superior sin que se produzca un efecto negativo sobre la adherencia o el aspecto estético. Una ventaja adicional es que la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones utilizada para obtener el sustrato revestido según la invención proporciona sustratos revestidos con propiedades mecánicas mejoradas, en particular resistencia a la abrasión, en comparación con sustratos revestidos con composiciones de recubrimiento superior basadas en resinas de polisiloxano.

Cuando se han aplicado y secado, curado o reticulado la capa de imprimación opcional, la capa de recubrimiento de unión y la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones, el sustrato revestido según la invención puede sumergirse y proporciona protección contra la formación de incrustaciones. Tal como se ha indicado anteriormente, la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones proporciona revestimientos con muy buenas propiedades de resistencia a la formación de incrustaciones y de liberación de incrustaciones. Esto hace que estas composiciones de revestimiento sean muy adecuadas para revestir objetos que están sumergidos en un entorno acuático, tales como aplicaciones marinas y de acuicultura. El sistema de revestimiento multicapa se puede aplicar a

sustratos que forman la superficie de estructuras tanto dinámicas como estáticas, tales como cascos de barcos y botes, boyas, plataformas de perforación, plataformas de producción de petróleo, buques flotantes de producción, almacenamiento y descarga (FPSO), unidades flotantes de almacenamiento y regasificación (FSRU), entrada de agua de refrigeración en centrales eléctricas, redes de pesca o jaulas para peces y tuberías sumergidas en agua.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un proceso para controlar la bioincrustación acuática en la superficie de un objeto artificial, que comprende las etapas siguientes:

(a) opcionalmente aplicar una capa de imprimación sobre al menos parte de la superficie del objeto artificial;

(b) aplicar una capa de recubrimiento de unión que se deposita a partir de una composición de recubrimiento de unión tal como se ha especificado anteriormente en el presente documento sobre al menos parte de la superficie del objeto artificial, o sobre la capa de imprimación aplicada en la etapa (a);

(c) aplicar una composición de revestimiento de liberación de incrustaciones tal como se ha especificado anteriormente en una parte cualquiera del presente documento a la capa de recubrimiento de unión aplicada;

(d) dejar curar la composición de recubrimiento de unión y la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones para formar una capa de recubrimiento de unión curada y una capa de revestimiento de liberación de incrustaciones curada; y

(e) sumergir el objeto artificial al menos parcialmente en agua.

Descripción detallada de la invención

El sustrato revestido según la invención está revestido con un sistema de revestimiento multicapa. El sistema de revestimiento multicapa presenta opcionalmente una primera capa de imprimación a) depositada a partir de una composición de revestimiento de imprimación, aplicándose dicha capa directamente al sustrato. El sistema de revestimiento multicapa presenta una capa de recubrimiento de unión b) que se aplica directamente al sustrato o, en caso de que el sistema de revestimiento multicapa comprenda una capa de imprimación, a la capa de imprimación. El sistema de revestimiento multicapa presenta una capa de recubrimiento superior c) aplicada a la capa de recubrimiento de unión b) y depositada a partir de una composición de revestimiento de liberación de incrustaciones líquida no acuosa.

Se apreciará que cada capa (imprimación, recubrimiento de unión, recubrimiento superior) del sistema de revestimiento multicapa se puede aplicar mediante la aplicación de una única capa o de múltiples capas de la composición de revestimiento relevante.

Composición de revestimiento de liberación de incrustaciones

La composición de revestimiento de liberación de incrustaciones a partir de la cual se deposita la capa superior c) es una composición de revestimiento líquida no acuosa. Comprende un sistema de resina curable que comprende i) un polímero curable y ii) opcionalmente un agente de curado (agente de reticulación) y/o un catalizador de curado. La composición de revestimiento de liberación de incrustaciones puede comprender además un disolvente orgánico, pigmentos y uno o más aditivos comúnmente utilizados en composiciones de revestimiento líquidas no acuosas. El sistema de composición de revestimiento está esencialmente desprovisto de polisiloxano curable.

En el presente documento, la referencia a un polisiloxano curable es a un polímero con una cadena principal que tiene enlaces Si-O-Si, estando al menos algunos de los átomos de silicio unidos a un átomo de carbono, y que tiene grupos funcionales reticulables colgantes y/o terminales. En el presente documento, la referencia a grupos funcionales reticulables es a grupos que pueden autocondensarse o condensarse con un agente reticulante para formar enlaces cruzados covalentes cuando se aplican en condiciones normales, normalmente a una temperatura de entre -10 °C y 50 °C, tales como, por ejemplo, grupos silanol, alcoxisililo, acetoxisililo u oximesililo colgantes o terminales.

En el presente documento, la referencia a grupos colgantes es a grupos laterales, es decir, no terminales.

En el presente documento, la referencia a "esencialmente desprovista de polisiloxano curable" es a una composición que comprende menos del 0,5% en peso, preferentemente menos del 0,1% en peso de polisiloxano curable, de forma más preferida una composición completamente desprovista de polisiloxano curable.

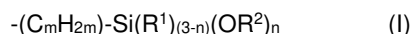
La composición de revestimiento de liberación de incrustaciones es una composición de revestimiento líquida. Esto significa que la composición es líquida a temperatura ambiente y se puede aplicar en condiciones ambientales a un sustrato mediante técnicas de aplicación de líquidos bien conocidas, tales como aplicación con brocha, laminado, inmersión, aplicación con barra o pulverización.

La composición de revestimiento de liberación de incrustaciones es una composición de revestimiento no acuosa. Esto

significa que se proporcionan los componentes del sistema de resina y otros ingredientes de la composición de revestimiento, por ejemplo disueltos o dispersados, en un medio líquido no acuoso. La composición de revestimiento de liberación de incrustaciones puede comprender un disolvente orgánico para lograr la viscosidad de aplicación requerida. Alternativamente, la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones puede estar desprovista de disolvente orgánico, por ejemplo cuando el polímero curable, opcionalmente después de la adición de un diluyente reactivo y/o plastificante líquido, es un líquido de viscosidad lo suficientemente baja. La composición de revestimiento de liberación de incrustaciones puede comprender una pequeña cantidad de agua, por ejemplo agua introducida de forma no intencionada con otros componentes de la composición de revestimiento, tales como pigmentos o disolventes orgánicos, que contienen pequeñas cantidades de agua como impureza. La composición de revestimiento de liberación de incrustaciones comprende preferentemente menos del 5% en peso de agua, de forma más preferida menos del 2% en peso, con respecto al peso total de la composición. De forma incluso más preferida, la composición está desprovista de agua.

El polímero curable (i) presenta una cadena principal que es un poliuretano, un poliéter, un poliéster, un policarbonato o un híbrido de dos o más de los mismos. En el presente documento, la referencia a una cadena principal de poliuretano es a una cadena principal con enlaces de uretano. Dicha cadena principal se forma haciendo reaccionar una mezcla de poliol y poliisocianato, preferentemente diisocianato. Puede usarse cualquier poliol o poliisocianato adecuado. Los polioles adecuados, por ejemplo, incluyen poliéster poliol, poliéter poliol, polioxialquileo polioles, acrílico poliol, polibutadieno poliol, polioles derivados de aceites naturales. En caso de que el poliol sea un poliéter poliol, la cadena principal del polímero tiene enlaces tanto de uretano como de éter y se denomina en el presente documento un híbrido de poliéter/poliuretano. En caso de que el poliol sea un poliéster poliol, la cadena principal del polímero tiene enlaces tanto de uretano como de éster y se denomina en el presente documento un híbrido de poliéster/poliuretano. Preferentemente, el polímero curable (i) tiene una cadena principal que es un poliuretano, un poliéter o un híbrido de poliéter/poliuretano.

El polímero curable (i) tiene al menos un grupo alcoxisililo terminal o colgante de fórmula (I):



en la que:

n es 1, 2 o 3, preferentemente 2 o 3;

cada uno de R^1 y R^2 es, independientemente, un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono;

m es un número entero con un valor en el intervalo de 1 a 20.

El radical hidrocarburo saturado bivalente C_mH_{2m} se encuentra enlazando el grupo alcoxisililo $-Si(R^1)_{(3-n)}(OR^2)_n$ a la cadena principal del polímero curable (i), preferentemente a través de un enlace de uretano o de urea. Preferentemente, m es un número entero con un valor en el intervalo de 1 a 6. De forma más preferida, m es 1 o 3. Si m es 1, el o los grupos alcoxisililo curables se encuentran en la posición alfa con respecto al enlace de uretano o de urea. Dicha posición alfa proporciona una mayor reactividad del o de los grupos alcoxisililo y, de esta forma, mayores velocidades de curado.

El grupo alcoxisililo terminal o colgante puede tener uno, dos o tres grupos alcoxi OR^2 , preferentemente dos o tres grupos alcoxi (n es 2 o 3). Los grupos alcoxi OR^2 preferentemente son grupos metoxi o etoxi (en los que R^2 es un radical metilo o etilo). En el caso de uno o dos grupos alcoxi, dos o uno de los radicales alquilo R^1 están unidos al átomo de silicio, respectivamente. R^1 es un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono. De forma más preferida, R^1 es un radical metilo o etilo.

Preferentemente, el polímero curable (i) tiene al menos un grupo alcoxisililo terminal de fórmula (I), de forma más preferida al menos dos grupos alcoxisililo terminales de fórmula (I).

El polímero curable (i) puede ser lineal o ramificado. Preferentemente, el polímero curable (i) es esencialmente lineal y tiene dos grupos alcoxisililo terminales de fórmula (I). El polímero curable (i) puede tener grupos alcoxisililo colgantes y terminales de fórmula (I).

El polímero curable (i) está preferentemente desprovisto de átomos de flúor.

Los polímeros curables con una cadena principal polimérica orgánica y grupos alcoxisililo de fórmula (I) son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en el documento US 5.990.257. Dichos polímeros se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un alcoxisilano funcionalizado con isocianato con un prepolímero terminado en hidroxilo, tal como un poliéter poliol, un poliuretano poliol o un híbrido poliéter-poliuretano poliol o haciendo reaccionar un aminoalcoxisilano con un prepolímero terminado en isocianato, tal como un poliuretano terminado en isocianato o híbrido poliéter-poliuretano. Los ejemplos comercialmente disponibles de dichos polímeros curables incluyen GENIOSIL®

STP-E (de Wacker), Desmoseal S XP 2636, Desmoseal S XP 2749 (de Covestro), TEGOPAC SEAL 100, Polymer ST 61 LV y Polymer ST 80 (de Evonik).

El sistema de resina de la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones puede comprender un polímero curable adicional distinto del polímero curable (i). Si dicho polímero curable adicional está presente, el polímero curable adicional es preferentemente un polímero curable que comprende grupos funcionales alcoxisililo colgantes y/o terminales, por ejemplo, un poli(met)acrilato que comprende grupos alcoxisililo colgantes. Dicho polímero curable adicional que comprende grupos funcionales alcoxisililo colgantes y/o terminales puede estar presente en una cantidad de hasta el 80% en peso, preferentemente de hasta el 70% en peso, de forma más preferida en el intervalo del 10 al 60% en peso, con respecto al peso total de polímero curable (i) y cualquier polímero curable adicional con grupos funcionales alcoxisililo.

La composición de revestimiento de liberación de incrustaciones puede comprender un polímero curable adicional sin grupos funcionales alcoxisililo. Dicho polímero curable adicional sin grupos funcionales alcoxisililo está presente preferentemente en una cantidad inferior al 50% en peso con respecto al peso total del polímero curable (i) y cualquier polímero curable adicional con grupos funcionales alcoxisililo, de forma más preferida inferior al 30% en peso, de forma incluso más preferida inferior al 10% en peso. De forma incluso más preferida, el sistema de resina de la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones está esencialmente desprovisto o completamente desprovisto de polímeros curables sin grupos funcionales alcoxisililo. La composición de revestimiento está esencialmente desprovista de polisiloxano curable.

El sistema de resina curable de la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones comprende preferentemente un agente de curado o un catalizador de curado. El sistema de resina puede comprender tanto un agente de curado como un catalizador de curado.

El agente de curado (también denominado agente de reticulación) puede ser cualquier agente de curado adecuado para reticular los grupos alcoxisililo terminales o colgantes del polímero curable (i). Dichos agentes de curado son conocidos en la técnica. Como agentes de curado adecuados son conocidos los silanos funcionales. Los agentes de curado preferidos incluyen tetraalcoxiortosilicatos (también denominados tetraalcoxisilanos), tales como, por ejemplo, tetraetilortosilicato o condensados parciales de los mismos, y alcoxisilanos organofuncionales, tales como amino-alcoxisilanos, glicidoxi-alcoxisilanos, metacriloxi-alcoxisilanos, carbamato-alcoxisilanos y alcoxisilanos con un grupo funcional isocianurato. Ejemplos de agentes de curado particularmente adecuados son tetraetilortosilicato o condensados parciales del mismo, N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina y (N,N-dietilaminometil)triethoxisilano.

El agente de curado se puede utilizar en cualquier cantidad adecuada, generalmente de hasta el 10% en peso con respecto al peso total del sistema de resina (peso de polímero curable más agente de curado más catalizador opcional), preferentemente en el intervalo del 1 al 5% en peso.

En caso de que se utilice un alcoxisilano organofuncional con la funcionalidad alcoxisililo en una posición alfa con respecto al grupo organofuncional como agente de curado, la composición de revestimiento se puede curar en condiciones ambientales en ausencia de un catalizador de curado. Los alcoxisilanos organofuncionales adecuados con la funcionalidad alcoxisililo en una posición alfa con respecto al grupo organofuncional incluyen alfa-aminosilanos. El (N,N-dietilaminometil)triethoxisilano es un alfa-aminosilano particularmente preferido.

En lugar de un agente de curado, o además de un agente de curado, el sistema de resina puede comprender un catalizador de curado. Puede utilizarse cualquier catalizador adecuado para catalizar la reacción de condensación entre grupos silanol. Dichos catalizadores son bien conocidos en la técnica e incluyen sales de ácido carboxílico de varios metales, tales como estaño, zinc, hierro, plomo, bario y circonio. Dichas sales son preferentemente sales de ácidos carboxílicos de cadena larga, por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dioctoato de dibutilestaño, estearato de hierro, octoato de estaño (II) y octoato de plomo. Otros ejemplos de catalizadores adecuados incluyen organobismuto, compuestos de organotitanio, organofosfatos tales como hidrogenofosfato de bis(2-etilhexilo). Otros posibles catalizadores incluyen quelatos, por ejemplo acetoacetato de dibutilestaño, o compuestos que comprenden ligandos de amina tales como, por ejemplo, 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno. El catalizador puede comprender un ácido orgánico halogenado que tiene al menos un sustituyente halógeno en un átomo de carbono que se encuentra en la posición alfa con respecto al grupo ácido y/o al menos un sustituyente halógeno en un átomo de carbono que se encuentra en la posición beta con respecto al grupo ácido, o un derivado que sea hidrolizable para formar dicho ácido en las condiciones de la reacción de condensación. Alternativamente, el catalizador puede ser tal como se describe en cualquiera de los documentos WO 2007/122325, WO 2008/055985, WO 2009/106717, WO 2009/106718.

El catalizador se puede utilizar en cualquier cantidad adecuada, preferentemente en el intervalo del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total del sistema de resina (peso de polímero curable más agente de curado opcional más catalizador), de forma más preferida en el intervalo del 0,2 al 1,0% en peso.

Si el sistema de resina curable comprende un catalizador de curado, la composición de revestimiento es preferentemente una composición de revestimiento de dos componentes (2K) en la que el catalizador de curado y el

polímero curable del sistema de resina curable se proporcionan en diferentes componentes que se mezclan poco antes de la aplicación de la composición de revestimiento.

Para proporcionar una protección mejorada contra la formación de incrustaciones, la composición de revestimiento puede comprender un biocida marino y/o un compuesto no volátil no curable (un fluido incompatible). En el presente documento, la referencia a un compuesto no curable es a un compuesto que no participa en la reacción de curado del polímero curable (i) ni en el curado de cualquier otro polímero del sistema de resina de la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones. En el presente documento, la referencia a compuestos no volátiles es a compuestos que no ebullen a una temperatura inferior a 250 °C a presión atmosférica.

Los ejemplos adecuados de compuestos no volátiles no curables incluyen aceites de silicona, polímeros fluorados, esteroides y derivados de esteroides, tales como, por ejemplo, lanolina, aceite de lanolina o lanolina acetilada, y aceites de polisiloxano modificados de forma hidrófila, tales como aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileño). Ejemplos de aceites de silicona adecuados disponibles comercialmente son Rhodorsil Huile 510V100 y Rhodorsil Huile 550 de Bluestar Silicones. Los ejemplos de polímeros fluorados adecuados incluyen perfluoropoliéteres encapsulados en el extremo con trifluorometilflúor lineales y ramificados (por ejemplo, Fomblin Y®, fluidos Krytox K® o aceites Demnum S®); perfluoropoliéteres encapsulados en el extremo con di-organo (OH) lineales (por ejemplo, Fomblin Z DOL®, Fluorolink E®); policlorotrifluoroetilenos de bajo peso molecular (por ejemplo, fluidos Daifloil CTFE®); y polímero u oligómero que contiene oxialquileño fluorado tal como se describe en el documento WO 2014/131695. Los aceites de polisiloxano modificados de forma hidrófila no curables son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las páginas 22 a 26 del documento WO 2013/000479, que se incorpora al presente documento por referencia para la descripción de dichos aceites de polisiloxano modificados de forma hidrófila no curables. Dichos aceites de polisiloxano modificados de forma hidrófila no curables no comprenden ningún silanol, ningún alcoxisililo ni otros grupos reactivos con silicio terminales o laterales.

Preferentemente, la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones comprende un compuesto no volátil no curable. De forma más preferida, la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones comprende un compuesto no volátil no curable seleccionado del grupo que consiste en polímeros fluorados, esteroides y derivados de esteroides, y aceites de polisiloxano modificados de forma hidrófila.

De forma incluso más preferida, la composición de revestimiento comprende un compuesto no volátil no curable seleccionado del grupo que consiste en aceites de polisiloxano modificados de forma hidrófila, de forma incluso más preferida del grupo que consiste en aceites de polisiloxano modificados con poli(oxialquileño). Dicho aceite de polisiloxano modificado con poli(oxialquileño) puede tener grupos poli(oxialquileño) colgantes y/terminales y/o puede tener una cadena de polioxialquileño incorporada en su cadena principal. Preferentemente, el aceite de polisiloxano modificado con poli(oxialquileño) presenta grupos poli(oxialquileño) colgantes.

El aceite de polisiloxano modificado con poli(oxialquileño) preferentemente comprende restos oxialquileño con 1 a 20 átomos de carbono, de forma más preferida con 2 a 6 átomos de carbono, de forma incluso más preferida comprende restos oxietileno y/o oxipropileno. Los grupos poli(oxialquileño) colgantes, terminales o copolimerizados en bloque comprenden preferentemente de 1 a 50 restos de oxialquileño, de forma más preferida de 2 a 20 restos de oxialquileño. El aceite de polisiloxano puede comprender en el intervalo de 1 a 100 grupos poli(oxialquileño) colgantes/terminales y/o de 1 a 100 bloques de poli(oxialquileño) copolimerizados, preferentemente en el intervalo de 1 a 50, de forma más preferida de 2 a 20. Un aceite de polisiloxano modificado de forma hidrófila particularmente adecuado es un polidimetilsiloxano que comprende grupos poli(oxietileno) colgantes y que comprende grupos alquilo colgantes distintos de grupos metilo.

Los restos oxialquileño colgantes o terminales están preferentemente unidos a un átomo de silicio de la cadena principal de polisiloxano mediante un grupo hidrocarburo divalente, preferentemente un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, de forma más preferida tres átomos de carbono. Los grupos poli(oxialquileño) colgantes o terminales pueden estar encapsulados en el extremo con cualquier grupo adecuado, preferentemente un grupo hidroxilo, éter o éster, de forma más preferida un grupo hidroxilo o un grupo éter o éster con dos a 6 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, un grupo acetato.

Los ejemplos disponibles comercialmente de polisiloxano modificado de forma hidrófila adecuado incluyen DC5103, DC Q2-5097, DC193, DC Q4-3669, DC Q4-3667, DC-57 y DC2-8692 (todos de Dow Corning), Silube J208 (Siltech) y BYK333 (BYK). Se puede añadir un compuesto no volátil no curable en cualquier cantidad adecuada, generalmente de hasta el 20% en peso con respecto al peso total de la composición de revestimiento, preferentemente en el intervalo del 1 al 10% en peso, de forma más preferida del 2 al 7% en peso.

En el presente documento, la referencia a un biocida marino es a una sustancia química que se sabe que tiene actividad biocida química o biológica contra organismos marinos o de agua dulce. Los biocidas marinos adecuados son bien conocidos en la técnica e incluyen biocidas inorgánicos, organometálicos, metalorgánicos u orgánicos. Los ejemplos de biocidas inorgánicos incluyen compuestos de cobre tales como óxido de cobre, tiocianato de cobre, bronce de cobre, carbonato de cobre, cloruro de cobre, aleaciones de cobre-níquel y sales de plata tales como cloruro o nitrato de plata; los biocidas organometálicos y metalorgánicos incluyen piritiona de zinc (la sal de zinc de 2-

piridinotiol-1-óxido), piritiona de cobre, bis(N-ciclohexil-diazenio-dioxi)cobre, etilen-bis(ditiocarbamato) de zinc (es decir, zineb), dimetilditiocarbamato de zinc (ziram) y etilen-bis(ditiocarbamato) de manganeso complejo con sal de zinc (es decir, mancozeb); y los biocidas orgánicos incluyen formaldehído, monoclórhidrato de dodecilguanidina, tiabendazol, N-trihalometiltioftalimidas, trihalometiltiosulfamidas, N-aril maleimidas tales como N-(2,4,6-triclorofenil)maleimida, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diurón), 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, 2-metiltio-4-butilamino-6-ciclopilamino-s-triazina, 4-óxido de 3-benzo[b]tien-il-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazina, 4,5-dicloro-2-(n-octil)-3(2H)-isotiazolona, 2,4,5,6-tetracloroisofaltonitrilo, tolilfluanida, diclofluanida, diyodometil-p-tosilsulfona, capsciacina o una capsciacina sustituida, N-ciclopropil-N'-(1,1-dimetiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo, medetomidina, 1,4-ditaaantraquinona-2,3-dicarbonitrilo (ditianona), boranos tales como piridintrifenilborano, un derivado de 2-trihalogenometil-3-halogeno-4-cianopirrol sustituido en la posición 5 y opcionalmente en la posición 1, tal como 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol (tralopirilo) y una furanona, tal como 3-butil-5-(dibromometiliden)-2(5H)-furanona, y mezclas de los mismos, lactonas macrocíclicas tales como avermectinas, por ejemplo avermectina B1, ivermectina, doramectina, abamectina, amamectina y selamectina, y sales de amonio cuaternario tales como cloruro de didecildimetilamonio y un cloruro de alquildimetilbencilamonio.

Opcionalmente, el biocida está total o parcialmente encapsulado, adsorbido, atrapado, soportado o unido. Determinados biocidas son difíciles o peligrosos de manipular y se utilizan ventajosamente en forma encapsulada, atrapada, absorbida, soportada o unida. La encapsulación, el atrapamiento, la absorción, el soporte o la unión del biocida puede proporcionar un mecanismo secundario para controlar la lixiviación del biocida del sistema de revestimiento con el fin de lograr una liberación aún más gradual y un efecto duradero. El procedimiento de encapsulación, atrapamiento, adsorción, soporte o unión del biocida no es particularmente limitante para la presente invención. Los ejemplos de formas en las que se puede preparar un biocida encapsulado para su uso en la presente invención incluyen aminoformaldehído de pared simple y doble o cápsulas o microcápsulas de resina de acetato de polivinilo hidrolizado-fenólica tal como se describen en el documento EP 1 791 424. Un ejemplo de un biocida encapsulado adecuado es 4,5-dicloro-2-(n-octil)-3(2H)-isotiazolona encapsulada comercializada por Dow Microbial Control como Sea-Nine 211N R397 Marine Antifouling Agent. Los ejemplos de formas en las que se puede preparar un biocida absorbido, soportado o unido incluyen el uso de complejos hospedador-huésped tales como clatratos tal como se describen en el documento EP 709 358, resinas fenólicas tal como se describen en el documento EP 880 892, adsorbentes a base de carbono tales como los descritos en el documento EP 1 142 477, o soportes microporosos inorgánicos tales como las sílices amorfas, alúminas amorfas, pseudoboehmitas o zeolitas descritas en el documento EP 1 115 282.

En vista de los problemas medioambientales y de salud relacionados con el uso de biocidas en revestimientos para la prevención de la bioincrustación acuática, la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones está preferentemente desprovista de biocidas marinos.

Por lo tanto, en una forma de realización preferida, la composición de revestimiento está esencialmente o completamente desprovista de un biocida marino y se proporciona una protección mejorada contra la formación de incrustaciones por medio de un componente no biocida, siendo dicho componente no biocida un compuesto no volátil no curable seleccionado del grupo que consiste en polímeros fluorados, esteroides y derivados de esteroides, y aceites de polisiloxano modificados de forma hidrófila.

Los disolventes adecuados para su uso en la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones incluyen hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres y mezclas de los anteriores entre sí o con un hidrocarburo alifático. Los disolventes preferidos incluyen cetonas tales como metil-isopentil-cetona y/o disolventes de hidrocarburo, tales como xileno, trimetilbenceno o hidrocarburos alifáticos cíclicos o acíclicos, así como mezclas de los mismos.

La composición de revestimiento de liberación de incrustaciones puede comprender además pigmentos diluyentes (cargas) y/o pigmentos de color y uno o más aditivos comúnmente utilizados en las composiciones de revestimiento de liberación de incrustaciones, tales como agentes humectantes, agentes dispersantes, aditivos de flujo, agentes de control de la reología, promotores de la adhesión, antioxidantes, estabilizantes UV y plastificantes.

Los ejemplos de pigmentos diluyentes adecuados incluyen sulfato de bario, sulfato de calcio, carbonato de calcio, sílices o silicatos (tales como talco, feldespato y arcilla china), que incluyen sílice pirogénica, bentonita y otras arcillas, y resinas de silicona no curables particuladas sólidas, que son polisiloxanos ramificados generalmente condensados, tales como una resina de silicona que comprende Q unidades de fórmula $\text{SiO}_{4/2}$ y M unidades de la fórmula $\text{R}^m_3\text{SiO}_{1/2}$, en la que los sustituyentes R^m se seleccionan de entre grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y la relación de M unidades a Q unidades se encuentra en el intervalo de 0,4:1 a 1:1. Algunos pigmentos diluyentes, tales como la sílice pirogenada, pueden tener un efecto tixotrópico sobre la composición de revestimiento. La proporción de cargas puede encontrarse en el intervalo del 0 al 25% en peso, con respecto al peso total de la composición de revestimiento. Preferentemente, la arcilla está presente en una cantidad del 0 al 1% en peso y preferentemente el tixotropo está presente en una cantidad del 0 al 5% en peso, con respecto al peso total de la composición de revestimiento.

Los ejemplos de pigmentos de color incluyen óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo, dióxido de titanio, óxido de zinc, negro de carbono, grafito, molibdato rojo, molibdato amarillo, sulfuro de zinc, óxido

de antimonio, sulfosilicatos de aluminio y sodio, quinacridonas, azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, azul de indantrona, óxido de aluminio y cobalto, carbazoldioxazina, óxido de cromo, naranja de isoindolina, bis-acetoacetotolidiol, bencimidazolona, amarillo de quinaftalona, amarillo de isoindolina, tetracloroisoindolinona y amarillo de quinoftalona, materiales en escamas metálicas (por ejemplo, escamas de aluminio).

La composición de revestimiento de liberación de incrustaciones también puede comprender los denominados pigmentos de barrera o pigmentos anticorrosivos tales como polvo de zinc o aleaciones de zinc, o los denominados pigmentos lubricantes tales como grafito, disulfuro de molibdeno, disulfuro de tungsteno o nitruro de boro.

La concentración en volumen de pigmento de la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,5 al 25%. La cantidad total de pigmentos puede encontrarse en el intervalo del 0 al 25% en peso, con respecto al peso total de la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento de liberación de incrustaciones tiene preferentemente un contenido de compuestos no volátiles, definido como el porcentaje en peso de material no volátil presente en la composición de revestimiento, de al menos el 35% en peso, de forma más preferida al menos el 50% en peso, de forma incluso más preferida al menos el 70% en peso. El contenido de compuestos no volátiles puede alcanzar el 80% en peso, el 90% en peso, el 95% en peso y preferentemente el 100% en peso. El contenido de compuestos no volátiles se puede determinar según el procedimiento ASTM D2697.

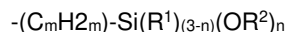
Para lograr una buena adherencia de la capa de recubrimiento superior c) que se deposita a partir de la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones al sustrato, la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones se aplica a una capa de recubrimiento de unión b). Opcionalmente, se aplica una capa de imprimación a) al sustrato antes de aplicar la capa de recubrimiento de unión b). La capa de imprimación a) puede depositarse a partir de cualquier composición de imprimación conocida en la técnica, por ejemplo, una composición de imprimación basada en resina epoxi o basada en poliuretano. El sustrato se provee de una capa de recubrimiento de unión b) que se deposita a partir de una composición de recubrimiento de unión antes de aplicar una capa de revestimiento de liberación de incrustaciones c) que se deposita a partir de la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones tal como se ha descrito anteriormente. La composición del revestimiento de unión se puede aplicar a la superficie del sustrato desnuda o a una superficie de sustrato imprimada.

Composición de recubrimiento de unión

La capa de recubrimiento de unión se deposita a partir de una composición de recubrimiento de unión que comprende un polímero aglutinante que se puede obtener copolimerizando una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados. El polímero aglutinante comprende grupos funcionales alcoxisililo curables capaces de reaccionar con el o los grupos alcoxisililo colgantes o terminales del polímero curable (i). Dichas composiciones de recubrimiento de unión son conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en el documento WO 99/33927.

El polímero aglutinante es preferentemente un polímero aglutinante de poliacrilato, es decir, un polímero que puede obtenerse por copolimerización, normalmente por polimerización por radicales, de ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico (también denominados monómeros de acrilato y/o metacrilato), preferentemente ésteres C1-C16 de ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Las funciones alcoxisililo tienen preferentemente la fórmula general siguiente:



en la que n, R¹, R² y m son tal como se ha definido anteriormente en el presente documento para la fórmula (I). Preferentemente, n es 2 o 3. Cada uno de R¹ y R² es, independientemente, preferentemente un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, de forma más preferida etilo o metilo. Preferentemente, m es un número entero con un valor en el intervalo de 1 a 6. De forma más preferida, m es 1 o 3, de forma incluso más preferida m es 1.

En una forma de realización particularmente preferida, el polímero aglutinante presente en la composición de recubrimiento de unión se prepara mediante polimerización por radicales de una mezcla de monómeros de acrilato y/o metacrilato de los que al menos uno tiene funcionalidad alcoxisililo, tal como, por ejemplo, metacrilato de 3-(trimetoxisililpropilo) o metacrilato de trimetoxisililmetilo. Un ejemplo de dicha mezcla de monómeros es una mezcla de metacrilato de metilo, metacrilato de laurilo y metacrilato de trimetoxisililmetilo.

Preferentemente, el polímero aglutinante presente en la composición de recubrimiento de unión no tiene grupos funcionales reticulables distintos de los grupos funcionales alcoxisililo. Cada capa del sistema de revestimiento multicapa se puede aplicar mediante técnicas conocidas para aplicar composiciones de revestimiento líquidas, tales como aplicación con brocha, aplicación con rodillo, inmersión, aplicación con barra o pulverización (sin aire y convencional).

El sustrato que se va a revestir puede ser una superficie de una estructura que se va a sumergir en agua, tal como

sustratos metálicos, de hormigón, de madera o poliméricos. Ejemplos de sustratos poliméricos son sustratos de poli(cloruro de vinilo) o materiales compuestos de resinas reforzadas con fibras. En una forma de realización alternativa, el sustrato es una superficie de una lámina de soporte polimérica flexible. El sistema de revestimiento multicapa se aplica después a una superficie de una lámina de soporte polimérica flexible, por ejemplo una lámina de soporte de poli(cloruro de vinilo), y se cura, y posteriormente la superficie no recubierta de la lámina de soporte se lamina a una superficie de una estructura para proveerla de propiedades de resistencia a la formación de incrustaciones y/o de liberación de incrustaciones, por ejemplo mediante el uso de un adhesivo.

Ejemplos

La invención se ilustrará adicionalmente por medio de los ejemplos no limitantes siguientes.

En los ejemplos se utilizaron los compuestos siguientes.

Agentes de curado

Gamma-aminosilano: N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina

Alfa-aminosilano: (N,N-dietilaminometil)triethoxisilano-tetraetilortosilicato (TEOS)

Catalizadores de curado

DBU: 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno

Catalizador de zinc: K-KAT® 670 (de King Industries)

Catalizador ácido: hidrogenofosfato de bis(2-etilhexilo)

Polímeros curables

Véase la tabla 1.

Ejemplo 1: Curado de diferentes polímeros con grupos funcionales silano

La curabilidad de diferentes polímeros curables comercialmente disponibles con grupos funcionales alcoxisililo terminales o colgantes se determinó mezclando dichos polímeros con diferentes cantidades de gamma-aminosilano o alfa-aminosilano como agente de curado, o con el 0,5% en peso de un catalizador de curado. Se aplicó una película de 200 µm de la mezcla sobre un panel de vidrio y se dejó curar la capa aplicada en condiciones ambientales (23 °C, 50% de humedad relativa).

Se determinó el tiempo de secado duro. Secado duro significa que no se dejan marcas visibles cuando el revestimiento se toca firmemente con un dedo y el dedo se gira 180°. Después de 24 horas o 1 semana, se detuvo el ensayo y se determinó el estado de secado (húmedo, pegajoso, seco al tacto o seco duro).

Los resultados se muestran en las tablas 2 y 3.

Tabla 1: Polímeros curables utilizados

Nombre del polímero	Cadena principal	Grupo alcoxisililo	
GENIOSIL® STP-E10	poliéter	metilcarbamato de dimetoxi(metil)sililo	terminal
GENIOSIL® STP-E15	poliéter	carbamato de trimetoxisilil-propilo	terminal
GENIOSIL® STP-E30	poliéter	metilcarbamato de dimetoxi(metil)sililo	terminal
GENIOSIL® STP-E35	poliéter	carbamato de trimetoxisilil-propilo	terminal
Desmoseal S XP 2749	poliuretano	trialcoxisililpropilo	terminal
Polymer ST 61LV	híbrido uretano/poliéter	trimetoxisililo	terminal
TEGOPAC SEAL 100	poliéter	triethoxisililo	colgante

Tabla 2: Tiempos de curado hasta secado duro para diferentes polímeros con alfa-aminosilano como agente de curado o catalizador de curado

Polímero	Alfa-amino-silano (% en peso sobre peso en húmedo)			Catalizador (0,5% en peso)		
	1,0 % en peso	5,0 % en peso	10 % en peso	DBU	ácido	zinc
STP-E 10	<24 h	3 h	3 h	5 min	1 h	1 h

Polímero	Alfa-amino-silano (% en peso sobre peso en húmedo)			Catalizador (0,5% en peso)		
	1,0 % en peso	5,0 % en peso	10 % en peso	DBU	ácido	zinc
STP-E 15	1 semana: pegajoso	<24 h	<24 h	15 min	5 h	7 h
S XP 2749	<24 h	<24 h	<24 h	30 min	5 h	5 h
ST 61 LV				10 min	3 h	7 h
SEAL100			sin curar después de 1 semana	pegajoso después de 24 h		24 h*
* todavía algo de pegajosidad superficial						

Tabla 3: Estado de secado después de 24 horas con gamma-aminosilano o amino-aminosilano como agente de curado

Polímero	Gamma-amino-silano			Alfa-amino-silano		
	3% en peso	5% en peso	10% en peso	1% en peso	5% en peso	10% en peso
S XP 2749	pegajoso	seco al tacto ^a	seco duro ^b	seco duro	seco duro	seco duro
^a pegajoso por debajo; ^b superficie con arrugas						

5

Ejemplo 2: Rendimiento de liberación de incrustaciones

Las propiedades de liberación de incrustaciones de diferentes revestimientos de liberación de incrustaciones se determinaron en un ensayo denominado granja de lodos. Se aplicaron diferentes recubrimientos de liberación de incrustaciones sobre portaobjetos de vidrio para microscopio. Los portaobjetos revestidos se sumergieron en agua de mar durante 2 semanas para eliminar cualquier disolvente residual dado el caso presente. A continuación, los portaobjetos revestidos se dispusieron en el reactor de recirculación de un sistema de cultivo de lodos de múltiples especies. Se trata de un sistema de recirculación de agua de mar artificial (temperatura 22 ± 2 °C, salinidad 33 ± 1 psu (unidades prácticas de salinidad), pH $8,2 \pm 0,2$) al que se inoculó un cultivo multiespecífico de microorganismos silvestres. El sistema imita un entorno semitropical en el que, en condiciones hidrodinámicas y ambientales controladas, se cultivan biopelículas marinas y posteriormente se hacen crecer en superficies de ensayo recubiertas en condiciones aceleradas. Después de 14 días, las muestras se extrajeron y se analizaron para determinar la liberación de biopelículas en una celda de flujo hidrodinámico de velocidad variable. Los portaobjetos de microscopio con incrustaciones se montaron en la celda de flujo y se hizo pasar agua de mar completamente turbulenta por la totalidad de las superficies. La velocidad del agua se aumentó gradualmente de cero a 820 litros/hora y se mantuvo constante a cada velocidad durante 1 minuto. Antes de cada incremento de velocidad, se tomaron imágenes de los portaobjetos y se evaluó la cantidad de biopelícula retenida en la superficie como porcentaje del área total (% de cobertura) utilizando un programa informático de análisis de imágenes (ImageJ, versión 1.46r, Schneider et al. 2012). El porcentaje de cobertura de biopelícula se promedió para 6 réplicas de portaobjetos y se comparó el porcentaje medio de cobertura entre superficies a cada velocidad.

El asentamiento y la liberación de las incrustaciones de la granja de lodos se determinó para una composición de comparación con polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo como el único polímero curable, tetraetilortosilicato (TEOS) como agente de curado y dilaurato de dioctilestaño como catalizador de curado y composiciones ilustrativas para composiciones de revestimiento según la invención con polímero curable (i) con grupos alcoxisililo terminales como único polímero aglutinante, TEOS como agente de curado y catalizador de curado. En la tabla 4 se proporciona la composición de las composiciones de revestimiento aplicadas. Los resultados para polímeros terminados en alcoxisililo específicos se muestran en la tabla 5.

Tabla 4: Composiciones de revestimiento utilizadas en el ensayo de granja de lodos (todos los componentes en % en peso)

	comparación	invención
PDMS terminado en OH	70,9	-
Polímero terminado en alcoxisililo	-	94,5
Disolvente (xileno)	20,7	-
Agente de curado (tetraetilortosilicato)	3,2	5,0
Diluyente de vida útil (2,4-pentadiona)	4,6	-
Catalizador (dilaurato de dioctilestaño)	0,6	-

	comparación	invención
Catalizador (K-KAT® 670)	-	0,5

Tabla 5: Porcentaje de cobertura de lodos para diferentes recubrimientos (ensayo de granja de lodos)

	Caudal (litros/hora)		
	270	550	820
PDMS terminado en OH (comparación)	100	100	95
STP-10 (invención)	80	40	30
STP-30 (invención)	96	82	60
STP-15 (invención)	94	88	82
STP-35 (invención)	98	98	95
S XP 2749 (invención)	84	74	68

5 Ejemplo 3: Adherencia a diferentes imprimaciones/recubrimientos de unión

Para diferentes composiciones de revestimiento de liberación de incrustaciones, se determinó la adherencia a diferentes imprimaciones/recubrimientos de unión.

10 Preparación de la composición de recubrimiento de unión acrílica 1

Se preparó un poliacrilato con funcionalidad siloxano copolimerizando una mezcla de metacrilato de metilo, metacrilato de laurilo y metacrilato de trimetoxisililpropilo en presencia de mercaptopropiltrimetoxisilano como agente de transferencia de cadena y 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN) como iniciador en metil-n-amil-cetona (MAK) como disolvente a 100 °C. La relación molar de metacrilato de metilo/metacrilato de laurilo/metacrilato de trimetoxisililpropilo/mercaptopropiltrimetoxisilano era 70/12/15/3. Se obtuvo una solución de polímero al 70% en peso en MAK.

20 Preparación de la composición de recubrimiento de unión acrílica 2

Se preparó un poliacrilato con funcionalidad siloxano tal como se ha descrito anteriormente para la composición de recubrimiento de unión acrílica 1, pero con metacrilato de trimetoxisililmetilo en lugar de metacrilato de trimetoxisililpropilo.

25 Se utilizan imprimaciones/recubrimientos de unión disponibles comercialmente

Intershiel 300 (de AkzoNobel): imprimación basada en epoxi
 Intergard 263 (de AkzoNobel): imprimación/recubrimiento de unión basado en epoxi
 Intertuf 203 (de AkzoNobel): imprimación basada en vinilo
 Interprotect (de AkzoNobel): imprimación basada en epoxi-amina
 Primocon (de AkzoNobel): imprimación basada en vinilo

Composiciones de revestimiento de liberación de incrustaciones

35 Se prepararon cinco composiciones de revestimiento de liberación de incrustaciones, cada una con una composición tal como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6: Recubrimientos superiores de liberación de incrustaciones para el ensayo de adherencia (todos los componentes en % en peso)

	1	2	3	4	5
STP-E10	85	89,5		40,5	27
STP E15					
STP-E35			69,5		
Poliacrilato con grupos alcoxisililo*				27	40,5

	1	2	3	4	5
Promotor de la adhesión	1,5				
Agente de curado (tetraetilortosilicato)				1,5	1,5
Catalizador de zinc**	2	0,5	0,5	1	1
Disolvente (xileno)	10	10	30		
Disolvente (1-metoxi-2-propanol)				30	30
Aceite de polisiloxano modificado con poli(oxietileno)**					
Promotor de la adhesión (poliolefina clorada)	1,5				
* Mismo polímero que en la composición de recubrimiento de unión acrílica 1 ** (K-KAT® 670) *** DC-57 (de DOW)					

Ensayo de adherencia

- 5 Se aplicó una capa de una composición de imprimación o de recubrimiento de unión directamente a un panel de vidrio sin revestir. Se dejó secar la capa aplicada y se aplicó una segunda capa de una composición de revestimiento de liberación de incrustaciones. La adherencia entre la primera capa (imprimación o recubrimiento de unión) y la segunda capa (capa de liberación de incrustaciones) se determinó utilizando un ensayo de adherencia con cortaplumas. En este ensayo, se utiliza un cortaplumas para cortar una forma de V en ambas capas de revestimiento; a continuación, se evalúa el nivel de adherencia insertando la punta de la hoja del cortaplumas debajo del revestimiento en el vértice de la "V", observando la dificultad o la facilidad para separar el segundo revestimiento del primer revestimiento.

Tabla 7: Resultados del ensayo de adherencia

Imprimación	Capa superior de liberación de incrustaciones				
	1	2	3	4	5
Composición de recubrimiento de unión acrílica 1*	Muy buena	Muy buena	Muy buena		
Composición de recubrimiento de unión acrílica 2*	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena
Intershield 300	Deficiente				
Intergard 263	Deficiente				
Intertuf 203			Deficiente		
Interprotect				Débil	Pasable
Primocon				Débil	Pasable
* aplicada como polímero al 70% en peso en MAK					

15 Ejemplo 4: Contaminación

El efecto de la contaminación de una superficie con un sistema de resina curable sobre el aspecto estético de una capa de acabado de poliuretano aplicada posteriormente se determinó de la forma siguiente.

- 20 A un panel de ensayo de aluminio imprimado con una imprimación basada en epoxi, se aplicó una solución diluida de un sistema de resina curable (1% en peso en xileno) utilizando una barra aplicadora de película de 50 µm. Se dejó secar la resina durante 4 horas en condiciones ambientales.

- 25 Utilizando una barra aplicadora de película, se aplicó una composición de revestimiento de acabado de poliuretano sobre el revestimiento seco con un espesor en húmedo de 150 µm. Se dejó secar la composición de revestimiento de poliuretano y se determinó el aspecto del recubrimiento de acabado de poliuretano. El aspecto del recubrimiento de acabado de poliuretano se clasificó de la forma siguiente:

- 30
1. Revestimiento 100% intacto
 2. El 1% - 20% del área superficial presenta defectos superficiales
 3. El 21% - 50% del área superficial presenta defectos superficiales

4. Más del 50% del área superficial presenta defectos superficiales

Los defectos superficiales pueden presentarse en forma de puntos de alfiler, ojos de pescado, humectación deficiente de la superficie o cualquier otra característica superficial no deseada.

5

Los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8: Ensayo de contaminación

Sistema de resina curable contaminante	Aspecto del recubrimiento de poliuretano
100% en peso de PDMS curable con humedad	4
99,5% en peso de STP-35 + 0,5% en peso de catalizador de zinc	1
98,5% en peso de STP-35 + 1% en peso de PDMS + 0,5% en peso de catalizador de zinc	2
94,5% en peso de STP-35 + 5% en peso de PDMS + 0,5% en peso de catalizador de zinc	4
89,5% en peso de STP-35 + 10% en peso de PDMS + 0,5% en peso de catalizador de zinc	4

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato revestido con un sistema de revestimiento multicapa que comprende:

a) opcionalmente una capa de imprimación aplicada al sustrato y depositada a partir de una composición de revestimiento de imprimación;

b) una capa de recubrimiento de unión aplicada al sustrato o a la capa de imprimación opcional, depositada a partir de una composición de recubrimiento de unión que comprende un polímero aglutinante que puede obtenerse por copolimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, comprendiendo el polímero aglutinante grupos funcionales alcoxisililo curables; y

c) una capa de recubrimiento superior aplicada a la capa de recubrimiento de unión, comprendiendo la capa de recubrimiento superior depositada a partir de una composición de revestimiento de liberación de incrustaciones líquida no acuosa un sistema de resina curable que comprende

i) un polímero curable que tiene una cadena principal seleccionada de entre un poliuretano, un poliéter, un poliéster, un policarbonato o un híbrido de dos o más de los mismos, y que tiene al menos un grupo alcoxisililo terminal o colgante de fórmula



en la que:

n es 1, 2 o 3, preferentemente 2 o 3;

cada uno de R^1 y R^2 es, independientemente, un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono;

m es un número entero con un valor en el intervalo de 1 a 20 y, opcionalmente

ii) un agente de curado y/o un catalizador,

en el que la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones líquida no acuosa está esencialmente desprovista de polisiloxano curable.

2. Un sustrato según la reivindicación 1, en el que los monómeros etilénicamente insaturados son ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, preferentemente ésteres C1-C16 de ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

3. Un sustrato según la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero curable (i) tiene al menos un grupo terminal alcoxisililo de fórmula (I), preferentemente al menos dos de dichos grupos terminales.

4. Un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el, al menos un, grupo alcoxisililo terminal o colgante está unido a la cadena principal del polímero curable (i) mediante un enlace de uretano o de urea.

5. Un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que m es 1 o 3, preferentemente 1.

6. Un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R^2 es un radical metilo o etilo.

7. Un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de resina curable comprende un agente de curado seleccionado del grupo que consiste en tetraalcoxiortosilicatos y condensados parciales de los mismos, alcoxisilanos organofuncionales, y combinaciones de los mismos, siendo preferentemente el agente de curado un tetraalcoxiortosilicato o un condensado parcial del mismo, un alcoxisilano organofuncional seleccionado del grupo que consiste en amino-alcoxisilanos, glicidoxi-alcoxisilanos, metacriloxi-alcoxisilanos, carbamato-alcoxisilanos y alcoxisilanos con un grupo funcional isocianurato, o una combinación de los mismos.

8. Un sustrato según la reivindicación 7, en el que el agente de curado es un alcoxisilano organofuncional con la funcionalidad alcoxisililo en posición alfa con respecto al grupo organofuncional, siendo preferentemente el agente de curado (N,N-dietilaminometil)trietoxisilano, y la composición de revestimiento está esencialmente desprovista de un catalizador de curado.

9. Un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones está desprovista de un biocida marino.

10. Un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones comprende un compuesto no volátil no curable.

- 5 11. Un sustrato según la reivindicación 10, en el que el compuesto no volátil no curable se selecciona del grupo que consiste en polímeros fluorados, esteroides y derivados de esteroides, y aceites de polisiloxano modificados de forma hidrófila, preferentemente del grupo que consiste en aceites de polisiloxano modificados de forma hidrófila.
12. Un sustrato según la reivindicación 11, en el que la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones comprende un aceite de polisiloxano modificado de forma hidrófila no curable no volátil y el aceite de polisiloxano modificado de forma hidrófila no curable no volátil es un polisiloxano modificado con poli(oxialquilenos).
- 10 13. Un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero curable (i) está desprovisto de átomos de flúor.
14. Un proceso para controlar la bioincrustación acuática en la superficie de un objeto artificial, que comprende las etapas siguientes
- 15 (a) opcionalmente aplicar una capa de imprimación sobre al menos parte de la superficie del objeto artificial;
- (b) aplicar una capa de recubrimiento de unión que se deposita a partir de una composición de recubrimiento de unión tal como se especifica en la reivindicación 1 o 2 sobre al menos parte de la superficie del objeto artificial, o
- 20 sobre la capa de imprimación aplicada en la etapa (a);
- (c) aplicar una composición de revestimiento de liberación de incrustaciones tal como se especifica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 a la capa de recubrimiento de unión aplicada;
- 25 (d) dejar curar la composición de recubrimiento de unión y la composición de revestimiento de liberación de incrustaciones para formar una capa de recubrimiento de unión curada y una capa de revestimiento de liberación de incrustaciones curada; y
- (e) sumergir el objeto artificial al menos parcialmente en agua.