

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 606**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/16** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**C09D 183/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2010 E 10792948 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2516559**

54 Título: **Composiciones de revestimiento de control de incrustaciones novedosas**

30 Prioridad:

**22.12.2009 EP 09180360**

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

**10.02.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**THORLAKSEN, PETER CHRISTIAN WEINRICH;  
BLOM, ANDERS y  
BORK, ULRIK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 528 606 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento de control de incrustaciones novedosas

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento de control de incrustaciones novedosas.

**5 Antecedentes de la invención**

Tradicionalmente, las formulaciones de silicona dependen de medios físicos, siendo éstos principalmente un factor del módulo de elasticidad y de la tensión superficial, para crear una superficie con pocas incrustaciones. Los revestimientos tradicionales de polidimetilsiloxano (PDMS) han mostrado dificultad para resistir las incrustaciones de lodo con el tiempo, disminuyendo de esta manera la ventaja de la reducción de la resistencia aerodinámica.

10 De esta manera, existe la necesidad de composiciones de revestimiento basadas en polisiloxano para control de incrustaciones que combinen los beneficios de las composiciones de revestimiento de liberación de incrustaciones basadas en polisiloxano convencionales con los beneficios de las composiciones de revestimiento anti-incrustaciones basadas en biocidas.

15 El documento WO 2007/053163 desvela un material anti-incrustaciones que puede incluir uno o más de un número de copolímeros adecuados (por ejemplo, copolímeros de bloques, copolímeros de injerto, etc.) que proporcionan características de liberación de biocida y/o incrustaciones. Los copolímeros pueden incluir una estructura básica de polisiloxano con uno o más polímeros injertados en la estructura básica de polisiloxano. Tales polímeros injertados pueden llevar grupos biocidas.

20 El documento WO 2008/132195 desvela una composición de revestimiento anti-incrustaciones que comprende un polímero curable (por ejemplo, un polímero que contiene organosiloxanos) y un polímero de organosilicona.

25 El documento WO 2008/132196 desvela un procedimiento para detener físicamente las incrustaciones marinas o bioincrustaciones, procedimiento que implica formar sobre el sustrato una composición de revestimiento que comprende poliorganosiloxano curable, copolímeros de bloques de polioxialquileno, un agente de reticulación de organosilicio y/o catalizador. El polioxialquileno se hace reaccionar con el aglutinante de silicona mediante una reacción de adición (vinilo/hidruro) para formar un copolímero de bloques de polioxialquileno y polisiloxano. El copolímero posteriormente puede terminarse con viniltrimetoxisilano para formar un aglutinante curable por humedad.

30 El documento US 2004/006190 desvela una composición de organopolisiloxano curable a temperatura ambiente, que incluye (A) un organopolisiloxano con extremos bloqueados con un grupo hidroxilo, un grupo hidrolizable o ambos de estos tipos de grupos, y (B) un compuesto de organosilicio que contiene un grupo hidrolizable, un producto de condensación por hidrólisis parcial del mismo o una mezcla de los dos, y (C) un polisiloxano con al menos un grupo oxialquileno unido a un átomo de silicio a través de, por ejemplo, una unión C-C-Si.

El documento WO 2002/088043 desvela un procedimiento para revestir un sustrato silíceo con una capa que contiene silicio, en el que en una primera etapa se aplica una capa que comprende un biocida.

35 El documento US 2002/0197490 A1 desvela una composición basada en polisiloxano anti-incrustaciones curable que comprende sílice hidrófoba posiblemente en combinación con sílice hidrófila. En algunas realizaciones, la composición comprende adicionalmente un aceite de silicona, por ejemplo, aceites que comprenden restos polietilenglicol o propilenglicol. Se prevé adicionalmente que pueden usarse agentes anti-incrustaciones, en particular, cobre y compuestos de cobre inorgánicos.

40 El documento EP 2 103 655 A1 desvela una composición basada en polisiloxano anti-incrustaciones curable que comprende un caucho de silicona curable por reacción y una mezcla de organopolisiloxano diseñada particularmente. En algunas realizaciones, la composición comprende adicionalmente un aceite de silicona, por ejemplo, aceite de silicona modificado con poliéter. Se prevé también que pueden usarse agentes anti-incrustaciones, en particular cobre y compuestos de cobre inorgánicos.

45 El documento US 6.613.193 B1, entre otros, desvela una composición que comprende un polidimetil siloxano terminado en silanol, un polidimetil siloxano terminado en dimetiletóxi, polidietoxi siloxano y cloruro de benzoalconio. El polidietoxi siloxano reacciona con los polidimetil siloxanos de manera que el polidietoxi siloxano se convierte en una parte integral de la red del aglutinante.

50 El documento JP 200 052283 A desvela una composición de revestimiento que comprende un aceite de silicona modificado con poliéter que tiene cadenas laterales de polioxialquileno, un sistema aglutinante de tipo acrílico basado en un macropolímero de polisiloxano y un anti-incrustante.

El documento JP 2006 299132 A desvela una composición de revestimiento anti-incrustaciones que está basada en un sistema aglutinante de copolímero de vinilo que incluye cadenas laterales de polisiloxano y que se modifica con

ciertos silanos reactivos y comprende adicionalmente, por ejemplo, un polisiloxano modificado con poli(oxialquileno). La composición puede incluir también un agente anti-incrustaciones.

5 Los revestimientos de liberación de incrustaciones basados en silicona han demostrado una ventaja respecto a los revestimientos anti-incrustaciones convencionales que muestran una resistencia aerodinámica significativamente inferior y, de esta manera, un consumo de combustible reducido de las embarcaciones marinas. La diferencia es especialmente obvia siempre y cuando el revestimiento de silicona esté libre de incrustaciones marinas, incluyendo incrustaciones por lodo. Muchos revestimientos de silicona convencionales hasta ahora solo han sido capaces de mantener una superficie libre de lodo durante un periodo corto.

10 Algunos biocidas adicionales que contienen revestimientos anti-incrustaciones han demostrado una mayor resistencia a las incrustaciones marinas en comparación con los revestimientos de liberación de incrustaciones basados en silicio, por ejemplo en condiciones estáticas. Sin embargo, las características superficiales de tal revestimiento conducirán a un aumento en la resistencia aerodinámica en comparación con los revestimientos de silicona incluso cuando la superficie está libre de incrustaciones.

15 El fundamento detrás de la presente invención ha sido prolongar el periodo sin lodo de un revestimiento basado en silicona combinando los componentes biocidas de los revestimientos anti-incrustaciones con un revestimiento de liberación de incrustaciones basado en silicio. Esto proporciona un revestimiento con baja resistencia aerodinámica que permanecerá sin incrustaciones durante un tiempo mayor que los revestimientos de liberación de incrustaciones basados en silicona convencionales.

### **Sumario de la invención**

20 En vista de las necesidades mencionadas anteriormente, los presentes inventores han desarrollado ahora nuevas composiciones de revestimiento de control de incrustaciones que comprenden biocidas y uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo que facilitan y controlan el lixiviado de los biocidas. De esta manera, las ventajas de la liberación de incrustaciones de silicona se combinan con las de los revestimientos anti-incrustaciones tradicionales, consiguiendo de esta manera una superficie de baja fricción sin incrustaciones con el uso de una cantidad de biocida relativamente pequeña.

25 Los presentes inventores se han dado cuenta de que el uso de ciertos polisiloxanos modificados con un hidrófilo, en particular polisiloxanos modificados con poli(oxialquileno), (véase adicionalmente más adelante) hace posible obtener un medio para transporte de agua y biocida a través de una película de polisiloxano reticulada, en particular, una película de una composición de revestimiento basada en polisiloxano. La velocidad de lixiviado del biocida puede controlarse, entre otros, mediante la cantidad y la hidrofilia/restos hidrófilos del polisiloxano o polisiloxanos añadidos.

30 De esta manera, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición de revestimiento de control de incrustaciones que comprende un sistema aglutinante basado en polisiloxano, de 0,01-20 % en peso en seco de uno o más polisiloxanos hidrófilos y uno o más biocidas, en la que la relación en peso entre el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo y el uno o más biocidas está en el intervalo 1:0,2 a 1:6, y en la que el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo no contienen grupos que puedan reaccionar con el aglutinante o cualquier reticulante.

35 Un segundo aspecto de la invención se refiere a una estructura marina que comprende, en al menos en una parte de la superficie externa de la misma, un revestimiento más externo preparado a partir de una composición de revestimiento como se define en el presente documento.

40 Un tercer aspecto de la invención se refiere al uso de la combinación de uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo reactivos y uno o más biocidas, en la que la relación en peso entre el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo y el uno o más biocidas está en el intervalo de 1:0,2 a 1:6, y en la que el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo no contienen grupos que pueden reaccionar con el aglutinante o cualquier reticulante, para mejorar las propiedades anti-incrustación de una composición de revestimiento basada en polisiloxano.

### **Divulgación detallada de la invención**

#### *La composición de revestimiento*

45 Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención proporciona una composición de revestimiento de control de incrustaciones que comprende un 0,01-20 % del sistema aglutinante basado en polisiloxano, por ejemplo un 0,05-10 % en peso en seco de uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo y uno o más biocidas.

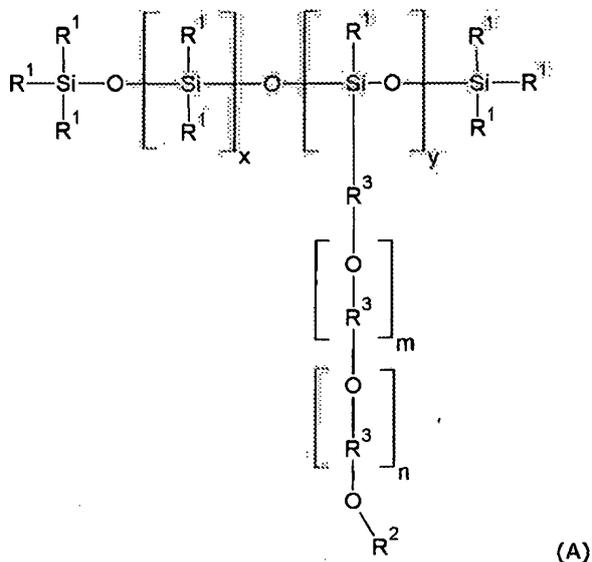
#### *Polisiloxano modificado con un hidrófilo*

Los polisiloxanos modificados con un hidrófilo se usan ampliamente como tensioactivos y emulsionantes debido al contenido tanto de grupos hidrófilos como lipófilos en la misma molécula.

Los medios para obtener el carácter hidrófilo incluyen modificación de la estructura básica del polisiloxano por

- adición de grupos oligoméricos o poliméricos no iónicos que pueden polarizarse por carga y/o ser capaces de unión a hidrógeno potenciando su interacción con disolventes polares, en particular con agua, o con otros grupos oligoméricos o poliméricos polares. Los ejemplos de estos grupos incluyen amidas, (por ejemplo, poli(vinilpirrolidona), poli[*N*-(2-hidroxipropil)metacrilamida], poli(*N,N*-dimetacrilamida), ácidos (por ejemplo, ácido poli(acrílico)), alcoholes (por ejemplo, poli(glicerol), poliHEMA, polisacáridos), cetonas (policetonas), aldehídos (por ejemplo, poli(aldehído guluronato), aminas (por ejemplo, polivinilamina), ésteres (por ejemplo, policaprolactonas, poli(acetato de vinilo), poliacrilatos), éteres (por ejemplo, polioxialquilenos como polietilenglicol, polipropilenglicol), imidas (por ejemplo, poli(2-metil-2-oxazolina)), etc., incluyendo copolímeros de los anteriores. Preferentemente, la hidrofilia se obtiene por modificación con grupos polioxialquileno.
- 5
- 10 Por supuesto, debe entenderse que los oligómeros/polímeros hidrófilos con los que el componente o componentes de polisiloxano que están modificados son de origen distinto del silicio.
- Preferentemente, los "oligómeros" y "polímeros" mencionados anteriormente incluyen al menos 3 unidades de repetición, tal como al menos 5 unidades de repetición. En muchas realizaciones interesantes, los oligómeros o polímeros incluyen 5-1.000 unidades de repetición, tal como 5-200 u 8-150 o 10-100 unidades de repetición.
- 15 En algunas realizaciones preferidas, los grupos hidrófilos (es decir, grupos oligoméricos o poliméricos) tienen un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) en el intervalo de 100-50.000 g/mol, tal como en el intervalo de 200-30.000 g/mol, en particular en el intervalo de 300-20.000 g/mol o en el intervalo de 400-10.000 g/mol.
- En la presente descripción con reivindicaciones, la expresión "modificado con un hidrófilo" en el contexto de "polisiloxano modificado con un hidrófilo" pretende indicar que los grupos oligoméricos o poliméricos con los que está modificado el polisiloxano, por sí mismos, (es decir, como moléculas discretas) tienen una solubilidad de al menos un 1 % (p/p) en agua desmineralizada a 25 °C.
- 20
- Son de particular interés aquellos polisiloxanos modificados con un hidrófilo en los que el peso relativo de los restos hidrófilos es del 1 % o mayor del peso total (por ejemplo, 1-90 %), tal como 5 % o mayor (por ejemplo, 5-80 %), en particular 10 % o mayor (por ejemplo, 10-70 %) del peso total del polisiloxano modificado con un hidrófilo.
- 25 La función del polisiloxano modificado con un hidrófilo es facilitar la disolución y transporte del biocida a la superficie. Potencialmente, la capa hidratada formada en la interfase revestimiento-agua también ayudará a retener el biocida en la superficie, permitiendo de esta manera que el revestimiento ejerza su actividad de detención de las incrustaciones durante intervalos de exposición prolongados. El polisiloxano modificado con un hidrófilo no contiene grupos que pueden reaccionar con el aglutinante o el reticulante (si estuviera presente), puesto que el polisiloxano modificado con un hidrófilo pretende ser no reactivo, en particular con respecto a los componentes del aglutinante.
- 30
- Las maneras de controlar la velocidad de lixiviado incluyen el tamaño de molécula del polisiloxano modificado con un hidrófilo, la hidrofilia y la miscibilidad con el aglutinante. Una molécula muy pequeña tiende a permitir una alta velocidad del lixiviado del biocida, mientras que una molécula demasiado grande puede no permitir el lixiviado del biocida a la velocidad deseada. Se supone adicionalmente que la capacidad de los polisiloxanos hidrófilos para formar una capa hidratada en la interfase de revestimiento-agua también es importante para la presente invención. En este sentido, las velocidades de difusión de los polisiloxanos hidrófilos en la matriz de pintura, su reparto relativo entre la matriz de polisiloxano y agua, y el equilibrio de hidrófilos/hidrófobos, su interacción con el biocida o biocidas elegidos y la capacidad de hidratación de los sustituyentes hidrófilos influyen en el rendimiento final.
- 35
- De esta manera, en una realización preferida, el polisiloxano modificado con un hidrófilo 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.
- 40
- Se prefiere también que el polisiloxano modificado con un hidrófilo tenga una viscosidad en el intervalo de 10-20.000 mPa.s, tal como en intervalo de 20-100.000 mPa.s, en particular en el intervalo de 40-5.000 mPa.s
- 45 De la misma manera, una alta hidrofilia, por ejemplo debido a una alta concentración de grupos hidrófilos, tal como óxido de polietileno, en la molécula podría conducir a un agotamiento temprano del biocida o biocidas debido a una alta velocidad de lixiviado. Puede utilizarse una combinación de polisiloxanos modificados con un hidrófilo con diferentes pesos moleculares y/o hidrofiliyas para controlar el lixiviado del biocida.
- Los polisiloxanos modificados con un hidrófilo están desprovistos de cualquier grupo reactivo con silicio tal como grupos Si-OH, grupos hidrolizables tales como grupos Si-OR (alcoxi), etc., de manera que evitan la reacción con los constituyentes del sistema aglutinante basado en polisiloxano. De lo contrario, el polisiloxano modificado con un hidrófilo puede integrarse completamente en la red de aglutinante de polisiloxano, lo que es indeseable con el fin de obtener el efecto técnico del que depende la presente invención.
- 50
- En una realización actualmente preferida, el polisiloxano modificado con un hidrófilo es un polisiloxano modificado con poli(oxialquileno).
- 55 En una variante del mismo, el polisiloxano modificado con poli(oxialquileno) es un polisiloxano que tiene injertado al

mismo cadenas de poli(oxialquileno). Un ejemplo ilustrativo de la estructura de tales polisiloxanos modificados con un hidrófilo es la fórmula (A):



en la que

- 5 cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-5}$  (incluyendo grupos hidrocarburos lineales o ramificados) y arilo (por ejemplo, fenilo ( $-C_6H_5$ )), en particular metilo;

cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre  $-H$ , alquilo  $C_{1-4}$  (por ejemplo,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), fenilo ( $-C_6H_5$ ), y alquil  $C_{1-4}$  carbonilo (por ejemplo,  $-C(=O)CH_3$ ,  $C(=O)CH_2CH_3$  y  $-C(=O)CH_2CH_2CH_3$ ), en particular  $-H$  y metilo;

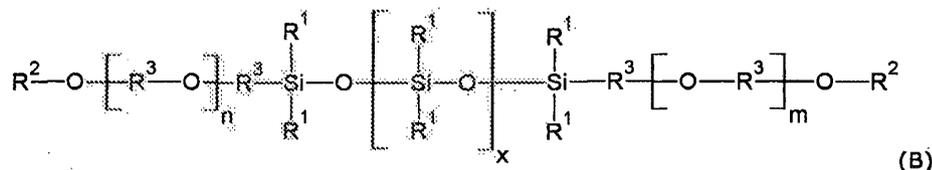
- 10 cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre alquileno  $C_{2-5}$  (por ejemplo,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_2CH_3)-$ ), arileno (por ejemplo, 1,4-fenileno) y alquileno  $C_{2-5}$  sustituido con arilo (por ejemplo, 1-fenil etileno), en particular entre alquileno  $C_{2-5}$  tal como  $-CH_2CH_2-$  y  $-CH_2CH(CH_3)-$ ;

$x$  es 0-2000, y es 1-100 y  $x+y$  es 1-2000;  $y$

$n$  es 0-50,  $m$  es 0-50 y  $m+n$  es 1-50.

- 15 Los polisiloxanos modificados con un hidrófilo disponibles en el mercado de ese tipo son DC5103 (Dow Corning), DC Q2-5097 (Dow Corning) y DC193 (Dow Corning).

En otra variante del mismo, el polisiloxano modificado con poli(oxialquileno) es un polisiloxano que tiene incorporadas en la estructura básica del mismo cadenas de poli(oxialquileno). Un ejemplo ilustrativo de la estructura de tales polisiloxanos modificados con un hidrófilo es la fórmula (B):



- 20 en la que
- cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-5}$  (incluyendo grupos hidrocarburos lineales o ramificados) y arilo (por ejemplo, fenilo ( $-C_6H_5$ )), en particular metilo;

- 25 cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre  $-H$ , alquilo  $C_{1-4}$  (por ejemplo,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), fenilo ( $-C_6H_5$ ), y alquil  $C_{1-4}$  carbonilo (por ejemplo,  $-C(=O)CH_3$ ,  $C(=O)CH_2CH_3$  y  $-C(=O)CH_2CH_2CH_3$ ), en particular  $-H$  y metilo;

cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre alquileno  $C_{2-5}$  (por ejemplo,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)-$ ,  $-$

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, arileno (por ejemplo, 1,4-fenileno) y alquileno C<sub>2-5</sub> sustituido con arilo (por ejemplo, 1-fenil etileno), en particular entre alquileno C<sub>2-5</sub> tal como -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-;

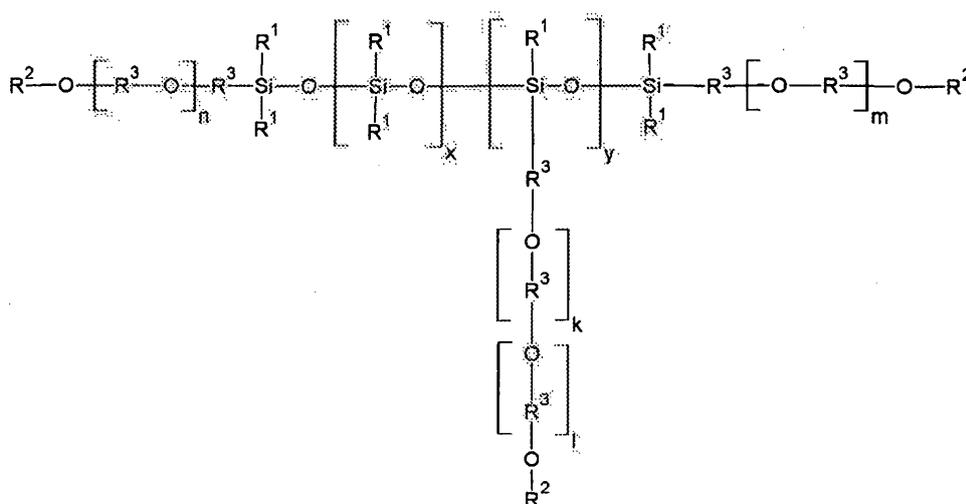
x es 0-2500, y

n es 0-50, m es 0-50 y m+n es 1-50.

- 5 Los polisiloxanos modificados con un hidrófilo disponibles en el mercado de ese tipo son DC 2-8692 (Dow Corning), DC Q4-3669 (Dow Corning) y DC Q4-3667 (Dow Corning).

En otra variante del mismo, el polisiloxano modificado con poli(oxialquileno) es un polisiloxano que tiene incorporadas a la estructura básica del mismo cadenas de polioxialquileno y que tiene injertadas al mismo cadenas de polioxialquileno. Un ejemplo ilustrativo de la estructura de tales polisiloxanos modificados con un hidrófilo es la fórmula (C):

10



(C)

en la que

cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-5</sub> (incluyendo grupos hidrocarburos lineales o ramificados) y arilo (por ejemplo, fenilo (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)), en particular metilo;

- 15 cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre -H, alquilo C<sub>1-4</sub> (por ejemplo, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), fenil (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), y alquil C<sub>1-4</sub> carbonilo (por ejemplo, -C(=O)CH<sub>3</sub>, C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> y -C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), en particular -H y metilo;

- 20 cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre alquileno C<sub>2-5</sub> (por ejemplo, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, arileno (por ejemplo, 1,4-fenileno) y alquileno C<sub>2-5</sub> sustituido con arilo (por ejemplo, 1-fenil etileno), en particular alquileno C<sub>2-5</sub> tal como -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-;

x es 0-2000, 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.

- 25 En las estructuras anteriores (A), (B) y (C), los grupos -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, etc. pueden estar presentes en cualquiera de las dos posibles orientaciones. Análogamente, debe entenderse que los segmentos presentes x e y veces típicamente están distribuidos aleatoriamente en la estructura de polisiloxano.

- 30 En estas realizaciones y variantes, el poli(oxialquileno) preferentemente se selecciona entre polioxietileno, polioxipropileno y poli(oxietileno-co-oxipropileno), que en ocasiones se denominan polietilenglicol, propilenglicol y poli(etilenglicol-co-propilenglicol). De esta manera, en las estructuras anteriores (A), (B) y (C) cada R<sup>3</sup> que une dos átomos de oxígeno se selecciona preferentemente entre -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, mientras que cada R<sup>3</sup> que une un átomo de silicio y un átomo de oxígeno preferentemente se selecciona entre alquilo C<sub>2-5</sub>.

- 35 En algunas realizaciones de las estructuras anteriores (A), (B) y (C), R<sup>2</sup> preferentemente no es hidrógeno. Otros ejemplos de polisiloxanos modificados con un hidrófilo son polisiloxanos modificados con grupos carbinol o copolímeros de N-pirrolidona carboxilato o poliglicerina. Debe entenderse que uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo pueden ser de diferentes tipos, por ejemplo dos o más de los tipos descritos anteriormente.

Los ejemplos disponibles en el mercado de polisiloxanos modificados con un hidrófilo son CMS-222 e YBD-125, ambos de Gelest, EE.UU., y KF-6100 y KF-6104, ambos de Shin-Etsu, Japón.

En algunas realizaciones interesantes, el polisiloxano modificado con un hidrófilo es un polisiloxano hidrófilo.

5 La expresión "polisiloxano hidrófilo" pretende indicar que el polisiloxano se ha diseñado para ser relativamente más hidrófilo que un polisiloxano terminado en metilo de cadena lineal correspondiente (es decir, polidimetilsiloxano; PDMS) que tiene el mismo número de átomos de silicio. La hidrofiliía relativa se determina preferentemente de acuerdo con el ensayo de hidrofiliía descrito en la sección Experimental.

10 El uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo se incluyen en la composición de revestimiento en una cantidad de 0,01-20 %, por ejemplo 0,05-10 % en peso en seco. En ciertas realizaciones, el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo constituyen un 0,05-7 % en peso en seco, por ejemplo, 0,1-5 % en peso en seco, en particular 0,5-3 % en peso en seco, de la composición de revestimiento. En otras ciertas realizaciones, el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo constituyen un 1-10 % en peso en seco, por ejemplo un 2-9 % en peso en seco, en particular un 2-7 % en peso en seco o un 3-7 % en peso en seco o un 3-5 % en peso en seco o un 4-8 % en peso en seco de la composición de revestimiento.

### 15 *Biocidas*

La composición de revestimiento incluye también un biocida.

En el presente contexto, el término "biocida" pretende hacer referencia a una sustancia activa destinada a destruir, detener, hacer inofensivo, evitar la acción de o ejercer de otra manera un efecto de control sobre cualquier organismo dañino por medios químicos o biológicos.

20 Los ejemplos ilustrativos de biocidas son aquellos seleccionados entre metalo-ditiocarbamatos tales como bis(dimetilditiocarbamato)cinc, etilen-bis(ditiocarbamato)cinc, etilen-bis(ditiocarbamato)manganeso y complejos entre éstos; bis(1-hidroxi-2(1*H*)-piridin-tionato-*O,S*)-cobre; acrilato de cobre; bis(1-hidroxi-2(1*H*)-piridin-tionato-*O,S*)-cinc; dicloruro de fenil(bispiridil)-bismuto; biocidas metálicos tales como óxido de cobre (I), óxido cuproso, cobre metálico, aleaciones metálicas de cobre tales como aleaciones de cobre-níquel; sales metálicas tales como tiocianato cuproso, carbonato de cobre básico, hidróxido de cobre, metaborato de bario y sulfuro de cobre; compuestos de nitrógeno heterocíclicos tales como 3a,4,7,7a-tetrahidro-2-((triclorometil)-tio)-1*H*-isoindol-1,3(2*H*)-diona, piridin-trifenilborano, 1-(2,4,6-tricloro-fenil)-1*H*-pirrol-2,5-diona, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, 2-metiltio-4-*terc*-butilamino-6-ciclopropilamin-*s*-triazina, y derivados de quinolina; compuestos de azufre heterocíclico tales como 2-(4-tiazolil)benzimidazol, 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-octil-3(2*H*)-isotiazolina (Sea-Nine<sup>®</sup>-211N), 1,2-benzisotiazolin-3-ona y 2-(tiocianatometil)-benzotiazol; derivados de urea tales como *N*-(1,3-bis(hidroxi)metil)-2,5-dioxo-4-imidazolidinil)-*N,N'*-bis(hidroxi)metil)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)sulfonil)-1-fluoro-*N*-(4-metilfenil)-metanosulfenamida, 2,2-dibromo-3-nitrilo-propionamida, *N*-(fluorodichlorometil)-ftalimida, *N,N*-dimetil-*N'*-fenil-*N'*-(fluorodichlorometil)-sulfamida y *N*-metilol formamida; sales o ésteres de ácidos carboxílicos tales como 2-((3-yodo-2-propinil)oxi)-etanol fenilcarbamato y *N,N*-didecil-*N*-metil-poli(oxietil)amonio propionato; aminas tales como deshidroabietilaminas y cocodimetilamina; metano sustituido tal como di(2-hidroxi-etoxi)metano, 5,5'-dicloro-2,2'-dihidroxi-difenilmetano y metilen-bistiocianato; benceno sustituido tal como 2,4,5,6-tetracloro-1,3-bencenodicarbonitrilo, 1,1-dicloro-*N*-((dimetilamino)-sulfonil)-1-fluoro-*N*-fenilmetanosulfenamida y 1-((diyodometil)sulfonil)-4-metil-benceno; halogenuros de tetraalquil fosfonio tales como cloruro de tri-*n*-butiltetradecil fosfonio; derivados de guanidina tales como clorhidrato de *n*-dodecilguanidina; disulfuros tales como bis-(dimetiltiocarbamoil)-disulfuro, disulfuro de tetrametiltiuram; un compuesto que contiene imidazol, tal como medetomidina; 2-(*p*-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil pirrol y mezclas de los mismos.

Actualmente, se prefiere que el biocida no comprenda estaño.

45 Los biocidas actualmente preferidos son aquellos seleccionados entre el 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 (Diuron), 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1*H*-pirrol-3-carbonitrilo, (2-(*p*-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil pirrol; Tralopirilo), *N*<sup>2</sup>-*terc*-butil-*N'*-ciclopropil-6-metiltio-1,3,5-triazin-2,4-diamina (Cybutryne), (*RS*)-4-[1(2,3-dimetilfenil)etil]-3*H*-imidazol (Medetomidina), 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT, Sea-Nine<sup>®</sup> 211N), dicloro-*N*-((dimetilamino)sulfonil)fluoro-*N*-(*p*-tolil)metanosulfenamida (Tolyfluanid), 2-(tiocianometil)-1,3-benzotiazol ((2-benzotiazolil)metil tiocianato; TCMTB), trifenilborano piridina (TPBP); bis(1-hidroxi-2(1*H*)-piridintionato-*O,S*)-(2-4)cinc (piridintiona de cinc; Piritiona de Cinc), bis(1-hidroxi-2(1*H*)-piridintionato-*O,S*)-*T*-4)cobre (piridintiona de cobre; Piritiona de Cobre), etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de cinc (cinc-etilen-*N,N'*-ditiocarbamato; Zineb) y diyodometil-*p*-tolilsulfona; Amical 48. Preferentemente al menos un biocida se selecciona entre la lista anterior.

En una realización particularmente preferida, los biocidas se seleccionan preferentemente entre biocidas que son eficaces contra incrustaciones blandas tales como lodo y algas. Los ejemplos de tales biocidas son 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (Diuron), *N*<sup>2</sup>-*terc*-butil-*N'*-ciclopropil-6-metiltio-1,3,5-triazin-2,4-diamina (Cybutryne), 4,5-

dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT, Sea-Nine<sup>®</sup> 211N), bis(1-hidroxi-2(1*H*)-piridintionato-*O,S*)-(*T-4*) de cinc (piridintiona de cinc; Piritiona de Cinc), bis(1-hidroxi-2(1*H*)-piridintionato-*O,S*)-*T-4*) cobre (piridintiona de cobre; Piritiona de Cobre) y etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de cinc (cinc-etilen-*N-N'*-ditiocarbamato; Zineb).

5 En una realización particularmente preferida, adicionalmente, el biocida es un biocida orgánico, tal como un complejo de piritona, tal como piritona de cinc. Los biocidas orgánicos son aquellos total o parcialmente de origen orgánico.

10 Como se detalla en el documento US 7.377.968, en estos casos en los que el biocida se agota rápidamente desde la película debido, por ejemplo, a una alta solubilidad en agua o a un alto nivel de inmiscibilidad con la composición de la matriz, puede ser ventajoso añadir uno o más biocidas en forma encapsulada como un medio para controlar la dosificación del biocida y prolongar el tiempo útil eficaz en la película. Los biocidas encapsulados pueden añadirse también si el biocida libre altera las propiedades de la matriz de polisiloxano de una manera que es perjudicial para su uso como revestimiento anti-incrustaciones (por ejemplo, integridad mecánica, tiempos de secado, etc.).

En una realización particularmente preferida, el biocida es 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona encapsulada (DCOIT, Sea-Nine<sup>®</sup> CR2).

15 En otra realización particularmente preferida, el biocida se selecciona entre piritona de cinc, piritona de cobre y 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT, Sea-Nine<sup>®</sup> 211N).

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

20 El biocida típicamente constituye un 0,1-10 % en peso en seco, por ejemplo un 0,5-8 % en peso, en particular un 1-6 % en peso en seco de la composición de revestimiento.

La relación en peso relativa entre el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo y el uno o más biocidas típicamente está en el intervalo 1:0,05 a 1:1000, por ejemplo 1:0,1 a 1:120, tal como 1:0,1 a 1:10 o 1:0,15 a 1:8, en particular 1:0,2 a 1:6 o 1:0,2 a 1:5 o 1:0,25 a 1:4, especialmente 1:0,3 a 1:3.

#### *Sistema aglutinante basado en polisiloxano*

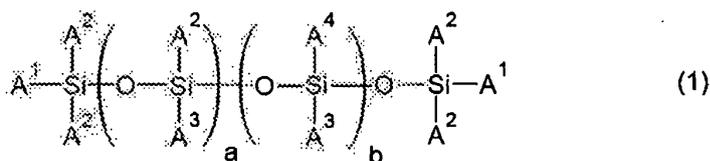
25 La composición de revestimiento de control de incrustaciones de la invención tiene incluido en su interior un sistema aglutinante basado en polisiloxano. El sistema aglutinante forma una matriz reticulada que incluye el o los biocidas y el polisiloxano modificado con un hidrófilo así como otros constituyentes tales como disolventes, aditivos, pigmentos, cargas, etc.

30 El aglutinante basado en polisiloxano es un organopolisiloxano funcional, con funcionalidad terminal y/o colgante. Se prefiere la funcionalidad terminal. La funcionalidad pueden ser grupos hidrolizables, tales como por ejemplo grupos alcoxi, grupos cetoxima o 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 usar un reactante adicional, un reticulante, para obtener la densidad de reticulación deseada. El reticulante puede ser, por ejemplo, un alcoxi silano tal como metiltrimetoxisilano, aunque está disponible una amplia gama de silanos útiles, como se describirá más adelante. El silano puede usarse tal cual o como productos de hidrolización-condensación del mismo. Aunque el curado por condensación es más preferido, la funcionalidad del organopolisiloxano no está limitada a un curado por condensación. Si se desea, pueden utilizarse otros tipos de curado, por ejemplo, con amina/epoxi en solitario o en combinación con una reacción de condensación. En tales casos, el organopolisiloxano puede tener grupos terminales epoxi o amina y grupos hidrolizables colgantes, por ejemplo con funcionalidad alcoxi.

40 En algunas realizaciones, la composición de revestimiento de control de incrustaciones que incluye el sistema aglutinante basado en polisiloxano puede ser una composición curable por reacción o una composición curable por humedad, como será evidente para el experto en la materia. Los ejemplos de la misma son una composición de curado por condensación de dos componentes basada en polidiorganosiloxano reactivo con hidroxilo y un silano con grupos hidrolizables o una composición curable por humedad de un componente basada en un polidiorganosiloxano con alcoxi u otra reactividad hidrolizable.

45 En una realización, la fase de aglutinante comprende (i) un aglutinante y (ii) un agente reticulante del cual el aglutinante (i) debería incluir grupos hidrolizables u otros grupos reactivos para que participen en la formación de la matriz.

50 El aglutinante (i) típicamente constituye un 20-90 % en peso en seco de la composición de revestimiento y, por ejemplo, un diorganopolisiloxano curable representado por una fórmula general (1) mostrada a continuación:



en la que

cada  $A^1$  se selecciona independientemente entre un grupo hidroxilo, un grupo hidrolizable y otro grupo funcional, tal como amina o epoxi;

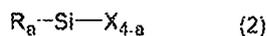
5 cada  $A^2$  se selecciona independientemente entre alquilo, arilo, alquenilo y un grupo hidrolizable;

cada  $A^3$  y  $A^4$  se selecciona independientemente entre alquilo y aril alquenilo;

$a = 1-25.000$ ,  $b = 1-2.500$  y  $a+b$  es al menos 30;

Los aglutinantes pueden usarse en solitario o en combinación. En una realización preferida solo se usa un tipo genérico de aglutinante.

10 El agente reticulante (ii) preferentemente constituye un 0-10 % en peso en seco de la composición de revestimiento y es, por ejemplo, un compuesto de organosilicio representado por la fórmula general (2) mostrada a continuación, un producto de hidrólisis-condensación parcial del mismo, o una mezcla de los dos:



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

20 El compuesto esbozado en la fórmula (2) actúa como un reticulante para el aglutinante (i). La composición puede formularse como un componente curable RTV (vulcanizable a temperatura ambiente) mezclando el aglutinante (i) y el agente reticulante (ii). Si la reactividad sobre el grupo Si terminal del aglutinante (i) consiste en grupos fácilmente hidrolizables, tal como dimetoxi o trimetoxi, normalmente no es necesario un reticulante diferente para curar la película.

Los reticulantes preferidos son aquellos seleccionados entre tetraetoxisilano; viniltris(metiletiloximo)silano; metiltris(metiletiloximo)silano; viniltrimetoxisilano; metiltrimetoxisilano y viniltriisopropenoxisilano; así como productos de hidrólisis-condensación de los mismos.

25 En algunas realizaciones interesantes, el aglutinante basado en polisiloxano comprende un aglutinante basado en polidimetilsiloxilano.

El sistema aglutinante basado en polisiloxano típicamente constituye al menos un 40 % en peso en seco, en particular un 50-90 % en peso en seco, de la composición de revestimiento.

#### Catalizador

30 La composición de revestimiento puede comprender adicionalmente 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 dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño, dioctoato de dibutil estaño, 2-etilhexoato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño, dioctoato de dibutil estaño, 2-etilhexoato de dibutil estaño, di neodecanoato de dibutil estaño, naftenato de estaño, butirato de estaño, oleato de estaño, caprilato de estaño, 2-etilhexoato de hierro, 2-etilhexoato de plomo, 2-etilhexoato de cobalto, 2-etilhexoato de manganeso, 2-etilhexoato de cinc, naftenato de cinc, estearato de cinc, naftenato de cobalto y naftenato de titanio; ésteres de titanato y zirconato tales como tetrabutil titanato, tetraquis(2-etilhexil)titanato, trietanolamina titanato, tetra(isopropenilo)titano, tetrabutanolato de titanio, tetrapropanolato de titanio; tetraisopropanolato de titanio, tetrapropanolato de zirconio, tetrabutanolato de zirconio; titanatos quelados tales como diisopropil bis(acetilacetoni)l titanato. Se describen catalizadores de condensación adicionales en los documentos WO 2008/122196 y US 2005/006190.

45 El catalizador puede usarse en solitario o como una combinación de dos o más catalizadores. La cantidad de catalizador a usar depende de la reactividad del catalizador y del reticulante o reticulantes y el tiempo de secado deseado. En una realización preferida la concentración de catalizador es entre 0,01-10 % en peso de la cantidad combinada total del aglutinante (i) y agente reticulante (ii).

*Disolventes, aditivos, pigmentos y cargas*

La composición de revestimiento puede comprender adicionalmente disolventes y aditivos.

Los ejemplos de disolventes son hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos tales como aguarrás, ciclohexano, tolueno, xileno y disolvente tipo nafta, ésteres tales como acetato de metoxipropilo, acetato de *n*-butilo y acetato de 2-etoxietilo; octametiltrisiloxano y mezclas de los mismos.

Los disolventes, si los hubiera, típicamente constituyen un 5-50 % en volumen de la composición de revestimiento.

Son ejemplos de aditivos:

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

10 (ii) tensioactivos tales como derivados de óxido de propileno u óxido de etileno tales como condensados de alquilfenol-óxido de etileno (etoxilados de alquilfenol); monoetanolamidas etoxiladas de ácidos grados insaturados tales como monoetanolamidas etoxiladas de ácido linoeico; dodecil sulfato sódico; y lecitina de soja;

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

15 (iv) espesantes y agentes anti-sedimentación tales como sílice coloidal, silicato de aluminio hidratado (bentonita), triestearato de aluminio, monoestearato de aluminio, goma de xantano, crisotilo, sílice pirógena, 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 antraquinona; colorantes de toluidina, etc.

20 Cualquier aditivo típicamente constituye el 0-30 %, tal como el 0-15 % en peso de la composición de revestimiento.

Adicionalmente, la composición de revestimiento puede comprender pigmentos y cargas.

Los pigmentos y cargas en el presente contexto se consideran conjuntamente con los constituyentes que pueden añadirse a la composición de revestimiento con solo implicaciones limitadas sobre las propiedades de adhesión. Los "pigmentos" normalmente se caracterizan por que hacen que el revestimiento de pintura final no sea transparente ni translúcido, mientras que las "cargas" normalmente se caracterizan por que no hacen a la pintura no translúcida y, por lo tanto, no contribuyen significativamente a ocultar ningún material por debajo del revestimiento.

Los ejemplos de pigmentos son calidades de dióxido de titanio, óxido de hierro rojo, óxido de cinc, negro de humo, grafito, óxido de hierro amarillo, molibdato rojo, molibdato amarillo, sulfuro de cinc, óxido de antimonio, sulfosilicatos de sodio y aluminio, quinacridonas, azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, óxido de hierro negro, azul de indantrona, óxido de cobalto y aluminio, carbazol dioxazina, óxido de cromo, naranja de isoindolina, bis-acetoacetotolidiol, benzimidazolona, amarillo de quinaftalona, amarillo de isoindolina, tetracloroisoindolinona, amarillo de quinoftalona.

Los ejemplos de carga son carbonato de calcio tal como dolomita, talco, mica, feldespato, sulfato de bario, caolín, nefelín, sílice, perlita, óxido de magnesio y harina de cuarzo, etc. Las cargas (y pigmentos) pueden añadirse también en forma de nanotubos o fibras, de esta manera, aparte de los ejemplos mencionado anteriormente de cargas, la composición de revestimiento puede comprender también fibras, por ejemplo, aquellas descritas de forma general y específica en el documento WO 00/77102 que se incorpora en el presente documento por referencia.

Cualquier pigmento y/o carga típicamente constituye el 0-60 %, tal como el 0-50 %, preferentemente el 5-45 %, tal como el 5-40 % o 5-35 % en peso en seco de la composición de revestimiento.

40 Con el objetivo de facilitar la aplicación de la composición de revestimiento (por ejemplo, por pulverización, cepillado o técnicas de aplicación con rodillo), la composición de revestimiento típicamente 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.

*Preparación de la composición de revestimiento*

La composición de revestimiento puede prepararse por cualquier técnica adecuada que se use habitualmente dentro del campo de la producción de pinturas. De esta manera, los diversos constituyentes pueden mezclarse juntos utilizando una mezcladora, un dispersador de alta velocidad, un molino de bolsas, un molino de perlas, una trituradora, un molino de tres rodillos, etc. Las composiciones de revestimiento típicamente se preparan y transportan como sistemas de dos o tres componentes que deben combinarse y mezclarse minuciosamente inmediatamente antes de su uso. Las pinturas de acuerdo con la invención pueden filtrarse usando filtros de bolsa, filtros maestros, filtros de malla de alambre, filtros de alambre de cuña, filtros de borde de metal, filtros de EGLM turnoclean (de Cuno), filtros forzados DELTA (de Cuno) y filtros Jenag Strainer (de Jenag), o por filtración por

vibración. En los ejemplos se describe un ejemplo de un procedimiento de preparación adecuado.

5 La composición de revestimiento que se va a usar en el procedimiento de la invención se prepara típicamente mezclando dos o más componentes por ejemplo dos pre-mezclas, o una pre-mezcla que comprende el uno o más aglutinantes de polisiloxano reactivos y comprendiendo una pre-mezcla el uno o más agentes de reticulación. Debe entenderse que cuando se hace referencia a la composición de revestimiento, es la composición de revestimiento lista para aplicar. Adicionalmente, todas las cantidades indicadas como % en peso en seco de la composición de revestimiento deberían entenderse como % en peso en seco de la composición de pintura mixta lista para aplicar, es decir, el peso aparte de los disolventes (si los hubiera).

*Realizaciones específicas de la composición de revestimiento*

10 En una realización preferida la capa de acabado comprende:

(i) 40-70 % en peso en húmedo de la composición total de capa de acabado de un polidiorganosiloxano terminado en silanol y un reticulante;

(ii) 0,1-10 %, tal como 0,5-8 %, en peso en húmedo de la composición total de capa de acabado de uno o más biocidas, seleccionados preferentemente entre biocidas orgánicos; y

15 (iii) 0,1-10 %, tal como 0,5-8 % en peso en húmedo de la composición total de capa de acabado de uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo seleccionados entre los polisiloxanos modificados con poli(oxialquileo) (tal como los correspondientes a las estructuras presentadas anteriormente en el presente documento).

En otra realización preferida el revestimiento superior comprende:

20 (i) 40-70 % en peso en húmedo de la composición total de capa de acabado de un polidiorganosiloxano terminado en silanol y un reticulante;

(ii) 0,5-8 %, en peso en húmedo de la composición total de capa de acabado de uno o más biocidas orgánicos; y

(iii) 0,5-8 % en peso en húmedo de la composición total de capa de acabado de uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo seleccionados entre los polisiloxanos modificados con poli(oxialquileo) (tal como los correspondientes a las estructuras presentadas anteriormente en el presente documento),

25 en el que la relación en peso entre el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo y el uno o más biocidas está en el intervalo 1:0,2 a 1:6. En otra realización preferida más, el aglutinante en las realizaciones preferidas mencionadas anteriormente, se ha hecho reaccionar previamente en un entorno libre de humedad para formar una formulación de un único componente mezclando 100 partes en peso de polidiorganosiloxano terminado en silano con 0,5-30 partes en peso de reticulante hidrolizable, tal como viniltrimetoxisilano.

30 *Aplicación de la composición de revestimiento*

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

35 El término "aplicar" se usa en su sentido normal dentro de la industria de la pintura. De esta manera, la "aplicación" se realiza por cualquier medio convencional, por ejemplo por cepillado, mediante rodillo, por pulverización, por inmersión, etc. La manera más interesante para el mercado de "aplicar" la composición de revestimiento es por pulverización. La pulverización se efectúa mediante un equipo de pulverización convencional conocido por el experto en la materia. El revestimiento típicamente se aplica a un espesor de película seca de 50-600 µm, tal como de 50-500 µm, por ejemplo 75-400 µm.

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

45 El término "sustrato" pretende significar un material sólido sobre el cual se aplica la composición de revestimiento. El sustrato típicamente comprende un metal tal como 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 extrema de una estructura marina.

50 El término "superficie" se usa en su sentido normal, y se refiere al límite exterior de un objeto. Los ejemplos particulares de tales superficies son la superficie de estructuras marinas, tal como embarcaciones (incluyendo aunque sin limitación botes, yates, motoras, lanchas a motor, transatlánticos, remolcadores, petroleros, portacontenedores y otros buques de carga, submarinos y buques de la armada de todo tipo), tuberías, maquinaria de costa y de alta mar, construcciones y objetos de todo tipo tal como muelles, pilotes, estructuras de puente,

instalaciones y estructuras hidroeléctricas, estructuras de pozos petrolíferos submarinos, redes y otras instalaciones del cultivo acuático, y boyas, etc.

5 La superficie del sustrato puede ser la superficie "nativa" (por ejemplo, la superficie del acero). Sin embargo, el sustrato, típicamente está revestido por ejemplo con un revestimiento anticorrosivo y/o una capa de unión, de manera que la superficie del sustrato está constituida por tal revestimiento. Cuando está presente, el revestimiento (anticorrosivo y/o de unión) típicamente se aplica en un espesor de película seca total de 100-600  $\mu\text{m}$ , tal como 150-450  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 200-400  $\mu\text{m}$ . Como alternativa, el sustrato puede llevar una capa de pintura, por ejemplo una capa de pintura de control de incrustaciones desgastada o similar.

10 En una realización importante, el sustrato es un sustrato metálico (por ejemplo, un sustrato de acero) revestido con un revestimiento anticorrosivo tal como un revestimiento basado en epoxi anticorrosivo, por ejemplo un revestimiento basado en epoxi curado o un imprimador de taller, por ejemplo, un imprimador de taller en cinc. En otra realización pertinente, el sustrato es un sustrato de poliéster reforzado con fibra de vidrio revestido con un revestimiento de imprimación de epoxi.

#### *A Estructura Marina*

15 La presente invención también proporciona una estructura marina que comprende sobre al menos parte de la superficie exterior de la misma un revestimiento de control de incrustaciones más externo preparado a partir de una composición de revestimiento como se ha definido anteriormente en el presente documento. En particular, al menos como parte de la superficie externa que lleva el revestimiento más externo hay una parte sumergida de dicha estructura.

20 La composición de revestimiento, el procedimiento de establecer el revestimiento sobre la superficie del sustrato y las características del revestimiento siguen las direcciones dadas anteriormente en el presente documento.

En una realización, el sistema de revestimiento de control de incrustaciones de la estructura marina puede consistir de una capa anticorrosiva, una capa de unión y el revestimiento de control de incrustaciones como se ha descrito en el presente documento.

25 En una realización particular de la estructura marina anterior, la capa anticorrosiva tiene un espesor de película seca total de 100-600  $\mu\text{m}$ , tal como 150-450  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 200-400  $\mu\text{m}$ ; la capa de unión tiene un espesor de película seca total de 50-500  $\mu\text{m}$ , tal como de 50-400  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 75-350  $\mu\text{m}$  o 75-300  $\mu\text{m}$  o 75-250  $\mu\text{m}$ ; y el revestimiento de control de incrustaciones tiene un espesor de película seca total de 20-500  $\mu\text{m}$ , tal como 20-400  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 50-300  $\mu\text{m}$ .

30 Una realización adicional de la estructura marina es que, cuando al menos una parte de la superficie más externa de dicha estructura está revestida con un sistema de pintura que comprende

un espesor de película seca total de 150-400  $\mu\text{m}$  de una capa anticorrosiva de un revestimiento basado en epoxi establecido por aplicación de 1-4, tal como 2-4 capas;

un espesor de película seca total de 20-400  $\mu\text{m}$  de la capa de unión establecido por aplicación de 1-2 capas; y

35 un espesor de película seca total de 20-400  $\mu\text{m}$  del revestimiento de control de incrustaciones establecido por aplicación de 1-2 capas.

En otra realización de la estructura marina anterior, el revestimiento de control de incrustaciones se aplica directamente sobre la capa anticorrosiva sin usar la capa de unión.

#### *Uso para mejorar las propiedades anti-incrustación de una composición de revestimiento basada en polisiloxano*

40 La invención se refiere adicionalmente al uso de la combinación de uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo no reactivos y uno o más biocidas, en la que la relación en peso entre el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo y el uno o más biocidas está en el intervalo de 1:0,2 a 1:6, para mejorar las propiedades anti-incrustación de una composición de revestimiento basada en polisiloxano. La combinación es particularmente pertinente para mejorar las propiedades anti-incrustación frente a lodo y algas.

45 Debe entenderse que los tipos de polisiloxanos modificados con un hidrófilo no reactivos, los biocidas y los tipos de sistemas de aglutinante basados en polisiloxano adecuados son como se han definido adicionalmente anteriormente, justo en las cantidades y proporciones relativas de los diversos ingredientes que se han definido adicionalmente anteriormente.

#### *Indicaciones generales*

50 Aunque la presente descripción y reivindicaciones ocasionalmente se refieren a un polisiloxano, etc., debe entenderse que las composiciones de revestimiento definidas en el presente documento pueden comprender uno,

dos o más tipos de los constituyentes individuales. En tales realizaciones, la cantidad total del constituyente respectivo debería corresponder a la cantidad definida anteriormente para el constituyente individual.

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

- 5 Por otro lado, cuando se usa la expresión "uno", solo está presente uno (1) del constituyente respectivo.

### Ejemplo 1

#### *Materiales*

- RF-5000, de Shin-Etsu - Japón, polidimetilsiloxano terminado en silanol  
 Xileno de un proveedor local  
 10 DC200, de Dow Corning - EE.UU., polidimetilsiloxano  
 DC5103, de Dow Corning - EE.UU., polisiloxano modificado con poliéter (poliéter siloxilado)  
 DC550, de Dow Corning - EE.UU., metilfenil polisiloxano no reactivo  
 Cinc Omadine, de Areh Chemical Inc. - Irlanda, Piritiona de Cinc  
 15 Cobre Omadine, de Areh Chemical Inc. - Irlanda, Piritiona de Cobre  
 Silikat TES 40 WN, de Wacker Chemie - Alemania, silicato de etilo  
 Neostann U-12, de Nitto Kasal - Japón. Dilaurato de dibutilestaño  
 Acetilacetona, de Wacker Chemie - Alemania, 2,4-pentanodiona  
 DC190, de Dow Corning - EE.UU., polisiloxano modificado con poliéter  
 DBE-621, de Gelest - EE.UU., Copolímero de bloques de dimetilsiloxano - óxido de etileno  
 20 BYK331, de BYK - Alemania, Polidimetilsiloxano modificado con poliéter  
 YBD-125, de Gelest - EE.UU., Copolímero de dimetilsiloxano - *N*-pirrolidona carboxilado  
 CMS-222, de Gelest - EE.UU., PDMS con funcionalidad carbinol - 20 % no-siloxano  
 Sea-Nine 211N, de Dow Chemicals - EE.UU., 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona  
 Sea-Nine CR2, de Dow Chemicals - EE.UU., 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona encapsulada  
 25 Bayferrox 130M, de Lanxess - Alemania, óxido de hierro  
 Aerosil R8200, de Evonik Industries - Alemania, sílice pirógena tratada con hexametildisilazano

#### *Viscosidad*

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

#### *Hidrofilia - Relativa a PDMS*

- 30 Los polisiloxanos que son verdaderamente más hidrófilos que el polidimetilsiloxano correspondiente (PDMS) pueden identificarse por uno o todos los siguientes ensayos:

##### A. Captación de agua

- Debido a sus propiedades hidrófobas inherentes, el PDMS no captará agua. Un criterio experimental para identificar polisiloxanos hidrófilos es que su contenido hidrófilo debería permitirles captar al menos un 0,1 % de su propio peso cuando se sumergen en agua desmineralizada. Cuando se mezclan vigorosamente 99,9 partes en peso de polisiloxano hidrófilo con 0,1 partes en peso de agua desmineralizada, el polisiloxano se disolverá, absorberá o hinchará con el agua, obteniéndose como resultado una separación de fases no visible.
- 35

#### *Procedimiento de preparación para las pinturas modelo*

##### Composición A, B, C, D, E:

- 40 Parte (i) Se mezclaron (polidimetilsiloxano terminado en silanol), xileno, (polidimetilsiloxano), sílice, (cera de poliamida), óxido de hierro rojo, (polisiloxano modificado con poliéter), (biocida) en un equipo de disolución Diaf equipado con un disco impulsor (70 mm de diámetro) en un recipiente de 1 l durante 15 minutos a 2000 rpm.

- Parte (ii) Se mezclaron (silicato de etilo, xileno, catalizador, 2,4-pentanodiona, (metilfenil polisiloxano)) en un equipo de disolución Diaf equipado con un disco impulsor (70 mm de diámetro) en un recipiente de 1 l durante 2 minutos a 500 rpm.
- 45

Antes de la aplicación, la parte (i) y la parte (ii) se mezclaron hasta obtener una mezcla homogénea.

#### *Procedimientos de Ensayo*

##### Ensayo de Envase tipo Blíster

- El ensayo de Envase tipo Blíster se usa para determinar la influencia de los polisiloxanos modificados con un hidrófilo (aceites de silicona hidrófilos) sobre la estabilidad del revestimiento de PDMS al que se añaden.
- 50

*Preparación de Paneles*

5 Los paneles de acero (150x75x17 mm) se revisten con 100 µm (espesor de película seca, DFT) de un imprimador de epoxi comercial (HEMPADUR Quattro 17634) aplicado por pulverización sin aire. Después de 12-48 horas de secado a temperatura ambiente se aplica una capa de unión de silicona (HEMPASIL Nexus 27302) mediante rasqueta de 300 µm de holgura. Después de 16-30 h de secado las composiciones de pintura de la capa de acabado se aplican mediante rasqueta de 400 µm de holgura. Los paneles se secan durante 24 h antes de ensayar en un envase tipo blíster.

*Ensayo*

10 La superficie del panel con el sistema de revestimiento se expone a 40 °C, vapor de agua saturado, a un ángulo de 15°/60° respecto a la horizontal. El lado inverso del panel se expone a temperatura ambiente. A los intervalos de inspección seleccionados durante y después de completarse la exposición, se evaluaron la adhesión entre la capa de unión/capa de acabado y la condición general de la capa de acabado.

La evaluación de la adhesión entre la capa de unión y la capa de acabado se basa en la siguiente clasificación:

Adhesión	Valor de Clasificación
15 FALLA/MALA	Sin adhesión/adhesión mala
BUENA	Adhesión aceptable

Los paneles se exponen durante dos meses y se comprueban típicamente cada semana.

20 Ejemplos de adhesión entre la capa de acabado de PDMS y la capa de unión de Hempasil Nexus después de la adición de un 5 % p/p de polisiloxanos modificados con un hidrófilo (de tipo poliéter) a la capa de acabado de PDMS (resultados de ensayo del Envase tipo Blíster después de 3 semanas de exposición):

Polisiloxano modificado con un hidrófilo (tipo poliéter)	Adhesión
DC190 (Dow Corning)	BUENA
(ninguno) (referencia)	BUENA

Ensayo de Balsa

*Preparación de Paneles*

25 Un panel acrílico (150x200 mm), chorreado con arena en un lado para facilitar la adhesión del revestimiento, se reviste con 100 µm (DFT) de una epoxi comercial (Imprimador Ligerero HEMPEL 45551) aplicada por pulverización con aire. Después de 6 - 24 h de secado a temperatura ambiente la capa de unión se aplica mediante rasqueta de 300 µm de holgura. Después de 16-30 h de secado las composiciones de pintura de la capa de acabado se aplican mediante rasqueta de 400 µm de holgura. Los paneles se secan durante al menos 72 h antes de la inmersión en la balsa.

30 *Ensayo*

Los paneles se ensayan en dos localizaciones diferentes; España y Singapur.

Lugar de ensayo en España

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

35 Lugar de ensayo en Singapur

En este lugar de ensayo los paneles se sumergen en agua marina 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 inspeccionaron cada 4-12 semanas y se evaluaron de acuerdo con la siguiente escala:

Nivel	Descripción
Excelente	Solo lodo
Bueno	Algas + animales < 10 %

(continuación)

Nivel	Descripción
Regular	10 % < algas + animales < 25 %
Malo	Algas + animales > 25 %

**Ejemplos**

Todas las entradas en la tabla de pinturas modelo están en peso a menos que se indique lo contrario.

Pinturas modelo	Composición de la capa de acabado A	Composición de la capa de acabado B	Composición de la capa de acabado C
<b>Parte (i)</b>			
Polidimetilsiloxano terminado en silanol (5000 cSt)	54,9	55,0	55,4
Xileno	21,1	21,1	21,1
Polidimetilsiloxano siloxano 50 cSt	1,2	1,2	1,2
Espesores	2,1	2,1	1,7
Pigmentos	3,8	3,8	3,8
<i>Polisiloxano modificado con un hidrófilo:</i>			
Polisiloxano modificado con poliéter (DC5103)	4,8	4,8	4,8
<i>Biocida:</i>			
Piritiona de cinc	4,8		4,8
Piritiona de cobre	0,0	4,8	0,0
<b>Total parte (i)</b>	92,7	92,8	92,8
<b>Parte (ii)</b>			
Silicato de etilo	2,2	2,2	2,2
Xileno	3,5	3,5	3,5
Metilfenil polisiloxano no reactivo			
Dilaurato de dibutylestaño	0,5	0,5	0,5
2,4-pentanodiona	1,1	1,1	1,1
<b>Total parte (ii)</b>	7,3	7,2	7,2
<b>Total parte (i) y (ii)</b>	100,0	100,0	100,0
Comportamiento en balsa en España (12 meses)	EXCELENTE	EXCELENTE	EXCELENTE
Comportamiento en balsa en Singapur (12 meses)	EXCELENTE	EXCELENTE	EXCELENTE

5

Pinturas modelo	Composición de la capa de acabado D (referencia)	Composición de la capa de acabado E (referencia)	Composición de la capa de acabado F (referencia)
<b>Parte (i)</b>			
Polidimetilsiloxano terminado en silanol (5000 cSt)	55,1	57,7	58,3
Xileno	21,1	22,1	22,2
Polidimetilsiloxano siloxano 50 cSt	1,2	1,2	1,2
Espesores	2,1	2,2	1,8
Pigmentos	3,9	4,0	4,0
<i>Polisiloxano modificado con un hidrófilo:</i>			
Polisiloxano modificado con poliéter (DC5103)		5,1	
<i>Biocida:</i>			
Piritiona de cinc			
Piritiona de cobre	4,8		
<b>Total parte (i)</b>	88,2	92,3	87,7

(continuación)

Pinturas modelo	Composición de la capa de acabado D (referencia)	Composición de la capa de acabado E (referencia)	Composición de la capa de acabado F (referencia)
<b>Parte (ii)</b>			
Silicato de etilo	2,2	2,3	2,3
Xileno	3,5	3,6	3,6
Metilfenil polisiloxano no reactivo	4,5		4,8
Dilaurato de dibutilestaño	0,5	0,5	0,5
2,4-pentanodiona	1,1	1,1	1,1
<b>Total parte (ii)</b>	11,8	7,7	12,3
<b>Total parte (i) y (ii)</b>	100,0	100,0	100,0
Comportamiento en balsa en España (12 meses)	REGULAR	REGULAR	REGULAR
Comportamiento en balsa en Singapur (12 meses)	REGULAR	MALO	BUENO

*Comentarios a los resultados (composición A-F):*

- 5 Algunos biocidas podían ser más eficaces que otros contra algunas especies de incrustantes. Debido a que las especies incrustantes varían de una localización a otra, el comportamiento de la composición de capa de acabado puede variar también. Por lo tanto, se incluyen resultados de ambas localizaciones de balsa.

10 El comportamiento de las composiciones de capa de acabado con biocidas aumenta drásticamente cuando se añade un polisiloxano modificado con un hidrófilo, tal como un polisiloxano modificado con poliéter no reactivo (composiciones A y B) puesto que este asegura el transporte del biocida a través del revestimiento de PDMS reticulado a la superficie. Los biocidas en solitario o los biocidas en combinación con polisiloxanos hidrófobos no reactivos no aumentan el rendimiento de la composición de la capa de acabado (composición D). También se ha descubierto que el uso de un polisiloxano modificado con un hidrófilo no reactivo en solitario no proporciona las ventajas de la combinación del polisiloxano modificado con un hidrófilo no reactivo y el biocida.

Pinturas modelo	Composición de la capa de acabado G	Composición de la capa de acabado H	Composición de la capa de acabado I (referencia)
<b>Parte (i)</b>			
Polidimetilsiloxano terminado en silanol (5000 cSt)	57,2	58,6	61,0
Xileno	17,0	17,7	18,2
Espesantes	4,7	4,8	5,0
Pigmentos	4,0	3,8	4,2
<i>Polisiloxano modificado con un hidrófilo:</i>			
Polisiloxano modificado con Poliéter (DC190)	3,6		3,7
Polisiloxano modificado con Poliéter (DBE-621)		2,8	
<i>Biocida:</i>			
Piritiona de cobre	6,1		
Piritiona de cinc		4,9	
<b>Total parte (i)</b>	92,6	92,5	92,1
<b>Parte (ii)</b>			
Silicato de etilo	2,3	2,4	2,4
Xileno	3,6	3,7	3,8
Dilaurato de dibutilestaño	0,4	0,4	0,4
2,4-pentanodiona	1,1	1,0	1,3
<b>Total parte (ii)</b>	7,4	7,5	7,9
<b>Total parte (i) y (ii)</b>	100,0	100,0	100,0
Comportamiento en balsa en España	EXCELENTE (38 semanas)	-	MALO (38 semanas)
Comportamiento en balsa en Singapur	EXCELENTE (38 semanas)	EXCELENTE (38 semanas)	MALO (38 semanas)

Comentarios a los resultados (composiciones G-I)

Las composiciones G y H contienen biocidas, y muestran un rendimiento mejorado en comparación con la referencia (composición I) que solo contiene el polisiloxano modificado con un hidrófilo (de tipo poliéter).

Pinturas modelo	Composición de la capa de acabado J	Composición de la capa de acabado K	Composición de la capa de acabado L (referencia)
<b>Parte (i)</b>			
Polidimetilsiloxano terminado en silanol (5000 cSt)	59,1	59,1	63,3
Xileno	17,6	17,6	18,9
Espesantes	4,8	4,8	5,2
Pigmentos	4,1	4,1	4,4
<i>Polisiloxano modificado con un hidrófilo:</i>			
Polisiloxano modificado con carboxilato de <i>N</i> -pirrolidona (YBD-125)	1,9		
Polisiloxano modificado con carbinol (CMS-222)		1,9	
<i>Biocida:</i>			
Piritiona de cinc	4,8	4,8	
<b>Total parte (i)</b>	92,3	92,3	91,8
<b>Parte (ii)</b>			
Silicato de etilo	2,4	2,4	2,5
Xileno	3,7	3,7	4,0
Dilaurato de dibutylestaño	0,4	0,4	0,4
2,4-pentanodiona	1,2	1,2	1,3
<b>Total parte (ii)</b>	7,7	7,7	8,2
<b>Total parte (i) y (ii)</b>	100,0	100,0	100,0
Comportamiento en balsa en España	-	-	-
Comportamiento en balsa en Singapur	BUENO (24 semanas)	EXCELENTE (24 semanas)	REGULAR (24 semanas)

5 Comentarios a los resultados (composiciones J, K y L)

Se observa que los ejemplos de compuestos de PDMS no modificados con PEG hidrófilos usados en las composiciones J y K (YBD-125 y CMS-222) muestran un comportamiento mejorado en comparación con el polisiloxano sin biocida de referencia (composición L) después de 24 semanas de inmersión estática en Singapur.

Pinturas modelo	Composición de la capa de acabado M	Composición de la capa de acabado N (referencia)
<b>Parte (i)</b>		
Polidimetilsiloxano terminado en silanol (5000 cSt)	58,8	53,0
Xileno	17,7	16,0
Espesantes	4,8	4,3
Pigmentos	3,8	3,4
<i>Polisiloxano modificado con un hidrófilo:</i>		
Polisiloxano modificado con poliéter (BYK-331)	2,8	2,5
<i>Biocida:</i>		
4,5-dicloro-2- <i>n</i> -octil-4-isotiazolin-3-ona encapsulada (~91 %)	4,6 (4,2)	
solución de 4,5-dicloro-2- <i>n</i> -octil-4-isotiazolin-3-ona (~30 %)		14,0 (4,2)
<b>Total parte (i)</b>	92,5	93,2

(continuación)

Pinturas modelo	Composición de la capa de acabado M	Composición de la capa de acabado N (referencia)
<b>Parte (ii)</b>		
Silicato de etilo	2,4	2,2
Xileno	3,7	3,3
Dilaurato de dibutilestaño	0,4	0,3
2,4-pentanodiona	1,0	0,9
<b>Total parte (ii)</b>	7,5	6,8
<b>Total parte (i) y (ii)</b>	100,0	100,0
Comportamiento en balsa en España	-	-
Comportamiento en balsa en Singapur	EXCELENTE (11 semanas)	BUENO (11 semanas)

*Comentarios a los resultados (composiciones M y N):*

- 5 Las composiciones M y N tienen la misma concentración de la solución de biocida puro 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona. Se ve que el biocida encapsulado tiene un mejor efecto que el biocida no encapsulado en N. Ambas composiciones contenían el mismo polisiloxano modificado con un hidrófilo.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento de control de incrustaciones que comprende un sistema aglutinante basado en polisiloxano, un 0,01-20 % en peso en seco de uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo y uno o más biocidas, en la que la relación en peso entre el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo y el uno o más biocidas está en el intervalo del 1:0,2 a 1:6, y en la que el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo no contienen grupos que pueden reaccionar con el aglutinante o cualquier reticulante.
2. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación en peso relativa entre el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo y el uno o más biocidas es de 1:0,2 a 1:4.
3. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la relación en peso relativa entre el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo y el uno o más biocidas es de 1:0,25 a 1:4.
4. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo constituyen un 0,05-10 % en peso en seco de la composición de revestimiento.
5. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo constituyen un 2-7 % en peso en seco de la composición de revestimiento.
6. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el uno o más biocidas constituyen un 0,1-10 % en peso en seco de la composición de revestimiento.
7. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un biocida es un biocida orgánico.
8. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el uno o más biocidas es seleccionado entre 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (Diuron), *N*<sup>2</sup>-*tert*-butil-*N*<sup>1</sup>-ciclopropil-6-metiltio-1,3,5-triazin-2,4-diamina (Cybutryne), 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT, Sea-Nine<sup>®</sup> 211N), bis(1-hidroxi-2(1*H*)-piridintionato-*O,S*)-(7-4) cinc (piridintiona de cinc; Piritona de Cinc), bis(1-hidroxi-2(1*H*)-piridintionato-*O,S*)-(7-4) cobre (piridintiona de cobre; Piritona de Cobre) y etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de cinc (cinc-etilen-*N,N'*-ditiocarbamato; Zineb).
9. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el uno o más biocidas es seleccionado entre piritona de cinc, piritona de cobre y 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT, Sea-Nine<sup>®</sup> 211N).
10. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en la que el al menos un biocida es un complejo de piritona.
11. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en la que el uno o más biocidas es un complejo de piritona.
12. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los grupos hidrófilos tienen un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) en el intervalo de 400-10.000 g/mol.
13. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polisiloxano modificado con un hidrófilo tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) en el intervalo de 500-50.000 g/mol.
14. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el peso relativo de los restos hidrófilos del uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo es un 10-70 % del peso total del polisiloxano modificado con un hidrófilo.
15. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el sistema de aglutinante basado en polisiloxano constituye al menos un 40 % en peso en seco de la composición de revestimiento.
16. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en la que el sistema de aglutinante basado en polisiloxano constituye un 50-90 % en peso en seco de la composición de revestimiento.
17. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el sistema de aglutinante basado en polisiloxano constituye al menos un 40 % en peso en seco de la composición de revestimiento, en la que los polisiloxanos modificados con un hidrófilo constituyen un 0,05-10 % en peso en seco de la composición de revestimiento, siendo dicho polisiloxano modificado con un hidrófilo un polisiloxano modificado con poli(oxialquileo), y en la que el uno o más biocidas constituyen un 0,1-10 % en peso en seco de la composición de revestimiento, teniendo dicha composición de revestimiento una viscosidad en el intervalo de 200-4.000 mPa.s medida a 25 °C de acuerdo con ISO 2555:1989, y dicha composición de revestimiento comprende además

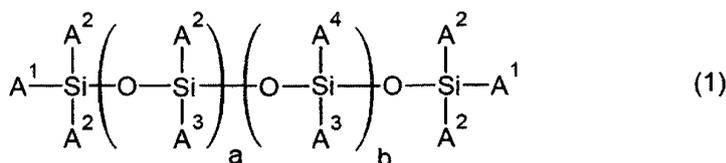
pigmentos y/o cargas en una cantidad del 0-35 % en peso en seco de la composición de revestimiento.

18. Una composición de capa de acabado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:

- 5 (i) 40-70 % en peso en húmedo de la composición total de capa de acabado de un polidiorganosiloxano terminado en silanol y un reticulante;  
 (ii) 0,1-10 %, en peso en húmedo de la composición total de capa de acabado de uno o más biocidas, seleccionados preferentemente entre biocidas orgánicos; y  
 (iii) 0,1-10 %, en peso en húmedo de la composición total de capa de acabado de uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo seleccionados entre polisiloxanos modificados con poli(oxialquileno).

10 19. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aglutinante basado en polisiloxano es un organopolisiloxano funcional con funcionalidad terminal y/o colgante, siendo dicha funcionalidad grupos hidrolizables o grupos silanol.

15 20. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el sistema de aglutinante basado en polisiloxano comprende (i) un aglutinante y (ii) un agente reticulante, en la que el aglutinante (i) constituye un 20-90 % en peso en seco de la composición de revestimiento, y es un diorganopolisiloxano curable representado por la fórmula general (1):



en la que

- 20 cada A<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre un grupo hidroxilo, un grupo hidrolizable, un grupo amino y un grupo epoxi;  
 cada A<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre un grupo alquilo, arilo, alquenilo e hidrolizable;  
 cada A<sup>3</sup> y A<sup>4</sup> se selecciona independientemente entre alquilo y aril alquenilo; y  
 a = 1-25.000, b = 1-2.500 y a+b es al menos 30.

25 21. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19-20, en la que el organopolisiloxano tiene grupos terminales epoxi o amina y grupos hidrolizables colgantes con funcionalidad alcoxi.

22. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19-21, en la que dichos grupos hidrolizables se seleccionan entre grupos alcoxi y grupos cetoxima.

23. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aglutinante basado en polisiloxano comprende un aglutinante basado en poldimetilsiloxano.

30 24. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el sistema de aglutinante comprende un reticulante seleccionado entre tetraetoxisilano; viniltris(metiletiloximo)silano; metiltris(metiletiloximo)silano; viniltrimetoxisilano; metiltrimetoxisilano y viniltriisopropenoxisilano; y productos de hidrólisis-condensación de los mismos.

35 25. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el carácter hidrófilo de uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo es obtenido por adición de grupos oligoméricos o poliméricos seleccionados entre amidas, ácidos, alcoholes, cetonas, aldehídos, aminas, ésteres, éteres e imidas, incluyendo copolímeros de los mismos.

26. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polisiloxano modificado con un hidrófilo es un polisiloxano modificado con poli(oxialquileno).

40 27. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en la que el polisiloxano modificado con poli(oxialquileno) es un polisiloxano que tiene injertadas al mismo cadenas de poli(oxialquileno).

28. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en la que el polisiloxano modificado con poli(oxialquileno) es un polisiloxano que tiene incorporadas en la estructura básica del mismo cadenas de poli(oxialquileno).

45 29. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en la que el polisiloxano modificado con poli(oxialquileno) es un polisiloxano que tiene incorporadas en la estructura básica del mismo cadenas de

poli(oxialquileno) y que tiene injertadas al mismo cadenas de poli(oxialquileno).

30. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17-18 y 25-29, en la que el poli(oxialquileno) es seleccionado entre polioxietileno, polioxipropileno y poli(oxialquileno-co-oxipropileno).

5 31. Una estructura marina que comprende sobre al menos una parte de la superficie externa de la misma un revestimiento más externo preparado a partir de una composición de revestimiento como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

32. La estructura de acuerdo con la reivindicación 31, en la que al menos como parte de la superficie externa que lleva el revestimiento más externo es una parte sumergida de dicha estructura.

10 33. Uso de la combinación de uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo no reactivos y uno o más biocidas, en la que la relación en peso entre el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo y el uno o más biocidas está en el intervalo de 1:0,2 a 1:6, y en la que el uno o más polisiloxanos modificados con un hidrófilo no contienen grupos que puedan reaccionar con el aglutinante o cualquier reticulante, para mejorar las propiedades anti-incrustación de una composición de revestimiento basada en polisiloxano.