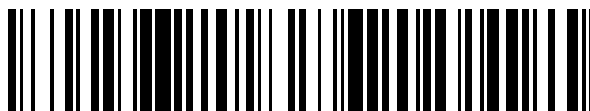


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 412**

51 Int. Cl.:

**C09D 183/04** (2006.01)

**C08K 5/56** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2014** **PCT/EP2014/076120**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015** **WO15082408**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2014** **E 14806600 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 3077468**

54 Título: **Método para revestir una capa envejecida de revestimiento sobre un sustrato y composición de revestimiento adecuada para usar en este método**

30 Prioridad:

**03.12.2013 EP 13195539**

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

**04.05.2018**

73 Titular/es:

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

**Velperweg 76**  
**6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**JONES, PHILLIP KEITH;**  
**HAMBLETT, PAUL JAMES y**  
**HAMILTON, LINDSAY**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 666 412 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para revestir una capa envejecida de revestimiento sobre un sustrato y composición de revestimiento adecuada para usar en este método

La invención se refiere a un método novedoso para revestir una capa envejecida de revestimiento sobre un sustrato. La composición de revestimiento aplicada según el método es adecuada para inhibir el depósito de incrustaciones sobre la superficie de una estructura fabricada por el hombre en un medio acuático o para formar un revestimiento intermedio (es decir, un revestimiento con capa de unión) en un sistema de revestimiento multicapa. La invención, por tanto, también se refiere a una composición de revestimiento para desprender las incrustaciones o a una composición para un revestimiento intermedio, y a un sustrato, por ejemplo, un sustrato fabricado por el hombre, tales como, un el casco de un buque, que se ha recubierto según el método y con la composición de revestimiento que se describe en la presente.

Las estructuras fabricadas por el hombre, tales como los cascos de los botes y barcos, las boyas, las plataformas de perforación, los equipos de dique seco, los aparejos para la producción de petróleo y gas y los tanques de almacenaje flotantes, los equipos y las redes para acuicultura, las porciones sumergidas de los dispositivos de generación de energía y las cañerías que están sumergidas en un medio acuático (es decir, un medio marino) son proclives a las incrustaciones por las biopelículas y organismos acuáticos, tales como algas verdes y pardas, percebe, mejillones y similares. Tales estructuras normalmente son metálicas, pero también pueden comprender otros materiales estructurales, tales como el hormigón. Estas incrustaciones son un trastorno en los cascos de los barcos, puesto que aumentan la resistencia friccional durante el movimiento a través del agua y, como consecuencia, se reducen las velocidades y aumentan los costos de combustible. Es un trastorno en las estructuras estáticas, tales como, las patas de las plataformas de perforación y los aparejos para la producción, el refinamiento y el almacenamiento del petróleo y del gas, en primer lugar porque la resistencia de las capas gruesas de las incrustaciones al oleaje y a las corrientes puede provocar esfuerzos impredecibles y potencialmente peligrosos en la estructura y, en segundo lugar, porque las incrustaciones dificultan la inspección de la estructura en búsqueda de defectos, tales como la fisuración por esfuerzo y corrosión. Es un trastorno en las cañerías, tales como las entradas y salidas de agua de refrigeración, porque el área de corte transversal efectivo se reduce por las incrustaciones, con la consecuencia de que disminuyen las velocidades de flujo.

Ciertos revestimientos, por ejemplo, los elastómeros, tales como los cauchos siliconados, resisten el depósito de incrustaciones por organismos acuáticos. Estos se describen en el documento de patente británica que lleva el número GB 1.307.001 y en la patente estadounidense con el número US 3.702.778. Tales revestimientos, por lo general, son hidrófobos y se cree que presentan una superficie que impide físicamente el asentamiento y/o a la que los organismos no pueden adherirse con facilidad y, en consecuencia, pueden denominarse revestimientos que desprenden las incrustaciones o revestimientos que impiden el depósito de incrustaciones, en lugar de revestimientos anti-incrustaciones. Las propiedades para el desprendimiento de las incrustaciones se pueden caracterizar mediante las mediciones de adherencia del percebe —por ejemplo, la norma ASTM D 5618-94. Se han registrado los siguientes valores de adherencia del percebe utilizando este método: superficie de silicona (0,05 MPa), superficie de polipropileno (0,85 MPa), superficie de policarbonato (0,96 MPa), superficie epoxi (1,52 MPa) y superficie de uretano (1,53 MPa) (JC. Lewthwaite, A.F. Molland y K. W. Thomas, "An Investigation into the variation of ship skin fictional resistance with fouling," Trans. R.I.N.A., Vol. 127, pp. 269- 284, Londres (1984)). A modo de indicación de si un revestimiento puede considerarse o no como facilitador del desprendimiento de las incrustaciones: un revestimiento que desprende las incrustaciones normalmente tiene un valor medio de adherencia del percebe inferior a 0,4 MPa.

El documento de patente con el número WO 02/074870 describe una composición alternativa para desprender incrustaciones que tiene baja energía de superficie y propiedades elastoméricas adecuadas. Esta composición para desprender incrustaciones comprende un polímero curado o reticulado, que carece de grupos de perfluoro-poliéter y un polímero u oligómero fluorado que contiene alquilo o alcoxi.

El documento de patente WO 03/024106 describe una composición que desprende las incrustaciones, la cual comprende un polímero curable o reticulado y un esteroil específico o derivados de esteroil y, en particular, formas modificadas de lanolina.

No obstante, los revestimientos para desprender las incrustaciones solo tienen una vida útil de servicio finita y específica. Por lo general, la vida útil de servicio específica de un revestimiento para desprender las incrustaciones es aproximadamente de cinco años. Al final de este período de servicio, es una práctica común aplicar una nueva capa de material para desprender las incrustaciones, a fin de mantener el rendimiento. Un problema particular que se observa cuando hay un exceso de revestimiento envejecido - especialmente, un revestimiento envejecido que desprende las incrustaciones en aquellas áreas de un buque que no están permanentemente sumergidas en el agua, tales como la línea de flotación, la zona de salpicadura y las áreas expuestas - es la mala adherencia de la capa nueva de revestimiento a la capa envejecida de revestimiento. Por capa envejecida de revestimiento normalmente se entiende aquella capa de revestimiento que no se ha aplicado recientemente; en particular, una que se aplicó hace más de 6 meses.

El área de la línea de flotación del casco de un buque es la región comprendida entre la flotación en carga y la flotación en lastre que, de manera alternada se sumerge en el agua y emerge de ella dependiendo de la carga del cargamento y de su condición de balasto. En consecuencia, el área de la línea de flotación alterna entre estar mojada y seca, y está sujeta a la exposición atmosférica; asimismo, como resultado de ello, sufre un serio problema con la adherencia de la nueva capa de revestimiento para desprender las incrustaciones a la capa envejecida de revestimiento para desprender las incrustaciones.

En la actualidad, la única manera conocida de garantizar una adherencia aceptable del nuevo esquema de revestimiento en un área que se sumerge y emerge en forma alternada, tales como el área de la línea de flotación del casco, consiste en remover el esquema de revestimiento envejecido y luego volver a aplicar un nuevo esquema de revestimiento. Esta tarea es costosa y demanda mucho tiempo, pero no existe otra opción conocida. Se presentan problemas similares cuando los revestimientos se aplican a las zonas que no están permanentemente sumergidas en el agua de otros objetos que no sean buques.

Asombrosamente, los inventores han preparado una composición de revestimiento que comprende: un polímero de organosiloxano curable o reticulable y una combinación específica de otros materiales, que presenta una adherencia sensiblemente mejor de la nueva capa de revestimiento formada a partir de esta composición de revestimiento a la capa envejecida de revestimiento, en comparación con los revestimientos que no comprenden esta combinación de componentes. La mejoría en la adherencia se refiere a que ya no es necesario retirar la capa envejecida de revestimiento, antes de aplicar una nueva capa de composición de revestimiento. Esto da como resultado un ahorro de tiempo y de recursos, además de una reducción de la cantidad de sustratos orgánicos volátiles que se liberan hacia la atmósfera.

En un primer aspecto, la invención se refiere a un método para revestir una capa envejecida de revestimiento que está sobre un sustrato, mediante lo siguiente:

a) proveer una composición de revestimiento que comprende polímero de organosiloxano curable o reticulable, un compuesto de organobismuto y un agente de acoplamiento de silano,

b) aplicar una capa de la composición de revestimiento a una capa envejecida de revestimiento y

c) permitir que la composición de revestimiento se cure y/o entrecruce para formar una capa de revestimiento curada y/o reticulada,

en la que una capa envejecida de revestimiento es una capa de revestimiento aplicada hace más de 6 meses.

La frase “aplicar una capa de la composición de revestimiento a una capa envejecida de revestimiento” debe interpretarse como que incluye lo siguiente: (i) aplicar una capa de la composición de revestimiento a la porción de la capa envejecida de revestimiento y (ii) aplicar una capa de la composición de revestimiento a toda la capa envejecida de revestimiento.

Típicamente, la capa envejecida de revestimiento comprende un polímero de organosiloxano curado o reticulado.

La capa envejecida de revestimiento puede ser una capa envejecida de revestimiento para desprender las incrustaciones, situada sobre una región de una estructura fabricada por el hombre que, de manera alternada debe sumergirse en el agua y emerger de ella (es decir, que no está sumergida de manera permanente). Esto se denomina en ocasiones en este documento como “una región no sumergida permanentemente de la estructura fabricada por el hombre”.

Un ejemplo de tal estructura fabricada por el hombre que se sumerge en el agua y emerge de ella de manera alternada es el casco de un buque.

La capa de revestimiento curada que se forma en la etapa c) puede ser un revestimiento para desprender las incrustaciones, capaz de inhibir el depósito de incrustaciones en un medio acuático.

De manera alternativa, la capa de revestimiento curada formada en la etapa c) puede aplicarse, además (total o parcialmente) con una o más capas de la composición de revestimiento. En este caso, la capa de revestimiento curada formada en la etapa c) es una capa de revestimiento intermedia, y en ocasiones, puede denominarse una capa de unión. La o las capas de composición de revestimiento puede ser una composición de revestimiento para desprender incrustaciones y/o comprender un polímero de organosiloxano curable o reticulable. De un modo opcional, la o las capas de la composición de revestimiento pueden ser la composición de revestimiento de la presente invención, según se define en este documento.

La capa de revestimiento curada formada en la etapa c) tiene una buena adherencia a la capa envejecida de revestimiento para desprender las incrustaciones a la cual se aplica. En los ejemplos presentados más adelante, se describe una PRUEBA DE ADHERENCIA. Un revestimiento que tiene una adherencia buena o perfecta se refiere a un revestimiento que logra una puntuación de 4 o 5 en la PRUEBA DE ADHERENCIA. Un revestimiento que tiene una adherencia regular/razonable alcanza un puntaje de 3 en la PRUEBA DE ADHERENCIA. Un revestimiento que

tiene una mala adherencia presenta una puntuación inferior a 3 en la PRUEBA DE ADHERENCIA.

El agente de acoplamiento de silano puede ser, por ejemplo, un silano amino-funcional o un silano epoxi-funcional. El silano amino- o epoxi-funcional puede comprender grupos alcoxi  $C_2-C_{10}$ .

5 El agente de acoplamiento de silano puede tener la estructura general  $R^3-Si-X_3$ , en la que  $R^3$  es un grupo organofuncional reactivo, y X es un grupo hidrolizable.

X es típicamente un alcoxi, aciloxi, halógeno o amina. Por ejemplo, el alcoxi puede ser un alcoxi  $C_1-C_6$  (por ejemplo, un grupo metoxi o etoxi); el aciloxi puede ser un feniloxi, y el halógeno puede ser un cloruro o un bromuro.

10  $R^3$  puede ser un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, que contenga de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, de 2 a 10 átomos de carbono. Si  $R^3$  es un grupo alquilo o un grupo arilo sustituido que contiene 1-10 átomos de carbono,  $R^3$  preferiblemente está sustituido por uno o más grupos amino- o epoxi-funcionales. En estos casos, el agente de acoplamiento de silano puede describirse entonces como un silano amino-funcional o un silano epoxi-funcional respectivamente.

15 De manera conveniente,  $R_3$  es un grupo alquilo o un grupo arilo que contiene 1-10 átomos de carbono sustituido con uno o más grupos amina, o un grupo arilo (por ejemplo, un grupo fenilo) que contiene 5-10 átomos de carbono sustituidos con uno o más grupos amina. Los grupos amina pueden ser uno o más grupos de amina primaria, secundaria o terciaria.

20 Un agente de acoplamiento de silano amino-funcional adecuado para usar en la composición de revestimiento de la presente invención tiene la estructura:  $(R^4-O)_3-Si-R^5-NH_2$ , en la cual  $R^4$  es un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente, de 1 a 6 átomos de carbono y, lo más preferiblemente, es un grupo metilo;  $R^5$  es un grupo alquilenos que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con un grupo amina. Un ejemplo de agente de acoplamiento de silano amino-funcional es  $(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH_2$ .

Otros ejemplos de los compuestos de silano amino-funcionales antes citados incluyen, aunque no taxativamente: N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, aminopropilmetildimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminopropilmetildietoxisilano, aminofeniltrimetoxisilano, 4-amino-3-dimetilbutiltrimetoxisilano, 4-amino-3-dimetilbutilmetildimetoxisilano, 4-amino-3-dimetilbutiltriethoxisilano, 4-amino-3-dimetilbutilmetildietoxisilano, N-fenil-aminopropiltrimetoxisilano, N-naftil-aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil-aminopropilmetildimetoxisilano, N-naftil-aminopropil-metildimetoxisilano, N-(n-butil)aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-aminopropilmetildimetoxisilano, N-etil-aminopropiltrimetoxisilano, N-etil-aminopropilmetildimetoxisilano, N-metil-aminopropiltrimetoxisilano, N-metil-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, N-beta-(aminoetil)-aminopropiltrimetoxisilano, N-beta-(aminoetil)-aminopropiltriethoxisilano, N-beta-(aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano, N-beta-(aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano, N-3-[amino(dipropileno)]aminopropiltrimetoxisilano, (aminoetilaminometil)feniltrimetoxisilano, N-(6-aminohexil)aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-11-aminoundeciltrimetoxisilano, bis(trimetoxisililpropil)amina, (3-trimetoxisililpropil)dietilentriamina, (aminoetilamino)-3-isobutildimetildietoxisilano, (ciclohexilaminometil)triethoxisilano, (n,n-dietil-3-aminopropil)trimetoxisilano, (fenilaminometil) metildimetoxisilano, 11-aminoundeciltriethoxisilano, 2-(2-piridilet)tiopropiltrimetoxisilano, 2-(4-piridilet)triethoxisilano, 2-(trimetoxisilil)piridina, 3-(1,3-dimetilbutiliden)aminopropiltriethoxisilano, 3-(2-imidazolin-1-il)propiltriethoxisilano, 3-(m-aminofenoxi)propiltrimetoxiaminopropilsilanotriol, 3-(m-aminofenoxi)propiltrimetoxisilano, 3-(n,n-dimetilaminopropil)trimetoxisilano, 3-(n-alilamino)propiltrimetoxisilano, 3-aminopropildisopropiletoxosilano, 3-aminopropildimetiletoxosilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltris(metoxietoxietoxi)silano, 4-aminobutiltriethoxisilano, acetamidopropiltrimetoxisilano, aminopropilsilanotriol, bis(2-hidroxi)etil-3-aminopropiltriethoxisilano, bis(metildietoxisililpropil)amina, bis(metildietoxisililpropil)amina, bis(triethoxisililpropil)amina, bis(trimetoxisililpropil)urea, bis[(3-trimetoxisilil)propil]etilendiamina, bis[3-(triethoxisilil)propil]urea, dietilaminometiltriethoxisilano, n-(2-aminoetil)-3-aminoisobutylmetildimetoxisilano, n-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, n-(2-aminoetil)-3-aminopropilsilanotriol, n-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, n-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, n-(3-aminopropildimetilsila)aza-2,2-dimetil-2-silaciclopentano, n-(3-triethoxisililpropil)4,5-dihidroimidazol, n-(3-trimetoxisililpropil)pirrol, n-(6-aminohexil)aminometiltriethoxisilano, n-(6-aminohexil)aminometiltrimetoxisilano, n,n,n-trimetil-3-(trimetoxisilil)-1-propanaminio, n,n-diocil-n'-triethoxisililpropilurea, n-[5-(trimetoxisilil)-2-aza-1-oxopentil]caprolactama, n-3-[(amino(polipropileno)]aminopropiltrimetoxisilano, n-butilaminopropiltrimetoxisilano, n-ciclohexilaminopropiltrimetoxisilano, n-etilaminoisobutylmetildietoxisilano, n-etilaminoisobutyltrimetoxisilano, n-fenilaminometiltriethoxisilano, n-trimetoxisililpropilcarbamoilcaprolactama, ureidopropiltriethoxisilano, ureidopropiltrimetoxisilano y similares. Preferiblemente, el aminosilano es uno o más de los siguientes: N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-Aminopropiltriethoxisilano, 3-Aminopropiltrimetoxisilano o bis[3-(Trimetoxisilil)Propil]amina. Lo más preferiblemente, el aminosilano comprende N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano.

La composición de revestimiento de la presente invención también debe comprender un compuesto de organobismuto. Si en la composición de revestimiento que comprende un polímero de organosiloxano curable o

reticulable, no hubiera presente también un compuesto de organobismuto, aunque el agente de acoplamiento de silano esté presente en grandes cantidades, la adherencia del revestimiento a una capa envejecida de revestimiento sería inaceptable y se produciría el decapado del nuevo revestimiento. El problema es más notorio en aquellas áreas que no están sumergidas en el agua permanentemente, tales como la línea de flotación, la zona de salpicaduras y las áreas expuestas del buque.

El compuesto de organobismuto puede ser un carboxilato de bismuto ( $\text{Bi}^{3+}$ ). Por ejemplo, un carboxilato de bismuto puede tener la siguiente fórmula  $\text{Bi}^{3+}(\text{CO})\text{O-R}^5$ , en la cual  $\text{R}^5$  es un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende entre 2 y 20 átomos de carbono, es decir, de 4 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de tales catalizadores son bismuto(2-etilhexanoato), octanoato de bismuto, neodecanoato de bismuto, tetrametilheptandioato de bismuto, naftenato de bismuto, acetato de bismuto, citrato de bismuto, salicilato de bismuto, subsalicilato de bismuto y trifluorometansulfonato de bismuto.

Los ejemplos de otros compuestos de organobismuto incluyen galato de bismuto, diclorodifenil(p-tolil)bismuto, diclori(o-tolil)bismuto, diclorotris(4-clorofenil)bismuto y tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato de bismuto). Los compuestos de organobismuto preferidos son neodecanoato de bismuto y acetato de bismuto(III), lo más preferiblemente, neodecanoato de bismuto.

Típicamente, la composición de revestimiento de la presente invención comprende hasta 4,0 % en peso, por ejemplo 0,1-2,0 % en peso, 0,5-2,0 % en peso, 0,2-2,0 % en peso, del compuesto de organobismuto, en el cual el peso se basa en el peso total de la composición de revestimiento.

Típicamente, la composición de revestimiento de la presente invención comprende hasta 4,0 % en peso, por ejemplo, 0,1-1,0 % en peso o 0,1-0,5 % en peso del agente de acoplamiento de silano, donde el peso se basa en el peso total de la composición de revestimiento.

Por ejemplo, por lo tanto, la composición de revestimiento de la presente invención puede comprender 0,2-2,0 % en peso del compuesto de organobismuto, y 0,1-1,0 % en peso del agente de acoplamiento de silano, donde el peso se basa en el peso total de la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento también puede comprender uno o más catalizadores adicionales distintos. Los ejemplos de los otros catalizadores incluyen los compuestos de metales de transición, las sales metálicas y los complejos organometálicos de diversos metales, tales como estaño, hierro, plomo, bario, cobalto, zinc, antimonio, cadmio, manganeso, cromo, níquel, aluminio, galio, germanio y circonio. Las sales, preferiblemente, son sales de ácidos carboxílicos de cadena larga y/o quelatos o sales organometálicas.

Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, 2-etilhexanoato de dibutilestaño, di-neodecanoato de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, dibenzoato de dibutilestaño, acetoacetato de dibutilestaño, acetilacetato de dibutilestaño, alquilacetoacetato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dioctoato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño, 2-etilhexanoato de dioctilestaño, di-neodecanoato de dioctilestaño, dimetóxido de dioctilestaño, dibenzoato de dioctilestaño, acetoacetato de dioctilestaño, acetilacetato de dioctilestaño, alquilacetoacetato de dioctilestaño, dibutirato de dioctilestaño, bisneodecanoato de dioctilestaño, dineodecanoato de dioctilestaño, naftenato de estaño, butirato de estaño, oleato de estaño, caprilato de estaño, octanoato de estaño, estearato de estaño, octoato de estaño, estearato de hierro, 2-etilhexanoato de hierro, octoato de plomo, 2-etiloctoato de plomo, cobalto-2-etilhexanoato, naftenato de cobalto, 2-etilhexanoato de manganeso, 2-etilhexanoato de zinc, naftenato de zinc, estearato de zinc, triflatos metálicos, tartrato de estaño trietilico, octoato estannoso, trisuberoato de estaño de carbometoxifenilo, triceroato de estaño isobutílico.

Otros ejemplos de catalizadores adecuados incluyen compuestos de organotitanio, organocirconio y organohafnio y titanatos y ésteres de circonato, tales como, naftenato de titanio, naftenato de circonio, titanato de tetrabutilo, tetrakis(2-etilhexil)titanato, titanato de trietanolamina, tetra(isopropeniloxi)-titanato, tetrabutanolato de titanio, tetrapropanolato de titanio, tetraisopropanolato de titanio, circonato de tetrabutilo, tetrakis(2-etilhexil)-zirconato, circonato de trietanolamina, tetra(isopropeniloxi)-zirconato, tetrabutanolato de circonio, tetrapropanolato de circonio, tetraisopropanolato circonium y titanatos quelados, tales como bis(acetilacetato)titanoato diisopropílico, bis(etilacetatoacetato)titanoato diisopropílico y similares.

Otros ejemplos de catalizadores adecuados incluyen las aminas, tales como laurilamina, amines terciarias, tales como trietilamina, tetrametil-etilendiamina, pentametil-dietilentriamina y 1,4-etilenepiperazina o compuestos de amonio cuaternario, tales como hidróxido de tetrametilamonio.

Otros ejemplos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores basados en guanidina, tales como 1-butil-2,3-diciclohexil-1-metil-guanidina.

Otros ejemplos de catalizadores adecuados incluyen los organo-fosfatos tales como bis(2-etil-hexil) hidrogen-fosfato, ácido (trimetilsilil)octilfosfónico, ácido octilfosfónico, bis(trimetilsilil)octilfosfato y ácido (2-etil-hexil) hidrogen-fosfónico.

De manera alternativa, el catalizador puede ser un catalizador de ácido de Lewis, por ejemplo  $\text{BF}_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$  o compuestos de boro, aluminio, galio, indio o talio, con un grupo aromático monovalente, que tenga preferiblemente al menos un elemento o grupo captador de electrones, tales como  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{NO}_2$  o  $-\text{CN}$ , o sustituido al menos con dos átomos de halógeno.

- 5 Además, el catalizador puede comprender un ácido orgánico halogenado, que tenga por lo menos un sustituyente de halógeno en un átomo de carbono que esté en la posición  $\alpha$  con relación al grupo ácido y/o al menos un sustituyente de halógeno en un átomo de carbono que esté 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. De manera alternativa, el catalizador puede ser tal como el que se describe en cualquiera de los siguientes documentos de patente:
- 10 EP1254192, WO 2001/49774, US 2004/006190, WO 2007/122325A1, WO 2008/132196, WO 2008/055985A1, WO 2009/106717A2, WO 2009/106718A2, WO 2009/106719A1, WO 2009/106720A1, WO 2009/106721A1, WO 2009/106722A1, WO 2009/106723A1, WO 2009/106724A1, WO 2009/103894A1, WO 2009/118307A1, WO 2009/133084A1, WO 2009/133085A1, WO 2009/156608A2, WO 2009/156609A2, WO 2012/130861A1 y WO 2013/013111.

- 15 El polímero de poliorganosiloxano curable o reticulado usado en la composición de revestimiento de la presente invención puede ser un polímero de organosiloxano o una mezcla de ellos. El o los polímeros de poliorganosiloxano pueden tener uno o más - más preferiblemente, dos o más - grupos funcionales reactivos, tales como grupos funcionales hidroxilo, alcoxi, acetoxi, carboxilo, hidrosililo, amina, epoxi, vinilo u oxima.

- 20 Por curable o reticulado nos referimos a un polímero que es capaz de tensarse o endurecerse para formar un revestimiento como resultado de una reacción química entre los grupos funcionales situados en el polímero y/o un reticulador, por evaporación del disolvente u otros medios.

- El polímero de organosiloxano puede comprender una unidad de repetición de la estructura general  $[\text{SiR}^1\text{R}^2\text{-O}]_n$ , en la cual  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo y un grupo que contiene vinilo. Preferiblemente,  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  se seleccionan, independientemente, de un alquilo, seleccionado entre alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , un fenilo, un alquilfenilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o un alquilenilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ .
- 25

$\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  pueden seleccionarse, de manera independiente, entre metilo y fenilo. Alternativamente, el polímero de organosiloxano es un polímero en el cual tanto  $\text{R}^1$  como  $\text{R}^2$  son metilo.

Por ejemplo, podrían usarse polidimetilsiloxanos curables por condensación (di-hidroxi-funcionales) que se reticulan con un alquilortosilicato, tal como tetraetil-ortosilicato.

- 30 Otro polímero de organosiloxano contiene grupos siloxano que están sustancialmente libres de carbono en la estructura principal. Por ejemplo, el polidimetilsiloxano (en el cual sustancialmente libre de carbono significa que está presente menos del 1 % en peso de carbono). Otros polímeros adecuados son los que se describen en el documento de patente con el número WO 99/33927, particularmente, los polímeros descritos en la página 12, líneas 23-31, en otras palabras, un organohidrogenopolisiloxano o un polidiorganosiloxano. El polisiloxano, por ejemplo,
- 35 puede comprender un copolímero de unidades de diorganosiloxano con unidades de organohidrógeno-siloxano y/o con otras unidades de diorganosiloxano, o un homopolímero o unidades de organohidrógeno-siloxano o de unidades de diorganosiloxano.

- Los polisiloxanos que se pueden reticular mediante una reacción de hidrosililación también se pueden utilizar. Tales polímeros se conocen como 'silicona de hidruro' y se describen, por ejemplo, en el documento de patente europea con el número EP 874032-A2, en la página 3, es decir, un polidiorganosiloxano de la fórmula  $\text{R}'_m(\text{SiOR}'_2)_n\text{-SiR}'_3$ , en la cual cada  $\text{R}'$  es de manera independiente, un hidrocarburo o un radical de hidrocarburo fluorado, donde al menos dos radicales  $\text{R}'$  por molécula están insaturados, o hidrógeno, donde al menos dos radicales  $\text{R}'$  por molécula son hidrógeno, y donde  $m$  tiene un valor promedio situado en el intervalo de aproximadamente 10-1500. Los polidiorganosiloxanos cíclicos análogos a los de la fórmula anterior también se pueden emplear. La silicona de hidruro es, preferiblemente, un polidimetilsiloxano de hidrógeno.
- 40
- 45

Asimismo, el poliorganosiloxano también puede comprender dos o más poliorganosiloxanos de diferente viscosidad.

- Alternativamente, el poliorganosiloxano puede ser el polímero que se describe en el documento de patente WO2008132196, donde el polímero es un polímero de bloques de poliorganosiloxano-polioxilalquilenilo de la forma  $\text{PS-(A-PO-A-PS)}_n$ , donde PS representa un bloque de poliorganosiloxano, PO representa un bloque de polioxilalquilenilo, A representa un grupo divalente y  $n$  tiene un valor de al menos 1, o 2 o más.
- 50

El polímero tiene dos o tres grupos reactivos X en un bloque de poliorganosiloxano por molécula, que puede autocondensarse y reticularse y puede reticularse opcionalmente con otro agente de reticulación de organosilicio que contiene dos o más grupos Y, que son reactivos con los citados grupos X.

- Preferiblemente el o los polímeros de poliorganosiloxano están presentes en la composición de revestimiento en una cantidad de 30 a 90 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de revestimiento.
- 55

La composición de revestimiento también puede comprender cargas. Los ejemplos de cargas adecuadas son sulfato de bario, sulfato de calcio, carbonato de calcio, sílices o silicatos (tales como talco, feldespato y caolín), lo cual incluye sílice pirogénica, bentonita y otras arcillas, y resinas de silicona sólidas, que por lo general son polisiloxanos ramificados condensados, tales como una resina de silicona que comprende unidades Q de la fórmula  $\text{SiC}_{4/2}$  y unidades M de la fórmula  $\text{R}^m_3\text{SiC}_{1/2}$ , en la que los sustituyentes  $\text{R}^m$  se seleccionan de grupos alquilo que tienen de 1 to 6 átomos de carbono y la relación de unidades M a unidades Q en el intervalo de 0,4:1 to 1:1. Algunas cargas, tales como la sílice ahumada, pueden tener un efecto tixotrópico en la composición de revestimiento. La proporción de cargas puede estar en el intervalo de entre 0 y 25 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de revestimiento. Preferiblemente, la arcilla está presente en una cantidad de 0 to 1 % en peso y, preferiblemente, el tixotropo está presente en una cantidad de 0 a 5 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento puede comprender pigmentos. Los ejemplos de pigmentos incluyen óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo, dióxido de titanio, óxido de zinc, negro de carbón, grafito, molibdato rojo, molibdato amarillo, sulfuro de zinc, óxido de antimonio, sulfosilicatos de aluminio sódico, quinacridonas, azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, azul de indantrona, óxido aluminico de cobalto, carbazoldioxazina, óxido de cromo, naranja de isoindolina, bis-acetoaceto-tolidiol, benzimidazolona, amarillo de quinaftalona, amarillo de isoindolina, tetracloroisoindolinona y amarillo de quinoftalona, materiales en laminillas metálicas (por ejemplo, laminillas de aluminio), u otros denominados pigmentos de barrera o pigmentos anticorrosivos, tales como zinc en polvo o aleaciones de zinc. La concentración en volumen de pigmentos, preferiblemente, se ubica en el intervalo de 0,5 a 25 %. La proporción de pigmentos puede fluctuar desde 0 hasta 25 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de revestimiento.

Los disolventes adecuados para usar en la composición de revestimiento incluyen hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas alifáticas, ésteres y mezclas de los elementos anteriores entre sí o un hidrocarburo alifático. Además o de manera alternativa, las composiciones de revestimiento pueden comprender agua. Los disolventes preferidos incluyen cetonas, tales como isopentil-cetona de metilo y/o xileno.

En una realización preferida, por cuestiones ambientales, la composición de revestimiento de la presente invención puede estar libre o sustancialmente libre de biocida.

De manera alternativa, la composición de revestimiento de la presente invención puede comprender uno o más biocidas o enzimas. El biocida puede ser uno o más de los siguientes: un biocida inorgánico, organometálico, metal-orgánico u orgánico para los organismos marinos o de aguas dulces. Los ejemplos de biocidas inorgánicos incluyen las sales de cobre, tales como óxido de cobre, tiocianato de cobre, bronce de cobre, carbonato de cobre, cloruro de cobre, aleaciones de cobre y níquel y sales de plata, tales como nitrato o cloruro de plata; los biocidas organometálicos y metal-orgánicos incluyen piritiona de zinc (la sal de zinc de 2-piridintiol-1-óxido), piritiona de cobre, bis (N-ciclohexil-diazenio-dioxi) cobre, etilen-bis(ditiocarbamato) de zinc (es decir, zineb), dimetil-ditiocarbamato de zinc (ziram), y etilen-bis(ditiocarbamato) de manganeso en complejo con sal de zinc (es decir, mancozeb); y los biocidas orgánicos incluyen formaldehído, monohidrocloreuro de dodecilguanidina, tiabendazol, N-trihalometil-tioftalimidas, tiosulfamidas de trihalometilo, N-aril-maleimidas, tales como N-(2,4,6-triclorofenil) maleimida, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diuron), 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, 2-metiltio-4-butilamino-6-ciclopilamino-s-triazina, 3-benzo[b]tien-il-5,6-dihidro-1,4,2-oxathiazin 4-óxido, 4,5-dicloro-2-(n-octil)-3(2H)-isotiazolona, 2,4,5,6-tetracloroisofталonitrilo, toliifluanid, diclofluánid, diiodometil-p-tosilsulfona, capsciacina, N-ciclopil-N'-(1,1-dimetiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazin-2,4-diamina, 3-yodo-2-propinilbutil-carbamato, medetomidina, 1,4-ditiaantraquinona-2,3-dicarbonitrilo (ditanon), boranos, tales como piridin-trifenilborano, un derivado de 2-trihalogenometil-3-halógeno-4-ciano-pirrol sustituido en la posición 5 y opcionalmente, en la posición 1, tales como 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil-pirrol (tralopirilo), y una furanona, tales como 3-butil-5-(dibromometiliden)-2(5H)-furanona, y sus mezclas, 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.

Los ejemplos de enzimas comerciales son Savinase® (de Novozymes A/S), Endolase® (de Novozymes A/S), Alcalase® (de Novozymes AIS), Esperase® (de Novozymes), papaína (de Sigmaaldrich), subtilisin Carlsberg (de Sigmaaldrich), pectinasa (de Sigmaaldrich), y poligalacturonasa (de Sigmaaldrich).

Si la composición de revestimiento comprende biocida o enzima, nos referimos a que el biocida o la enzima está presente dentro del cuerpo de la capa de revestimiento deshidratada, curada o reticulada (en el sentido de que se mezcló en la composición de revestimiento antes del curado).

Opcionalmente, la composición de revestimiento comprende otras sustancias que se conocen por tener un efecto de desprendimiento de las incrustaciones, por ejemplo, el polímero fluorado que contiene alquilo o alcoxi o el oligímero que se describe en el documento de patente con el número WO 02/074870.

Por ejemplo, la composición de revestimiento también puede comprender un fluido incompatible o grasa. En el contexto de la presente invención, un fluido incompatible significa una silicona, una molécula orgánica o inorgánica o un polímero, por lo general, un líquido, pero opcionalmente también una grasa o cera organosoluble, que es

inmiscible (ya sea total o parcialmente) con la capa de revestimiento. Un ejemplo de un fluido incompatible se provee en el documento de patente con el número WO2007/10274. En el documento WO2007/10274, el fluido incompatible es un polímero u oligómero en un revestimiento de polisiloxano.

Los ejemplos de fluidos adecuados son los siguientes:

- 5 a) Perfluoropoliéteres con capuchón terminal de flúor con ramificaciones de trifluorometilo y lineales (por ejemplo, Fomblin Y®, fluidos Krytox K® o aceites Demnum S®);
- b) Perfluoropoliéteres con capuchón final di-organo (OH) lineales (por ejemplo, Fomblin Z DOL®, Fluorolink E®);
- c) Policlorotrifluoroetilenos de bajo peso molecular (por ejemplo, los fluidos Daifloil CTFE®)

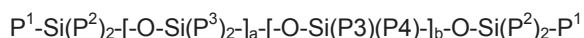
- 10 En todos los casos, el polímero u oligómero fluorado que contiene alquilo o alcoxi no participa sustancialmente en ninguna reacción de reticulación. También pueden usarse otros polímeros u oligómeros fluorados que contienen alquilo o alcoxi con capuchón terminal mono- y diorgano-funcionales (por ejemplo, polímeros u oligómeros fluorados que contienen alquilo o alcoxi, carboxi-, éster-funcionales).

De manera alternativa, el fluido puede ser un aceite de silicona, por ejemplo de la fórmula:



- 15 en la que cada grupo Q representa una cadena de hidrocarburos que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero tal que el aceite de silicona tiene una viscosidad de 20 a 5000 m Pa s. Al menos el 10 % de los grupos Q son generalmente grupos metilo, y al menos el 2 % de los grupos Q son grupos fenilo. Lo más preferiblemente, al menos el 10 % de las unidades  $-SiQ_2-O-$  son unidades de metil-fenilsiloxano. Lo más preferiblemente, el aceite de silicona es un poli(metilfenilsiloxano) terminado en metilo. El aceite tiene
- 20 preferiblemente una viscosidad de 20 a 1000 m Pa s. Los ejemplos de aceites de silicona adecuados son los comercializados con las marcas Rhodorsil Huile 510V100 y Rhodorsil Huile 550, por Bluestar Silicones. El aceite de silicona mejora la resistencia del sistema de revestimiento a las incrustaciones acuáticas.

El fluido puede ser también una organosilicona de la fórmula:



- 25 en la cual:
- $P^1$  puede ser igual o diferente y se selecciona entre grupos alquilo, arilo y alquenilo, opcionalmente sustituidos con un grupo amina, un grupo que contiene oxígeno de la fórmula  $OP^5$ , en la cual  $P^5$  es hidrógeno o un alquilo C1-6, y un grupo funcional de acuerdo con:  $-P^6-N(P^7)-C(O)-P^8-C(O)-XP^3$

en la que:

- 30 -  $P^6$  se selecciona entre alquilo, hidroxialquilo, carboxialquilo de 1 a 12 átomos de carbono, y polioxialquilenos de hasta 10 átomos de carbono;
- $P^7$  se selecciona entre hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, carboxialquilo de 1 a 6 átomos de carbono, y polioxialquilenos de 1 to 10 átomos de carbono;  $P^7$  puede estar unido a  $P^6$  para formar un anillo;
- $P^8$  es un grupo alquilo con 1-20 átomos de carbono;
- 35 -  $P^9$  es hidrógeno o un grupo alquilo con 1-10 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos que contienen oxígeno o nitrógeno;
- X se selecciona entre O, S y NH;
- con la condición de que al menos un grupo  $P^1$  en el polímero de organosilicona sea un grupo funcional según la fórmula anterior o un derivado de sal del mismo;
- 40 -  $P^2$  puede ser igual o diferente y se selecciona entre alquilo, arilo, y alquenilo;
- $P^3$  y  $P^4$ , que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan entre alquilo, arilo, polioxialquilenos con o sin capuchón, alcarilo, aralquilenos y alquenilo;
- a es un número entero variable entre 0 y 50.000;
- b es un número entero variable entre 0 y 100;
- 45 - Y a+b es al menos 25.

En una realización

- $P^2$ ,  $P^3$  y  $P^4$  se seleccionan independientemente entre metilo y fenilo, más preferiblemente, metilo.
- $P^6$  es un grupo alquilo con 1-12, más preferiblemente, 2-5 átomos de carbono.
- $P^7$  es hidrógeno o un grupo alquilo con 1-4 átomos de carbono.
- 5 –  $P^8$  es un grupo alquilo con 2-10 átomos de carbono.
- $P^9$  es hidrógeno o un grupo alquilo con 1-5 átomos de carbono.
- X es un átomo de oxígeno.
- a+b varía de 100 a 300.

10 En una realización, el fluido está presente en un porcentaje de 0,01 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de revestimiento. Lo más preferiblemente, el fluido está presente en el intervalo de 2 a 7 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de revestimiento.

15 La composición de revestimiento, preferiblemente, tiene un contenido de sólidos, que se define como el porcentaje en peso de material no volátil presente en la composición de revestimiento, de al menos 35 % en peso, más preferiblemente, de al menos 50 % en peso, incluso más preferiblemente, de al menos 70 % en peso. El contenido de sólidos puede variar hasta el 80 % en peso, el 90 % en peso, el 95 % en peso y, preferiblemente, hasta el 100 % en peso.

El contenido de sólidos se puede determinar de acuerdo con el método D2697 de la norma ASTM.

La composición de revestimiento puede aplicarse mediante técnicas normales, tales como inmersión, cepillado, laminado o pulverización (sin aire y convencional).

20 Una vez que la composición de revestimiento se ha curado/reticulado, puede sumergirse de inmediato y ofrece una protección instantánea de desprendimiento de las incrustaciones. El revestimiento puede usarse tanto para para estructuras dinámicas como estáticas, por ejemplo, para cascos de barcos y botes, boyas, plataformas de perforación, aparejos usados en la producción de petróleo, unidades flotantes de producción, almacenamiento y descarga (FPSO, *floating production storage and offloading vessel*), unidades flotante de almacenamiento y  
25 regasificación (FSRU, *floating storage and regasification unit*), entradas y salidas de agua, tales como las que se usan para el agua refrigerante en una usina, redes de pesca o jaulas de pesca y cañerías que están sumergidas en el agua.

La composición de revestimiento puede aplicarse sobre cualquier sustrato que se emplee para estas estructuras, tales como metal, hormigón, madera o resina reforzada con fibra.

30 La composición de revestimiento es adecuada para inhibir el depósito de incrustaciones sobre la superficie de una estructura fabricada por el hombre en un medio acuático y/o para usar como un revestimiento intermedio en un sistema de revestimiento multicapa. Por tanto, otra realización de la invención consiste en una composición de revestimiento para desprender las incrustaciones o en una composición de revestimiento intermedio, en la que la composición de revestimiento se define en el presente documento.

35 Otra realización de la invención se refiere a un sustrato que ha de sumergirse en el agua y emerger de ella de manera alternada, por ejemplo, una estructura fabricada por el hombre, tal como el casco de un buque, que se ha recubierto según las composiciones de revestimiento, y al método que se describe en el presente documento.

Otra realización de la invención se refiere a un método para prevenir las incrustaciones en un sustrato, en un medio acuático, mediante lo siguiente:

40 a) proveer una composición de revestimiento que comprende polímero de organosiloxano curable o reticulado, un compuesto de organobismuto y un agente de acoplamiento de silano (conforme se describe en la presente de manera detallada),

b) aplicar al menos una capa de la composición de revestimiento a una capa revestimiento envejecida sobre un sustrato,

45 c) permitir que al menos una de las capas de composición de revestimiento se cure y/o se entrecruce para formar una o más capas de revestimiento curadas y/o reticuladas sobre el sustrato y

d) colocar el sustrato recubierto en un medio acuático,

en el que una capa envejecida de revestimiento es una capa de revestimiento aplicada hace más de 6 meses.

Evitar las incrustaciones sobre un sustrato en un medio acuático debe interpretarse como evitar que se depositen incrustaciones de biopelículas y/u organismos acuáticos en el medio acuático.

Tal como se demuestra en el presente documento a continuación, al menos una o más capas de revestimiento en el método antes detallado tienen una mejor adherencia si la o las capas de revestimiento se han formado sin el compuesto de organobismuto, o si el compuesto de organobismuto se ha sustituido con un compuesto de organoestaño u organotitanato.

Otra realización consiste en el uso de una composición de revestimiento según se define en este documento, como un revestimiento sobre un sustrato ya revestido con una capa envejecida de revestimiento para evitar el depósito de incrustaciones de biopelículas y/u organismos acuáticos en un medio acuático, en el que una capa envejecida de revestimiento es una capa de revestimiento aplicada más de 6 meses atrás.

Debe entenderse que cualquiera de los intervalos, valores o características aportados para cualquier componente individual o cualquier realización individual de la presente invención puede usarse de manera intercambiable con cualquiera de los intervalos, valores o características dados para cualquiera de los demás componentes o realizaciones de esta invención.

## Ejemplos

### Ejemplos A-F

Los ejemplos A-F de las composiciones de revestimiento se prepararon pesando con precisión cada componente (sobre una balanza con 2 decimales) y colocándolos en un recipiente metálico apropiado, que se cerró con una tapa hermética. Los revestimientos luego se mezclaron entre sí usando una espátula, 1 minuto antes de la aplicación al sustrato mediante un pincel. Los componentes se enumeran en la tabla 1, ejemplo B, están de acuerdo con la invención. Los demás ejemplos son ejemplos comparativos.

(El porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición de revestimiento mojada)

| Componente                                                      | Ejemplo     |             |             |             |             |             |
|-----------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                                                 | A*          | B           | C*          | D*          | E*          | F*          |
| Polidimetil-siloxano terminado con hidroxilo (40 poise a 25 °C) | 59,4        | 59,5        | 59,5        | 59,5        | 59,5        | 59,5        |
| Sílice ahumada amorfa hidrofóbica                               | 1,5         | 1,5         | 1,5         | 1,5         | 1,5         | 1,5         |
| Dióxido de titanio                                              | 6,5         | 6,5         | 6,5         | 6,5         | 6,5         | 6,5         |
| Óxido de hierro negro                                           | 1,4         | 1,4         | 1,4         | 1,4         | 1,4         | 1,4         |
| Xileno                                                          | 8,0         | 8,1         | 8,1         | 8,1         | 8,1         | 8,1         |
| <b>Total</b>                                                    | <b>76,8</b> | <b>76,8</b> | <b>76,8</b> | <b>76,8</b> | <b>76,8</b> | <b>76,8</b> |
| Tetraetilortosilicato                                           | 2,7         | 2,7         | 2,7         | 2,7         | 2,7         | 2,7         |
| Fenilmetil-polisiloxano                                         | 5,2         | 5,2         | 5,2         | 5,2         | 5,2         | 5,2         |
| Xileno                                                          | 10,4        | 10,5        | 10,5        | 10,5        | 10,5        | 10,5        |
| <b>Total</b>                                                    | <b>18,3</b> | <b>18,3</b> | <b>18,3</b> | <b>18,3</b> | <b>18,3</b> | <b>18,3</b> |
| 2,4-pentadiona                                                  | 4,4         | 0           | 4,2         | 0           | 0           | 0           |
| Dilaurato de dioctilestaño                                      | 0,5         | 0           | 0,5         | 0           | 0           | 0           |
| Xileno                                                          | 0           | 3,8         | 0           | 4,0         | 4,7         | 4,6         |
| N-2-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxisilano                     | 0           | 0,2         | 0,2         | 0           | 0,2         | 0,2         |
| (3+) neodecanoato de bismuto                                    | 0           | 0,9         | 0           | 0,9         | 0           | 0           |
| Tetra 2-etilhexil-titanato                                      | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0,1         |
| <b>Subtotal</b>                                                 | <b>4,9</b>  | <b>4,9</b>  | <b>4,9</b>  | <b>4,9</b>  | <b>4,9</b>  | <b>4,9</b>  |
| <b>Total</b>                                                    | <b>100</b>  | <b>100</b>  | <b>100</b>  | <b>100</b>  | <b>100</b>  | <b>100</b>  |

Tabla 1 (\*Ejemplo comparativo)

- 5 Una balsa situada en la marina de Hartlepool, Reino Unido, se había recubierto con un sistema de desprendimiento de incrustaciones (Intersleek 757, comercializado por International Paint Ltd.), hacía más de 5 años. Se seleccionaron varias secciones de sus áreas no inmersas permanentemente, representativas de las regiones de la línea de flotación de un buque. Estas áreas se lavaron con agua dulce y se dejaron secar. Las áreas seleccionadas luego se revistieron con un sistema de desprendimiento de incrustaciones A a F y se dejó que se secaran. Dos días después de la aplicación de los revestimientos A a F, la adherencia del nuevo revestimiento al sustrato existente fue evaluado mediante el ensayo de adherencia. Los resultados de la evaluación de acuerdo con el ensayo de adherencia se muestran en la tabla 2.

#### Ensayo de adherencia

- 10 El ensayo de adherencia se lleva a cabo en el revestimiento 48 horas después de la aplicación y del secado del revestimiento al sustrato. El ensayo se llevó a cabo cortando una X en el revestimiento con un cuchillo. La X luego se frotó con un paño para resaltar cualquier debilidad en la adherencia entre los dos revestimientos, y a la adherencia intercapas se le dio una puntuación de 0 a 5, usando el sistema de calificación que se muestra en la tabla 3.
- 15 Resultados del ensayo

| Recubrimiento | Compuesto de estaño: Dilaurato de dioctilestaño | Compuesto de organobismuto: Neodecanoato de bismuto | Agente de acoplamiento de silano: N-2-aminoetil-3-aminopropiltri-metoxi-silano | Compuesto de titanato: Tetra 2-etilhexil- titanato | Resultado de la adherencia |
|---------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------|
| A             | Sí                                              | No                                                  | No                                                                             | No                                                 | 0                          |
| B             | No                                              | Sí                                                  | Sí                                                                             | No                                                 | 5                          |
| C             | Sí                                              | No                                                  | Sí                                                                             | No                                                 | 2                          |
| D             | No                                              | Sí                                                  | No                                                                             | No                                                 | 0                          |
| E             | No                                              | No                                                  | Sí                                                                             | No                                                 | 2                          |
| F             | No                                              | No                                                  | Sí                                                                             | Sí                                                 | 2                          |

Tabla 2

| Puntuación de adherencia | Descripción de adherencia                                                        |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 5                        | Adherencia perfecta: imposible determinar una interface entre los revestimientos |
| 4                        | Buena adherencia: es posible determinar una interface con cierto esfuerzo        |
| 3                        | Adherencia regular: se puede determinar una interface al frotar                  |
| 2                        | Mala adherencia                                                                  |
| 1                        | Muy mala adherencia                                                              |
| 0                        | No hay adherencia                                                                |

Tabla 3

- 20 Los resultados demuestran que el revestimiento que comprende un compuesto de organobismuto en combinación con un agente de acoplamiento de silano (ejemplo B) tiene un rendimiento de adherencia superior, en comparación con los revestimientos que no contienen estos componentes o que contienen solo uno de ellos, en combinación con un titanato o catalizador de estaño adicional/alternativo.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para revestir una capa envejecida de revestimiento que está sobre un sustrato, mediante lo siguiente:
  - a) proporcionar una composición de revestimiento que comprende polímero de organosiloxano curable o reticulado, un compuesto de organobismuto y un agente de acoplamiento de silano,
  - 5 b) aplicar una capa de la composición de revestimiento a una capa envejecida de revestimiento en un sustrato y
  - c) permitir que la composición de revestimiento se cure y/o entrecruce para formar una capa de revestimiento curada y/o reticulada,en el que una capa envejecida de revestimiento es una capa de revestimiento aplicada más de 6 meses atrás.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, en el que la capa envejecida de revestimiento comprende un polímero de organosiloxano curado o reticulado.
3. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que la capa de revestimiento curada formada en la etapa c) es un revestimiento para desprender las incrustaciones, capaz de inhibir las incrustaciones en un medio acuático.
- 15 4. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que la capa envejecida de revestimiento es una capa envejecida de revestimiento para desprender las incrustaciones, situada en una región de una estructura fabricada por el hombre, la cual debe sumergirse en el agua y emerger de ella en forma alternada, por ejemplo, en el casco de un buque.
5. El método según cualquier reivindicación precedente en el que la capa de revestimiento curada formada en la etapa c) se vuelve a aplicar con una o más capas de la composición de revestimiento.
- 20 6. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que agente de acoplamiento de silano es un silano amino- o epoxi-funcional.
7. El método según la reivindicación 6, en el que el agente de acoplamiento de silano es un silano amino-funcional, que comprende grupos alcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>.
- 25 8. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que el agente de acoplamiento de silano es un aminosilano, tal como N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano.
9. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que el compuesto de organobismuto es un carboxilato de bismuto, por ejemplo, neodecanoato de bismuto.
10. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que la composición de revestimiento comprende 0,2-2,0 % en peso del compuesto de organobismuto y 0,1-1,0 % en peso del agente de acoplamiento de silano, donde el peso se calcula sobre la base del peso total de la composición de revestimiento.
- 30 11. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que el polímero curable de organosiloxano comprende una unidad de repetición de la estructura general —[SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-O]—, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan de manera independiente entre hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo y un grupo vinilo.
12. El método según la reivindicación 11, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan de manera independiente entre metilo y fenilo, preferiblemente, donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son metilo.
- 35 13. Un sustrato que debe sumergirse en el agua y emerger de ella de manera alternada, por ejemplo, el casco de un buque, que se ha recubierto según el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Un método para prevenir las incrustaciones sobre un sustrato en un medio acuático, mediante lo siguiente:
  - a) proporcionar una composición de revestimiento que comprende polímero de organosiloxano curable o reticulado, un compuesto de organobismuto y un agente de acoplamiento de silano,
  - 40 b) aplicar al menos una capa de la composición de revestimiento a una capa envejecida de revestimiento en un sustrato,
  - c) permitir que al menos una de las capas de la composición de revestimiento se cure y/o entrecruce, para formar una o más capas de revestimiento curada y/o reticuladas sobre el sustrato y
  - 45 d) colocar el sustrato recubierto en un medio acuático.en el que una capa envejecida de revestimiento es una capa de revestimiento aplicada más de 6 atrás.

15. El uso de una composición de revestimiento tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, 3, o 6 a 12, como un revestimiento sobre un sustrato ya revestido con una capa envejecida de revestimiento, para impedir el depósito de incrustaciones de biopelículas y/u organismos acuáticos en un medio acuático, donde una capa envejecida de revestimiento es una capa de revestimiento aplicada más de 6 meses atrás.