

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 138**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2016 PCT/EP2016/051541**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16120255**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2016 E 16701629 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3250646**

54 Título: **Composición de revestimiento de supresión de la suciedad autoadhesiva**

30 Prioridad:

**26.01.2015 EP 15152553**

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

**16.12.2019**

73 Titular/es:

**AVERY DENNISON CORPORATION (50.0%)  
207 Goode Avenue  
Glendale, CA 91203, US y  
PPG COATINGS EUROPE B.V. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MICHEL, GAUTIER;  
SIRAUX, GUY;  
PEROTTI, DANIELE;  
VAN DER KOLK, KEES y  
COURTIN, JACQUES**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 735 138 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**

Composición de revestimiento de supresión de la suciedad autoadhesiva

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento de supresión de la suciedad autoadhesiva, en particular, una composición de revestimiento de supresión de la suciedad para ser usada en estructuras sumergidas como el casco de un barco, que pueden resultar ensuciadas por organismos acuáticos. La composición supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas está destinada a reducir la adhesión de organismos acuáticos, en particular para prevenir la fijación de estructuras sumergidas como cascos de barcos, instalaciones portuarias, instalaciones marítimas o de campos petrolíferos, boyas, etc. Esta composición supresora de la suciedad autoadhesiva evita la contaminación de silicona de la pulverización de pintura de silicona durante la aplicación. La presente invención se refiere también a su método de preparación, así como a un método para la preparación de estructuras revestidas usando la composición de la invención, y a las estructuras así revestidas.

**Antecedentes**

15 La presencia de suciedad en estructuras sumergidas puede conducir a una reducción en su rendimiento, como un deterioro de las estructuras estáticas y la instalación sumergida o velocidad reducida y consumo de combustible aumentado en barcos. La suciedad en las estructuras sumergidas o bajo el agua, como un barco en contacto con agua, puede ser debida a percebes, mejillones, animales de musgo, algas verdes, etc. El ensuciamiento en estructuras sumergidas o bajo el agua se conoce también que conduce a una capacidad de maniobra reducida o a una reducción de la conductividad térmica y se conoce que necesita una operación de limpieza que dura mucho tiempo y da lugar a pérdidas económicas. Por lo tanto, se han usado sistemas anti-suciedad para combatir los efectos perjudiciales de este ensuciamiento. Aparte de esto, pueden ser usados sistemas anti-suciedad para prevenir los efectos perjudiciales de este ensuciamiento.

25 Los revestimientos anti-ensuciamiento convencionales están compuestos principalmente por uno o más biocidas incorporados en una matriz de pintura. Estos biocidas son tóxicos para la vida acuático y para la salud humana. Uno de estos grupos son los revestimientos marinos, los revestimientos anti-suciedad auto-limpiables altamente satisfactorias basados en polímeros de organo-estaño (TBT), han sido recientemente prohibidos por la legislación. Consecuentemente, los químicos de revestimientos marinos están intentando actualmente mejorar copolímeros auto-limpiables alternativos exentos de estaño, como acrilatos de sililo o cobre, para que iguales la eficacia de los polímeros TBT.

30 Más legislaciones para frenar los efectos medioambientales perjudiciales provocados por loa anti-ensuciadores biocidas han conducido también al desarrollo de sistemas de revestimientos alternativos. Una propiedad común de todos los organismos ensuciadores es la capacidad de adhesión al sustrato y una alternativa al uso de biocidas es usar fenómenos superficiales físicos para alterar el procedimiento de adhesión. Los materiales de baja energía libre superficial basados en elastómeros de silicona proporcionan una solución posible y son crecientemente usados en la actualidad como revestimientos resistentes a la suciedad. En particular, los sistemas de revestimientos alternativos aceptables para el medio ambiente y exentos de biocidas, que pueden ser denominados sistemas de "supresión de la suciedad", se obtienen usando componentes basados en silicona. Estos sistemas de supresión de la suciedad son eficaces debido a las propiedades físicas de las superficies. Una baja energía superficial y un módulo de elasticidad bajo de la superficie no son apropiados para que los organismos acuáticos se adhieran firmemente a la superficie, lo cual, por tanto, reduce el ensuciamiento.

45 Los revestimientos de baja energía libre superficial son revestimientos no contaminantes potencialmente no tóxicos que resisten a la adhesión de los organismos de la suciedad y son fáciles de limpiar. En teoría, esas superficies no humectantes evitan la unión de la suciedad o la limitan, de forma que puede ser retirada por fuerzas débiles como as debidas al movimiento a través del agua o la limpieza suave. No hay agotamiento de ninguna sustancia activa, como ocurriría con sistemas anti-suciedad biocidas convencionales, dando lugar a una vida potencialmente más larga y a ninguna liberación de materiales tóxicos al medio ambiente. Además, los anti-ensuciadores tóxicos a menudo son específicos para ciertos tipos de suciedad, mientras que los revestimientos de baja energía superficial libre proporcionan una protección universal contra cualquier tipo de unión.

En la práctica, el sistema de revestimiento de baja energía libre superficial emplea una capa elastómera termoplástica reticulada dura (denominada en la presente memoria descriptiva "capa de enlace") para unir una capa superior de silicona despendedora de la suciedad (denominada en la presente memoria descriptiva "capa superior FR") o "capa superior supresora de la suciedad") a la capa anticorrosiva subyacente. Las propiedades mecánicas son conferidas por esta capa de enlace, mientras que la capa superior FR proporciona las características de supresión de la suciedad. Las composiciones de revestimiento superior de supresión de la suciedad incluyen normalmente polímeros de silicona funcionalizados, materiales de cargas, reticuladores, líquidos de exudación, aditivos apropiados y catalizadores. Algunos ejemplos de patentes que describen adicionalmente esta tecnología incluyen los documentos US 4.025.693 (International Paint), EP 0521983 (Courtaulds), US 6.013.754 (Courtaulds) y WO 05/108499 (Hempel). Hay muchos revestimientos para suciedad o supresores de la suciedad comerciales que incluyen, por ejemplo, el sistema SIGMAGLIDE® comercializado por la entidad PPG.

Sin embargo, la aplicación de estos revestimientos supresores de la suciedad es muy cara, requiere tiempo y es contaminante para el medio ambiente. Aparte de esto, la suciedad conduce a grandes pérdidas económicas al necesitar operaciones de limpieza extensivas.

De hecho, los revestimientos supresores de la suciedad, en particular su capa de enlace y su capa superior FR, requieren generalmente ser aplicadas en etapas sucesivas, capa a capa, usando un pulverizador exento de aire, generalmente con períodos de secado prologados entre ellas. Además, grandes cantidades del revestimiento supresor de la suciedad son pulverizados por encima en el aire debido al viento y por tanto se pierden, aumentando así adicionalmente los costes de aplicación y conduciendo a la contaminación del medio ambiente.

Además, la aplicación de pulverizaciones exentas de aire de revestimientos supresores de la suciedad requiere proteger todas las superficies que no van a ser revestidas, con el fin de evitar la contaminación de silicona. De hecho, las propiedades de la silicona, que dan lugar a bajas energías superficiales, dan lugar también a bajos parámetros de solubilidad y, por tanto, a una incompatibilidad con otros polímeros. Por lo tanto, se debe tener mucho cuidado para reducir la posibilidad de una contaminación cruzada de silicona con otros revestimientos superficiales durante la aplicación. Por lo tanto, los revestimientos supresores de la suciedad están siendo aplicados en embarcaderos de suministro previo, que están generalmente sitiados en un lugar diferente, aumentando así adicionalmente los costes de aplicación.

Inesperadamente, se ha encontrado ahora que los revestimientos supresores de la suciedad, que incluyen la capa superior FR y la capa de enlace, pueden ser afianzados aplicándolos sobre un producto autoadhesivo usando un material sintético. En un caso, los revestimientos supresores de la suciedad, que incluyen la capa FR y la capa de enlace, pueden ser afianzados a una capa adhesiva cuando se hace uso de un elastómero termoplástico polar seleccionado entre un poliuretano o una poliolefina injertados con grupos polares. Dicho de otro modo, en lugar de pulverizar los revestimientos supresores de la suciedad, incluida la capa FR y la capa de enlace, estas capas pueden ser aplicadas sobre un producto autoadhesivo usando un material sintético. Ventajosamente, esta composición de revestimiento supresora de la suciedad autoadhesiva y multicapas puede ser directamente aplicada sobre una superficie del sustrato, en particular sobre el casco de una embarcación, en una única etapa, simplemente encolando la composición autoadhesiva sobre la superficie que va a ser revestida y evitando así los inconvenientes de las composiciones supresoras de la suciedad de la técnica anterior, que requieren una aplicación mediante pulverización.

#### 40 **Compendio de la invención**

La materia objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-11 anejas. En un primer aspecto, la invención proporciona una composición de revestimiento supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas que comprende las siguientes capas:

- (i) un recubrimiento subyacente retirable opcional;
- 45 (ii) una capa adhesiva aplicada por encima y en el recubrimiento subyacente opcional cuando este último esté presente;
- (iii) una capa de material sintético aplicada por encima y en la capa adhesiva (ii);

(iv) opcionalmente, una capa de enlace de silicona intermedia aplicada por encima y en la capa de material sintético (iii);

(iv) opcionalmente, una capa intermedia de silicona aplicada por encima y en la capa de material sintético (iii) ;

5 (v) una capa superior supresora de la sociedad de silicona aplicada por encima y en la capa de material sintético (iii) o, cuando esté presente, por encima y en la capa de enlace de silicona intermedia (iv) y, opcionalmente,

(vi) una película polímera retirable aplicada por encima y en la capa superior supresora de la sociedad (v).

10 La composición de revestimiento supresora de la sociedad autoadhesiva multicapas puede ser directamente aplicada sobre una superficie de un sustrato, como sobre el casco de una embarcación, en una única etapa, simplemente encolando la composición autoadhesiva sobre la superficie que va a ser revestida, evitando así los inconvenientes de las composiciones supresoras de la sociedad de la técnica anterior que requieren una aplicación por pulverización.

En un segundo aspecto, la invención proporciona una composición de revestimiento supresora de la sociedad autoadhesiva y multicapas que comprende las siguientes capas:

(i) Un recubrimiento subyacente retirable opcional;

15 (ii) una capa adhesiva aplicada por encima y en el recubrimiento subyacente opcional cuando este último esté presente;

(iii) Una capa que comprende un polímero termoplástico polar aplicada por encima y en la capa adhesiva (ii), siendo seleccionado el polímero termoplástico polar entre un poliuretano termoplástico o una poliolefina injertada con grupos polares,

20 (iv) Una capa de enlace de silicona intermedia aplicada por encima y en la capa que comprende un polímero termoplástico polar (iii),

(v) Una capa superior supresora de la sociedad de silicona aplicada para y por encima de la capa de enlace de silicona intermedia (iv) y, opcionalmente

(vi) Una película polímera retirable.

## 25 **Descripción de las figuras**

La Fig. 1 es una vista secciona esquemática de una realización de una composición supresora de la sociedad autoadhesiva para prevenir y reducir la adhesión de organismos acuáticos.

La Fig. 2 es una vista seccional esquemática de una realización de una capa (iii) que tiene grupos funcionales en sus dos superficies para aumentar la energía superficial.

30 La Fig. 3 es una vista seccional esquemática de una parte de una realización de una composición supresora de la sociedad autoadhesiva que es aplicada sobre una estructura sumergida.

La Fig. 4 es una vista seccional esquemática de una parte de una realización de una composición supresora de la sociedad autoadhesiva que es enrollada después del revestimiento de una capa de enlace (iv), haciendo posible el contacto entre un recubrimiento retirable (i) y una capa de enlace (iv).

## 35 **Descripción detallada de la invención**

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión “aplicada por encima y en” significa que las capas están conjuntamente unidas, es decir, están directamente en contacto una con otra.

En un primer aspecto, la invención proporciona una composición de revestimiento supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas que comprende las siguientes capas:

(i) un recubrimiento subyacente retirable opcional;

5 (ii) una capa adhesiva aplicada por encima y en el recubrimiento subyacente opcional cuando este último esté presente;

(iii) una capa de material sintético por encima y en la capa adhesiva (ii);

(iv) opcionalmente, una capa intermedia de silicona aplicada por encima y en la capa de material sintético (iii) o, cuando esté presente, sobre y para la capa de enlace intermedia de silicona (iv) y, opcionalmente

(v) una película polímera retirable aplica por encima y en la capa superior supresora de la suciedad (v).

10 La composición de revestimiento supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas puede ser directamente aplicada sobre una superficie de un sustrato, como sobre el casco de una embarcación, en una única etapa, simplemente encolando la composición autoadhesiva sobre la superficie que va a ser revestida, evitando así los inconvenientes de las composiciones supresoras de la suciedad de la técnica anterior que requieren una aplicación por pulverización. La composición autoadhesiva según la presente invención no debe ser considerada como obvia  
15 por un experto en la técnica, ya que este experto intentaría más bien optimizar las técnicas de pulverización conocidas para mejorar la aplicación de un producto supresor de la suciedad.

Una composición supresora de la suciedad para prevenir y reducir la adhesión de organismos acuáticos según una realización preferida de la presente invención está compuesta como se ilustra en la Fig. 1. Una "composición supresora de la suciedad autoadhesiva aplicada" se usa en la presente memoria descriptiva para indicar la  
20 composición supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas aplicada sobre una estructura, como una estructura sumergida. Una "composición supresora de la suciedad autoadhesiva aplicada" comprende por tanto una estructura en capas como se muestra esquemáticamente en la Fig. 3: la composición aplicada comprende capas (ii) a (v), ya que el recubrimiento retirable (i) va a ser retirado antes de la aplicación de la composición sobre una superficie del sustrato y la película polímera retirable (vi) va a ser retirada una vez que la composición ha sido aplicada sobre una  
25 superficie que va a ser revestida.

En algunas realizaciones, el grosor de la composición para el ensuciamiento autoadhesiva de la presente invención depende del grosor de cada capa en la composición, con la condición de que las propiedades reivindicadas en la presente invención no se vean afectadas. En realizaciones preferidas, el grosor de la composición supresora de la suciedad autoadhesiva es de 50  $\mu\text{m}$  a 5000  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 100  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$  e incluso más  
30 preferentemente de 200  $\mu\text{m}$  a 700  $\mu\text{m}$ .

En realizaciones preferidas, la fuerza de adhesión de organismos acuáticos sobre la composición supresora de la suciedad autoadhesiva aplicada de la presente invención es de 0,1 N/mm<sup>2</sup> o menos, más preferentemente 0,01 N/mm<sup>2</sup> o menos, todavía más preferentemente 0,002 N/mm<sup>2</sup> o menos. Cuanto menor es la resistencia de la adhesión entre la capa superior supresora de la suciedad y el organismo acuático, más eficaz es la composición en términos de propiedades supresoras de la suciedad. La baja fuerza de adhesión puede ser también beneficiosa para disminuir las propiedades de resistencia.

La fuerza de adhesión de un organismo acuático sobre una composición supresora de la suciedad autoadhesiva aplicada puede ser medida con un dinamómetro como un dispositivo ADEMVA DM10. El método puede ser como sigue: aplicar una presión sobre el organismo acuático para desprenderlo de la capa superior supresora de la suciedad de una composición supresora de la suciedad autoadhesiva aplicada.  
40

En realizaciones preferidas, la composición supresora de la suciedad autoadhesiva tiene una tasa de absorción de impactos de 10% o más. Cuando el valor está en este intervalo, la composición tiene una unión eficaz para reducir y prevenir el ensuciamiento.

En realizaciones preferidas, la composición supresora de la suciedad autoadhesiva es suficientemente flexible para permitir una buena conformación a todas las formas irregulares dela estructura sumergida que va a cubrir. La  
45

flexibilidad puede ser medida ensayando la resistencia a la tracción de la composición a un alargamiento de 10%, según el método ISO 527-3/2/300. La resistencia a la tracción a un alargamiento de 10% a 23°C es preferentemente 10 N/15 mm o menos, más preferentemente 80 N/15 mm o menos y todavía más preferentemente 60 N/15 mm o menos. Cuando la resistencia a la tracción a un alargamiento de 10% está dentro de uno de estos intervalos, la composición puede ser aplicada satisfactoriamente sobre las formas de la estructura sumergida. Una resistencia a la tracción elevada a un alargamiento de 10%, que esté fuera de los intervalos anteriores, de la composición supresora de la suciedad autoadhesiva, puede provocar algún levantamiento de la estructura sumergida irregular y, por lo tanto, no es deseada.

El alargamiento a la rotura de la composición supresora de la suciedad autoadhesiva depende del alargamiento de cada capa ilustrado en la Fig. 3. El alargamiento a la rotura a 23°C es preferentemente de 15% o más, más preferentemente de 50% o más. Cuando el alargamiento a la rotura está en el intervalo, la composición puede ser aplicada satisfactoriamente a las formas de la estructura sumergida y proporcionar una buena capacidad de retratamiento durante el tiempo de aplicación. Si el alargamiento a la rotura es menor que un 15% del alargamiento, la eficacia de funcionamiento se podría reducir debido al bajo alargamiento y la rotura de la composición autoadhesiva.

La resistencia a la tracción en la rotura de la composición supresora de la suciedad autoadhesiva depende del alargamiento de cada una de las capas ilustrada en la Fig. 3. En realizaciones preferidas, la resistencia a la tracción en la rotura a 23°C es de 10 N/15 mm o más y, más preferentemente, 20 N/15 mm o más. Cuanto mayor sea la resistencia a la tracción en la rotura en el intervalo, más composición podrá ser aplicada satisfactoriamente a las formas de la estructura sumergida y proporcionar una buena capacidad de retratamiento durante el tiempo de aplicación. Si la resistencia a la tracción en la rotura es menor que 10 N/15 mm, la eficacia de tratamiento se podría reducir debido a la rápida rotura de la composición, y esto por tanto no es deseado.

En realizaciones preferidas, la resistencia al desprendimiento de 180° de la adhesión de la composición supresora de la suciedad autoadhesiva a una velocidad de 300 mm/min entre la capa adhesiva (ii) y la estructura sumergida, medida según el método de ensayo de Finat FTM 1 a 23°C, es de 10 N/25 mm o más, más preferentemente 25 N/25 mm o más y, todavía más preferentemente, 40 N/25 mm o más. Cuanto mayor es la resistencia al desprendimiento, menor es el riesgo de auto-levantamientos en la superficie sumergida.

En lo que sigue se cubrirán realizaciones adicionales del primer aspecto de la presente invención describiendo las capas individuales de dicha composición de revestimiento supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas.

### 30 Capa (i)

La composición según el primer aspecto de la invención puede comprender opcionalmente un recubrimiento retirable (i) aplicada sobre la capa adhesiva (ii), que es retirada antes de la aplicación de la composición sobre una superficie del sustrato. En una realización preferida, el recubrimiento retirable (i) está presente. En realizaciones preferidas, el recubrimiento retirable (i) es un papel siliconizado o capa sintética siliconizada. En las realizaciones en las que la capa de película polímera retirable (vi) no está comprendida en la composición supresora de la suciedad autoadhesiva según la invención, como en las realizaciones mostradas en la Fig. 3 y la Fig. 4, el recubrimiento retirable (i) puede ejercer dos roles funcionales: 1) el rol de un recubrimiento para la capa adhesiva (ii) y 2) cuando la composición autoadhesiva multicapas está enrollada como un rodillo, el rol de un material protector para la capa de enlace de silicona (iv) o la capa superior supresora de la suciedad de silicona (v).

En realizaciones preferidas, este recubrimiento retirable (i) es preferentemente un papel de soporte revestido con arcilla que está revestido con un sistema siliconizado de tipo adición. El papel revestido de arcilla contiene una tasa de humedad preferentemente de 3% y más, más preferentemente de 6% a 10% en peso de agua. La humedad, mantenida en el papel, participa en la hidrólisis del ion acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , que es un producto formado ruante el curado de la capa de enlace (iv). El ion acetato tiene que ser destruido durante el procedimiento; participando la humedad contenida en el recubrimiento en esta hidrólisis del ion acetato. La propiedad del recubrimiento retirable revestido con arcilla es importante ya que es bien conocido que la cinética y la post-curación del último depósito que comprende la capa superior supresora de la suciedad (v) se ven afectadas por la presencia del ion acetato. Actualmente se ha observado que el recubrimiento de papel humidificado reduce la cantidad de ácido acético residual en la capa de enlace (iv) y, por tanto, hace posible ventajosamente restaurar una buena cinética de curado de la capa superior supresora de la suciedad (v). De hecho, en realizaciones, preferidas, durante el curado de la

5 capa de enlace (iv), la composición que comprende las capas (i), (ii), (iii) y (iv) en enrollada como un rodillo con lo que la capa (iv) entra en contacto con la capa (i), que puede reducir la cantidad de acetato. Cuando el rodillo se desenrolla, la capa superior supresora de la suciedad (v) puede ser aplicada como revestimiento sobre la capa de enlace (iv) que tiene una cantidad reducida de ácido acético. Cuando se usa papel sintético siliconizado o de polietileno como recubrimiento retirable, el ion acetato no es hidrolizado cuando la composición ilustrada en la Fig. 4 es enrollada como un rodillo, lo que ralentizará el curado de la capa superior supresora de la suciedad (v) en profundidad en el rodillo. En realizaciones preferidas, el peso del recubrimiento retirable (i) es de 15 g/m<sup>2</sup> o más, más preferentemente 25 g/m<sup>2</sup> o más e incluso más preferentemente de 40 a 165 g/m<sup>2</sup>. Cuando el peso está dentro de este intervalo, la capacidad para la retirada del recubrimiento retirable de la capa adhesiva es satisfactoria y hace posible una buena eficacia de funcionamiento. Cuando el peso es inferior a 15 g/m<sup>2</sup>, resulta difícil retirarla, debido al desgarramiento del recubrimiento retirable, lo que puede dar lugar a que algunas partes del recubrimiento permanezcan sobre la capa adhesiva (ii).

15 En realizaciones preferidas, la resistencia de adhesión del recubrimiento retirable entre el recubrimiento retirable y la capa adhesiva es de 150 g/25 mm o menos, más preferentemente de 80 g/25 mm o menos e incluso más preferentemente de 60 g/25 mm o menos. Cuando la resistencia de adhesión está dentro del intervalo, la capacidad para la retirada del recubrimiento retirable de la capa adhesiva es satisfactoria y hace posible una buena eficacia de funcionamiento. Cuando la resistencia de adhesión es mayor que 250 g/25 mm, resulta difícil retirarlo debido al desgarramiento de recubrimiento retirable, que puede ocasionar que en algunas partes del recubrimiento permanezca sobre la capa adhesiva (ii).

20 Capa (ii)

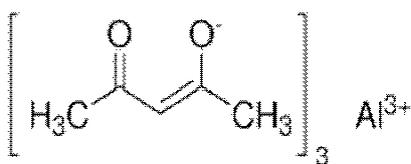
La composición según el primer aspecto de la invención incluye adicionalmente una capa adhesiva (ii) que es capaz de afianzar la composición supresora de la suciedad a un lugar deseado. Los adhesivos convencionales incluyen en particular adhesivos sensibles a la presión (PSA).

25 Los adhesivos sensibles a la presión (PSA) pueden ser cualquier adhesivo sensible a la presión que tenga al menos las siguientes características (a) ser capaz de crear una adhesión duradera para el material que va a ser revestido, como el material del casco del barco, y la capa de material sintético (iii) de la presente invención durante al menos cinco años; (b) ser resistente a las condiciones marinas.

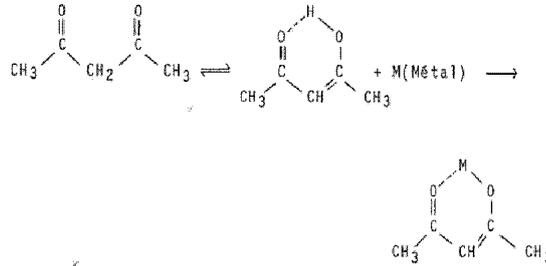
30 En una realización preferida, un PSA para la capa adhesiva (ii) se define para que asegure las propiedades óptimas para la presente invención. El material usado para esta aplicación podría ser, por ejemplo, resina de PSA acrílica, resina de PSA epoxídica, resina de pesa basada en grupos amino, PSA basada en grupos vinílicos, resina de PSA basada en silicona, etc. En realizaciones preferidas, el PSA es un adhesivo acrílico basado en disolventes, más preferentemente, un adhesivo acrílico basado en disolvente resistente al agua y que permita una aplicación a temperaturas bajas de -10°C a 60°C y, más preferentemente, de 3°C a 30°C. Estas características deberían permitir una aplicación durante todo el año.

35 Los PSA de polímeros de ácido acrílico, que comprenden en particular un polímero acrílico y un agente reticulante, son particularmente estables. Ejemplos de estos polímeros acrílicos son polímeros formados a partir de ácido acrílico monómero y/o un éster acrílico. Un agente reticulante comienza la polimerización formando radicales libres que atacan los enlaces dobles en dicho ácido acrílico monómero y/o compuestos de ácido acrílico. La polimerización es detenida mediante un inhibidor o mediante una recombinación de radicales. Un agente reticulante adecuado incluye un reticulador de isocianato. En otras realizaciones, el agente reticulante incluye un agente de curado orgánico metálico, un agente de curado de isocianato u otros.

40 Ejemplo de agente de curado metálico:



Ejemplos del procedimiento de reticulación del adhesivo usado en el supresor de la suciedad sensible la presión.



La superficie exterior de la capa adhesiva (ii) puede ser cubierta con un recubrimiento retirable (i) que es liberado antes de la aplicación.

- 5 En realizaciones preferidas, la capa (ii) tendrá generalmente un grosor entre 5  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$  y, más preferentemente, entre 60  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ , dependiendo del tipo de adhesivo usado y de la aplicación prevista.

Capa (iii)

- 10 La composición según el primer aspecto de la presente invención incluye adicionalmente una capa (iii) de material sintético o capa de material sintético (iii) que permite aplicar una capa de enlace (iv) opcional en un lado y la capa adhesiva (ii) en el otro lado. El material sintético tiene preferentemente unas excelentes propiedades de impermeabilidad, resistencia al agua, flexibilidad y alargamiento. En realizaciones preferidas, el material polímero para la capa de material sintético incluye una resina de poliuretano, una resina acrílica de poliuretano, una resina de cloruro de vinilo, una resina basada en caucho, una resina de poliéster, una resina de silicona, una resina elastómera, una resina de flúor, una resina de poliamida y/o una resina de poliolefina, como polipropileno y polietileno. Estos materiales para la capa de material sintético (iii) pueden estar presentes en una subcapa o pueden estar presentes en dos subcapas o más. La naturaleza y componentes de cada una de dichas subcapas puede aportar un anclaje adicional y propiedades de barrera a la capa de material sintético (iii).

- 20 Cuando la capa de material sintético (iii) contiene un elastómero, el elastómero es preferentemente un elastómero basado en olefina. En realizaciones referidas, el elastómero basado en olefina es un elastómero basado en polipropileno. En realizaciones preferidas, dicho elastómero basado en polipropileno se selecciona entre el grupo que comprende polipropileno no orientado, polipropileno biorientado y polipropileno por soplado, o cualquier combinación de los mismos. Es bien conocido que los elastómeros poseen la propiedad mecánica de experimentar deformación elástica bajo tensión de forma que el material retorna a su tamaño previo sin deformación permanente. El uso de un elastómero basado en olefinas, por tanto, puede proporcionar una composición supresora de la suciedad autoadhesiva que puede ser aplicada sobre una superficie lisa y curvada con buena capacidad de tratamiento y sin formación de rugosidades. Dicho elastómero basado en polipropileno permite adicionalmente un buen anclaje sobre la capa (ii), la capa opcional (ivf) y, cuando la capa opcional (iv) no está presente, sobre la capa (v). Mediante buen anclaje de las capas se quiere indicar que las capas (ii) y (iii), las capas (iii) y (vi) y, cuando la capa opcional (iv) no está presente, las capas (iii) y (v) no se escinden durante el período y bajo las condiciones de uso del producto previstas.

- 35 En realizaciones preferidas, para mejorar adicionalmente el anclaje de dicha capa de material sintético (iii), la capa de material sintético (iii) es tratada en uno o los dos de sus lados. En realizaciones preferidas, dicha capa de material sintético (iii) es tratada en una o las dos de sus caras, preferentemente en las dos de sus caras, usando un tratamiento de corona o un tratamiento de plasma, dando lugar a grupos funcionales epoxídicos, grupos funcionales acrílicos, grupos funcionales carboxílicos, grupos funcionales amino, grupo funcionales uretano y/o grupos funcionales silicona sobre la superficie de la capa de material sintético (iii). En otras realizaciones preferidas, dicha capa de material sintético (iii) es tratada en uno o los dos de sus lados, preferentemente en los dos de sus lados, usando un tratamiento con imprimador. En realizaciones preferidas, la capa de material sintético (iii) comprende un elastómero basado en polipropileno y es tratada en uno o los dos de sus lados, preferentemente en los dos de sus lados, de dicha capa (iii). Una vista seccional esquemática de una realización en la que se proporciona una capa de material sintético (iii) con grupos funcionales en los dos de sus lados o superficies, con el fin de aumentar la energía superficial, como se muestra en la Fig. 2.

Si la capa de material sintético (iii) es porosa para cualquier componente que se pudiera desplazar y modificar las propiedades originales de la composición, podría ser necesario ajustar el grosor de la capa de material sintético (iii) y/o añadir una capa de barrera en la capa de material sintético (iii) o su superficie. El grosor del material sintético depende de la naturaleza de la capa de material sintético (iii) con la condición de que las propiedades de la presente invención no se deterioren. En realizaciones preferidas, el grosor de la capa de material sintético (iii) es de 10 µm a 3000 µm, más preferentemente de 30 µm a 1000 µm e incluso más preferentemente de 50 µm a 300 µm. Cuando el grosor es demasiado bajo, el desplazamiento de cualquier componente procedente de la capa opcional (IV) o la capa (v), o una molécula de agua, puede ir a través de la capa de material sintético (iii) y modificar las propiedades originales de la composición.

#### 10 Capa (iv)

La composición según el primer aspecto de la presente invención incluye adicionalmente una capa de enlace (iv) opcional que puede ser usada como un enlace entre la capa de material sintético (iii) y la capa superior supresora de la suciedad (v). En realizaciones preferidas, la capa de enlace (iv) es un sistema de silicona de un componente, un sistema de silicona de dos componentes o un sistema de silicona de tres componentes. Los dos últimos sistemas son curables mediante un sistema de curado de tipo adición o de tipo condensación. La composición de la capa de enlace es preferentemente un polisiloxano de dos componentes o una silano-silicona curable mediante un sistema de policondensación, lo que significa que el polisiloxano o silano contiene grupos reactivos que hacen posible el curado. En realizaciones preferidas, la capa de enlace es un silano organo-funcional que tiene la estructura química siguiente:



en la que  $n = 0, 1, 2$ .

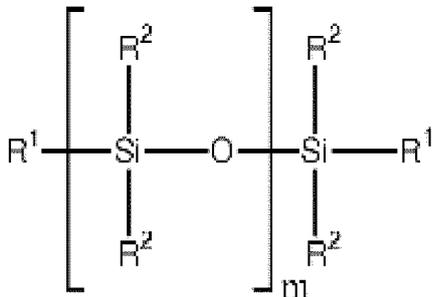
Los grupos OR son grupo hidrolizables como, preferentemente, grupos metoxi, etoxi o acetoxi y, más preferentemente, grupos acetoxi. El grupo X es preferentemente un grupo organo-funcional como los grupos epoxi, amino, metacriloxi o sulfuro, más preferentemente grupos organo-funcionales con la adición de un ácido o un ácido orgánico. El ácido puede ser preferentemente un ácido carboxílico, particularmente ácido acético. La adición de un ácido aumenta grandemente la adhesión de un elastómero de silicona como capa superior supresora de la suciedad (v).

En realizaciones preferidas, el grosor de la capa de enlace es preferentemente de 10 µm a 120 µm, más preferentemente de 10 µm a 80 µm y, todavía más preferentemente, de 30 µm a 60 µm. Cuando el valor está en el intervalo, la capa de enlace (iv) se seca después de una etapa de calentamiento durante un procedimiento para la fabricación de la composición, por ejemplo, cuando sal de una estufa durante este procedimiento de fabricación, y tiene un buen anclaje sobre la capa de material sintético (iii). Hace posible también tener un anclaje satisfactorio de la capa superior supresora de la suciedad (v) que está aplicada sobre la capa de enlace. Cuando el grosor es mayor que 120 µm, la capa de enlace (iv) no está seca después de una etapa de calentamiento y la consecuencia es que se adhiere al recubrimiento retirable (i) cuando la composición ilustrada en la Fig. es enrollada y entonces, la siguiente etapa, que es el revestimiento de la capa superior supresora de la suciedad (v), no se puede hacer. Cuando el grosor es menor que 20 µm, la combinación de capa de enlace (iv) y capa superior supresora de la suciedad (v) puede ser retirada de la composición supresora de la suciedad autoadhesiva, dando lugar a una pérdida de las propiedades supresoras de la suciedad.

#### 40 Capa (v)

La composición según el primer aspecto de la presente invención incluye adicionalmente una capa superior supresora de la suciedad de silicona (v). En realizaciones preferidas, la capa superior supresora de la suciedad de silicona (v) comprende una resina de silicona. El número de tipos de resinas de silicona puede ser solamente uno o dos o más. Esta resina de silicona puede ser una resina de silicona de tipo condensación o puede ser una resina de silicona de tipo adición. Además, la resina de silicona puede ser una resina de silicona de un componente que va a ser secada sola o una resina de silicona de dos componentes que va a ser combinada con un agente de curado. La resina de silicona es preferentemente una resina de silicona elastómera, más preferentemente un polisiloxano que contiene grupos reactivos que pueden reaccionar con un agente de curado mediante una reacción de tipo condensación. Este tipo de sistema de silicona proporciona buenas propiedades de baja energía superficial.

Ejemplos de polisiloxano son polidialquilsiloxano, polidiarilsiloxano o polialquilarilsiloxano, normalmente de fórmula:



En realizaciones preferidas, la capa superior supresora de la suciedad (v) contiene un agente supresor de la suciedad. Puede ser usado cualquier agente supresor de la suciedad apropiado como agente supresor de la suciedad en la medida en que no se perjudique el efecto supresor de la suciedad. Ejemplos de estos agentes supresores de la suciedad incluyen, pero sin limitación, aceite de silicona, parafina líquida, cera tensioactiva, petrolato, grasas animales y un ácido graso. El número de tipos deferentes de agente supresor de la suciedad puede ser uno, dos o más. Cuando la capa superior supresora de la suciedad (v) contiene un agente supresor de la suciedad, la energía superficial de la capa superior supresora de la suciedad (v) es inferior y la composición supresora de la suciedad autoadhesiva mantiene una buena propiedad supresora de la suciedad durante un período de tiempo prolongado. El agente supresor de la suciedad se desplaza hacia la superficie de la superficie de silicona como matriz y cubre la superficie de la capa superior supresora de la suciedad (v) con el componente supresor de la suciedad para reducir y prevenir el ensuciamiento de una estructura sumergida reduciendo la energía superficial. El agente supresor de la suciedad es preferentemente un aceite de silicona, más preferentemente un aceite de silicona no hidrolizable y está preferentemente exento de reactividad con la resina de silicona. En una realización preferida, la capa superior supresora de la suciedad de silicona (v) comprende un aceite de silicona no hidrolizable que está exento de reactividad con la silicona de dicha capa superior supresora de la suciedad (v). Esta última composición de la capa superior (v) es especialmente preferida ya que permite que el efecto supresor de la suciedad se mantenga durante un período de tiempo prolongado. Dicho aceite de silicona está compuesto preferentemente por un aceite de siloxano homopolímero o un aceite de siloxano copolímero, como un copolímero de fenil-metil-dimetil-siloxano y un homopolímero de fenil-metil-siloxano.

En realizaciones preferidas, la tasa de aceite de silicona presente en la capa supresora de la suciedad es de 0,1 a 150% de peso seco, más preferentemente de 1 a 100% de peso seco y, todavía más preferentemente, de 2 a 50% de peso seco. Cuando el valor está en el intervalo, la composición supresora de la suciedad autoadhesiva tiene buenas propiedades supresoras de la suciedad para reducir y prevenir el ensuciamiento de una estructura sumergida. Cuando el valor es menor que 0,1% en peso, no se consigue la propiedad supresora de la suciedad y la cantidad de ensuciamiento no puede ser reducida o prevenida en una estructura sumergida. Cuando el valor es mayor, el aceite de silicona se desprende de la composición supresora de la suciedad autoadhesiva y puede provocar un problema para el anclaje de la capa superior supresora de la suciedad (v) sobre la capa de enlace (iv) o la capa de material sintético (iii).

En realizaciones preferidas, el grosor de la capa superior supresora de la suciedad (v) es de 80  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 120 a 300  $\mu\text{m}$  y todavía más preferentemente de 180 a 250  $\mu\text{m}$ . Cuando el valor está en el intervalo, la capa superior supresora de la suciedad (v) está seca después de una etapa de calentamiento durante un procedimiento par ala fabricación de la composición, por ejemplo, cuando sale de una estufa durante este procedimiento de fabricación, y tiene propiedades supresoras de la suciedad para reducir y prevenir la aparición de organismos acuáticos sobre una estructura sumergida. Cuando el grosor es menor que 80  $\mu\text{m}$ , la propiedad supresora de la suciedad puede no ser suficiente para reducir y prevenir la aparición de organismos acuáticos sobre una estructura sumergida, lo que aumentará la fricción con el agua y reducirá la velocidad de maniobrabilidad de dicha estructura sumergida.

40 Capa (vi)

La composición según el primer aspecto de la presente invención puede comprender una película polímera y/o protectora polímera retirable aplicada por encima y en la capa superior supresora de la suciedad (v) con el fin de

proteger esta última y que va a ser retirada particularmente una vez que ha sido aplicada la capa adhesiva de la composición sobre la superficie que va a ser revestida., particularmente una vez que la capa adhesiva de la composición ha sido aplicada sobre la superficie que va a ser revestida. En una realización preferida, la película polímero retirable (vi) está presente en la composición según el primer aspecto de la presente invención.

- 5 En realizaciones preferidas, la capa polímera retirable (vi) es una película de poliéster o polipropileno. Dicha película evita ventajosamente el desplazamiento de silicona y/o la exudación de líquido hasta la capa adhesiva (ii) cuando la composición que comprende las capas (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (vi) son enrolladas en forma de un rodillo, de modo que la capa (v) entraría en contacto con la capa (i) cuando estuviera ausente la capa (vi). Este es probablemente el caso cuando la composición que comprende las capas (ii), (iii), opcionalmente (iv), (v) y (vi) no es enrollada en forma de un rodillo, con lo que la capa (v) entraría directamente en contacto con la capa (ii) cuando la capa (vi) no estuviera ausente. En otras realizaciones, la película polímera retirable comprende poli(fluoruro de vinilideno), poliuretano, poli(cloruro de vinilo) y otro material.

- 15 La capa (vi) tiene posiblemente una función o más, preferentemente dos funciones o más. Una función podría ser la protección de la capa (v) de rayados y raspaduras durante la manipulación y la aplicación. La capa (vi) de la composición supresora de la suciedad autoadhesiva tiene que ser retirada justo después de que haya sido aplicada la capa adhesiva de la composición sobre la superficie que va a ser revestida.

- 20 Una segunda función puede ser la transferencia de una película polímera retirable (vi) con una superficie definida por ingeniería a la capa (v). En una realización preferida, la película polímera retirable (vi) está estratificada sobre la parte superior de una capa superior supresora de la suciedad (v) que no está completamente seca. En esta realización preferida, se usa posteriormente un post-curado para crear una superficie específica de la capa superior (v) de la composición supresora de la suciedad autoadhesiva. Si a apariencia de la capa (vi) es una película ultra-lisa, la capa (v) será ultra-lisa, la capa (v) será extra-lisa. En realizaciones preferidas, la película polímera retirable (vi) está estructurada con un relieve positivo. Debido al contacto entre la película polímera retirable (vi) y la capa superior supresora de la suciedad de silicona (v), el negativo de dicho relieve positivo es transferido a la superficie de la capa superior supresora de la suciedad (v), proporcionando una superficie tratada por ingeniería de dicha capa superior (v). El objetivo de la superficie tratada por ingeniería es mejorar la resistencia al arrastre y la propiedad supresora de la suciedad. Una tercera función, cuando la composición de revestimiento supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas es enrollada en forma de un rodillo, puede ser evitar el desplazamiento de componentes de las capas (iv) y (v) a través de la capa (i) que podría modificar las propiedades originales de la composición.

- 30 En una realización preferida, la composición según el primer aspecto de la presente invención incluye las capas (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (vi) y puede estar enrollada y ser almacenada en forma de un rodillo.

En un segundo aspecto, la invención proporciona una composición de revestimiento supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas que comprende las siguientes capas:

- (i) Un recubrimiento subyacente retirable opcional;
- 35 (ii) Una capa adhesiva aplicada por encima y en el recubrimiento subyacente opcional cuando éste último está presente;
- (iii) una capa que comprende un polímero termoplástico polar por encima y en la capa adhesiva (ii), siendo seleccionado el polímero termoplástico polar entre un poliuretano termoplástico o una poliolefina injertada con grupos polares,
- 40 (iv) Una capa de enlace de silicona intermedia aplicada por encima y en la capa que comprende un polímero termoplástico polar (iii),
- (v) Una capa superior supresora de la suciedad de silicona aplicada por encima y en la capa de enlace de silicona intermedia (iv) y, opcionalmente
- (vi) Una película polímera retirable.
- 45 Capa (i)

Las composiciones según la invención pueden comprender opcionalmente un recubrimiento retirable aplicado sobre la capa adhesiva (ii), que es retirado antes de la aplicación sobre la superficie del sustrato. En una realización preferida, el recubrimiento retirable (i) está presente.

5 En una realización particular, el recubrimiento retirable es un papel humidificado, en particular que contiene más de 4%, en particular más de 6% en peso de agua.

10 Esta realización es particularmente ventajosa cuando se usa una capa de enlace que contiene una silicona vulcanizable, en particular cuando es liberado ácido acético durante el curado de la capa de enlace. De hecho, el ácido acético producido en la capa de enlace ralentiza con posterioridad enormemente la cinética del curado de la capa superior FR. Actualmente se ha observado que el recubrimiento de papel humidificado reduce la cantidad de ácido acético residual en la capa de enlace y, por tanto, hace posible ventajosamente restaurar una buena cinética de curado de la capa superior FR. De hecho, durante el curado de la capa superior, la composición que comprende las capas (i), (ii), (iii) y (iv) se enrolla en forma de un rodillo con lo que la capa (iv) entra en contacto con la capa (i) que puede absorber el ácido acético liberado. Cuando es rodillo se desenrolla, la capa superior FR (v) puede ser seguidamente aplicada sobre la capa de enlace (iv) que tiene una cantidad reducida de ácido acético.

15 Capa (ii)

Las composiciones según la invención incluyen adicionalmente una capa adhesiva (ii) que es capaz de afianzar las composiciones supresoras de la suciedad al lugar deseado. Los adhesivos convencionales incluyen particularmente adhesivos sensibles a la presión (PSA).

20 Los adhesivos sensibles a la presión (PSA) pueden ser cualquier adhesivo sensible a la presión que tenga al menos las siguientes características: (a) ser capaz de crear una adhesión duradera al material que va a ser revestido, como el material del casco de un barco, y el material polímero (iii) de la presente invención, durante al menos cinco años; (b) ser resistente a las condiciones marinas.

25 Los PSA basados en polímeros acrílicos, que comprenden en particular un polímero acrílico y un agente reticulante, son particularmente adecuados. Ejemplos de estas formulaciones de PSA incluyen polímeros de base acrílica disponibles en el comercio en la entidad Henkel bajo la marca registrada Loctite DuroTak®. El agente reticulante incluye un reticulador de isocianato disponible en el comercio en la empresa Bayer, comercializado bajo la marca registrada Desmodur®.

La superficie exterior de la capa adhesiva (ii) puede estar cubierta con un recubrimiento retirable que es desprendido antes de la aplicación.

30 La capa (ii) tendrá generalmente un grosor entre 40  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$  y, más preferentemente, entre 60  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ , dependiendo del tipo de material usado y de la aplicación prevista. La capa (ii) representa normalmente de 8 a 30% en peso de la composición.

Capa (iii)

35 La composición de la invención incluye una capa (iii) de polímero termoplástico polar, que permite unir conjuntamente la composición supresora de la suciedad, que incluye la capa de enlace y la capa superior FR, por una parte, y una capa adhesiva (ii) por otra parte. Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "polímero termoplástico polar" significa un polímero termoplástico que contiene en su estructura molecular al menos un átomo seleccionado entre nitrógeno, oxígeno y halógeno además de átomos de carbono e hidrógeno.

40 Inesperadamente, se ha encontrado que estos polímeros termoplásticos polares proporcionan ventajosamente una buena adhesión entre la capa de enlace de silicona y el adhesivo. Además, evitan que el líquido en exudación opcionalmente presente en la capa superior FR de silicona se desplace a través de la capa adhesiva subyacente y que, por tanto, altere posteriormente su adherencia a la superficie del sustrato. Esta adherencia a la superficie del sustrato es adicionalmente mejorada gracias a sus propiedades termoplásticas y a su capacidad de conformarse a las irregularidades superficiales del sustrato.

45 En un aspecto particular, la superficie de la capa (iii) en contacto con la capa de enlace (iv) comprende o consiste en

un polímero termoplástico seleccionado entre un poliuretano o una poliolefina injertados con grupos polares.

Los polímeros termoplásticos según la invención se seleccionan entre un poliuretano o una poliolefina injertados con grupos polares.

El poliuretano es en particular un poliuretano termoplástico que es generalmente citado como TPU.

5 El TPU es un copolímero de bloques segmentados lineal compuesto por segmentos duros y blandos. El segmento duro puede ser aromático o alifático. Los TPU aromáticos están basados en isocianatos como difenil-4,4'-  
 diisocianato de metileno (MDI) mientras que los TPU alifáticos están basados en isocianatos como 4,4'-  
 metileno-bis(ciclohexil-isocianato) (también denominado H12 MDI). Cuando estos isocianatos se combinan con dioles  
 10 de cadena corta, se convierten en el bloque duro. Generalmente, es aromático, pero cuando el color y la retención de la claridad en exposición a la luz solar son una prioridad, se usa preferentemente un segmento duro alifático.

En un aspecto particular, el TPU es en particular un poliuretano alifático como 49510 en PET 006 (Argotec).

La poliolefina puede ser un polietileno (PE) o polipropileno (PP), preferentemente un polipropileno (PP).

En un aspecto preferido, el polímero termoplástico polar es o comprende una poliolefina injertada con grupos polares, en particular grupos que contienen al menos un átomo seleccionado entre nitrógeno, oxígeno y halógeno, como grupos que contienen un ácido carboxílico o un anhídrido-ácido. La poliolefina injertada con grupos polares  
 15 puede ser preparada en particular sometiendo al menos una de las superficies de una capa de poliolefina a un tratamiento con plasma. En una realización preferida, la superficie de la capa (iii) en contacto con la capa (iv) está injertada con grupos polares.

En un aspecto adicional, el polímero termoplástico polar es un polipropileno injertado con ácido acrílico (y referido en la presente memoria descriptiva como PP-g-AA).

El PP-g-AA comprende una cadena principal de polipropileno, que contiene hidrógenos terciarios que son altamente oxidables. En este polímero, alguna cantidad de las unidades de polipropileno están injertadas con bloques de una o más unidades acrílicas. Mediante "injertado" en este contexto se quiere indicar que un ácido acrílico forma un enlace con un átomo de carbono de una unidad de polipropileno. Un bloque de ácido acrílico puede estar injertado a una, dos o más unidades de polipropileno del polímero en una o más macromoléculas de polipropileno. En una  
 25 realización, menos de aproximadamente 5% en moles de las unidades de polipropileno del polímero están injertadas con un bloque de ácido acrílico. Hay muchos polipropilenos comerciales injertados con ácido acrílico que incluyen, por ejemplo, CP28UB Embossing 11(Profol). La capa (iii) que comprende un polímero termoplástico según la invención tiene normalmente un grosor entre 30  $\mu\text{m}$  y 300  $\mu\text{m}$ . La capa (iii) representa normalmente de 6 a 40% en peso de la composición.

Capa (iv)

Las composiciones de la invención comprenden adicionalmente una capa de enlace de silicona intermedia (iv). Las capas de enlace de silicona son bien conocidas por los expertos en la técnica, por ejemplo, las descritas en el documento US 4.861.670.

35 En un aspecto, la capa de enlace de silicona (iii) contiene silicio vulcanizable.

Como un ejemplo de una capa de enlace disponible en el comercio, se puede hacer mención de SIGMAGLIDE® 790 comercializada por la entidad PPG.

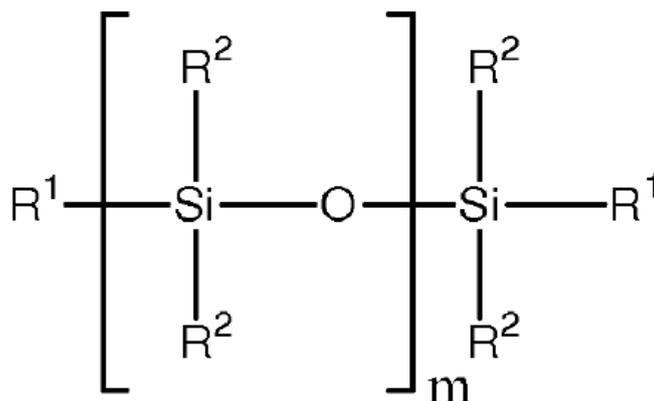
La capa (iv) tiene normalmente un grosor entre 10  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 20  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ . La capa (iv) representa normalmente de 12 a 16% en peso de la composición.

40 Capa (v)

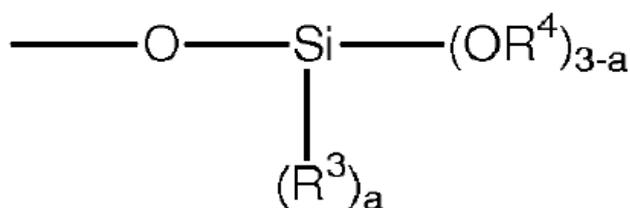
Las composiciones de la invención comprenden adicionalmente una capa superior de silicona (v).

Normalmente, esta es un revestimiento basado en polisiloxano como polidialquil-siloxanos, por ejemplo, polidimetilsiloxano. El revestimiento basado en polisiloxano puede ser una capa de dos componentes de de un componente. Preferentemente, el revestimiento es una composición de dos partes. Puede comprender o puede ser el producto de polimerización y/o curado de al menos una silicona reactiva, al menos un catalizador de condensación y al menos un agente reticulante.

La silicona reactiva es preferentemente al menos una de un polidialquilsiloxano, un polidialquilsiloxano o un polialquilarilsiloxano, normalmente de fórmula:



en la que cada R<sup>1</sup> es un radical hidroxilo o



II

cada R<sup>2</sup> representa independientemente un radical de hidrocarburo o hidrocarburo fluorado, cada R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa independientemente un radical hidrocarburo, a es 0 o 1 y m tiene un valor tal que la viscosidad de dicho compuesto bajo condiciones de temperatura y presión ambientales es hasta 50.000 centipoises. Ejemplos de radicales hidrocarburos son alquilo C1-20, arilo C6-20, alcarilo C6-20, vinilo, isopropenilo, alilo, butenilo y hexenilo. Ejemplos preferidos incluyen fenilo, alquilo C1-4 y especialmente metilo.

Un ejemplo de un radical hidrocarburo fluorado es 3,3,3-trifluoropropilo. Preferentemente, cada R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es alquilo y, más preferentemente, metilo.

Los revestimientos supresores de la suciedad biológica pueden comprender o pueden ser el producto de polimerización de dos o más siliconas reactivas, que difieren en peso molecular medio, que proporcionan una composición bimodal conocida por tener ventajas sobre una composición monomodal simple.

El catalizador de condensación puede ser cualquier de los conocidos por ser útiles para favorecer el curado por condensación de un material RTV (Room Temperature Vulcanizable). Los catalizadores adecuados incluyen compuestos de estaño, circonio, titanio y aluminio. Pueden ser usadas también diversas sales de ácidos orgánicos como metales como plomo, hierro, cobalto, manganeso, zinc, antimonio y bismuto. Los catalizadores preferidos son compuestos de estaño y titanio.

Los agentes reticulantes adecuados incluyen silanos trifuncionales (T) y tetrafuncionales (Q). El término "funcional" en este contexto significa la presencia de un enlace silicio-oxígeno. Los agentes reticulantes adecuados incluyen metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, 2-cianoetiltrimetoxisilano, metiltriacetoxisilano, silicato de tetraetilo y silicato de tetra-n-propilo. Preferentemente, se usan los compuestos funcionales Q de silicatos de tetraalquilo.

- 5 Otros aditivos incluyen materiales de carga de refuerzo y de ampliación (no de refuerzo). Los materiales de carga de refuerzo adecuados están disponibles en el comercio en la forma de partículas agregadas relativamente grandes que tienen normalmente un tamaño medio significativamente mayor que 300 nanómetros (nm). Los materiales de carga preferidos son materiales de carga de sílice, que incluyen sílice de pirólisis y sílice precipitada. Estas dos formas de sílice tienen áreas superficiales en los intervalos de 90-325 y 8-150 m<sup>2</sup>/g, respectivamente.
- 10 El material de refuerzo puede ser previamente tratado con un agente de tratamiento para hacerlo hidrófobo. Los agentes de tratamiento típicos se pueden seleccionar entre siliconas cíclicas como ciclooctametiltetrasiloxano y organosilazanos acíclicos y cíclicos como hexametildisilazano, 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisilazano, hexametilciclotrisilazano, octametil-ciclotetrasilazano y sus mezclas. Un agente de tratamiento especialmente preferido es hexametildisilazano.
- 15 Los materiales de carga que no son de refuerzo se pueden seleccionar entre dióxido de titanio, litopón, óxido de zinc, silicato de circonio, óxido de hierro, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, fibras o esferas de vidrio, óxido de magnesio, óxido crómico, óxido de circonio, óxido de aluminio, cuarzo triturado, arcilla calcinada, talco, caolín, amianto, carbono, grafito, corcho, algodón y fibras sintéticas.

20 Las proporciones relativas de los diversos constituyentes de la composición de silicona se pueden variar dentro de amplios límites. La cantidad de material de carga normalmente es de aproximadamente 5-200 partes y más normalmente 10-150 partes en peso por 100 partes de silicona reactiva. Los catalizadores y reticuladores pueden estar presentes en las cantidades de 0,001-2,5% y aproximadamente 0,25-5,0% en peso, respectivamente, basados en la combinación de silicona reactiva y material de carga.

25 Pueden ser empleados también materiales de revestimiento de silicona curables por adición adecuados para la capa supresora de la suciedad. Estos materiales de revestimiento curables por adición son conocidos por los expertos en la técnica, como los descritos en el documento EP 0874032.

30 En una realización particular, la capa superior FR comprende una silicona vulcanizable y un líquido de exudación. El líquido de exudado, que es liberado muy lentamente a través del polímero de silicona, hace posible generalmente retrasar más aun la acumulación de organismos no deseados y, por tanto, mejorar adicionalmente las propiedades supresoras de la suciedad de la silicona vulcanizable. Los líquidos de exudados incluyen compuestos que tienen un punto de ebullición a presión atmosférica de al menos 250°C. Ejemplos de líquidos de exudado comprenden aceites de silicona, poliolefinas de bajo peso molecular, poliésteres, poliisocianatos, poliuretanos y poliepóxidos. El líquido de exudado no es en particular un aceite de silicona. Los aceites de silicona consisten generalmente en polidihidrocarbilo-siloxanos, en los que los grupos hidrocarbilo pueden estar sustituidos con heteroátomos. Los grupos hidrocarbilo pueden ser grupos alquilo, en particular grupos metilo, o la totalidad o parte de los mismos pueden ser grupos arilo, en particular grupos fenilo.

35 La capa superior FR de silicona puede ser de 10-600 µm, más normalmente de 20-500 µm, lo más normalmente de 30-400 µm y, más preferentemente, un grosor de la película seca de 150-250 µm. La capa (v) representa normalmente de 25% a 45% en peso de la composición.

40 Un ejemplo de una capa superior de silicona disponible en el comercio es SIGMAGLIDE® 890 comercializada por la entidad PPG.

#### Capa (vi)

45 Las composiciones de la invención pueden comprender una película polímera retirable y/o protectora aplicada por encima y en la capa superior FR (v) con el fin de proteger esta última y que va a ser retirada en particular una vez que haya sido aplicada la capa adhesiva de la composición sobre la superficie que va a ser revestida.

La película polímera retirable puede ser en particular una película de poliéster o de polipropileno. Esta película evita

ventajosamente el desplazamiento de silicona y/o líquido de exudación hasta la capa adhesiva (ii) cuando la composición que comprende las capas (i), (ii), (iii), (iv) y (v) es enrollada en forma de un rodillo y la capa (v) entra en contacto con la capa (i).

5 Ventajosamente, la película protectora (vi) es aplicada sobre la capa (v) antes del curado y/o secado completo de la capa superior FR, haciendo posible así la estructuración de la superficie de la capa superior FR, en particular en forma de una superficie muy lisa o en relieve.

Las composiciones de la invención incluyen preferentemente las capas (i), (ii) (iii) (iv) (v) y (vi) y pueden ser enrolladas y almacenadas en forma de un rodillo.

Método de preparación de las composiciones supresoras de la suciedad autoadhesivas multicapas de la invención

10 Las composiciones según la invención pueden ser preparadas según un método que comprende las etapas de:

a) revestir un recubrimiento subyacente retirable (i) con una capa adhesiva (ii);

b) revestir la capa adhesiva (ii) con una capa (iii) que comprende un polímero termoplástico polar seleccionado entre un poliuretano o una poliolefina injertado con grupos polares;

c) revestir la capa (iii) con una capa de enlace de silicona (iv);

15 d) revestir la capa de enlace (iv) con una capa superior supresora de la suciedad de silicona (v), y

e) opcionalmente, revestir la capa superior supresora de la suciedad de silicona (v) con una película polímera retirable.

Método de preparación de una estructura revestida y estructuras revestidas

20 En otro aspecto, la presente invención se refiere también a un método de preparación de una estructura revestida que comprende la etapa de revestir al menos parte de la superficie externa de la estructura con una composición de revestimiento supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas según la invención.

En una realización particular, la capa externa de la estructura que va a ser revestida ha sido previamente revestida con una capa anticorrosiva, antes de aplicar la composición según la invención.

25 En un aspecto adicional, la invención se refiere adicionalmente a una estructura que ha sido revestida al menos parcialmente con una composición según la invención. Las estructuras revestidas son en particular estructuras sumergidas. Ejemplos de estructura revestidas incluyen en particular el casco de un barco, particularmente de navíos comerciales o yates, estructuras terrestres, como conductos para instalaciones de energía, estructuras usadas en piscifactorías y estructuras marítimas.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de revestimiento supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas, que comprende:
- (i) un recubrimiento subyacente retirable opcional;
  - (ii) una capa adhesiva aplicada por encima y en el recubrimiento subyacente opcional (i) cuando este último esté presente;
  - (iii) una capa de material sintético aplicada por encima y en la capa adhesiva (ii);
  - (iv) opcionalmente, una capa de enlace de silicona intermedia que es un sistema de un componente de silicona, un sistema de silicona de dos componentes o un sistema de silicona de tres componentes, siendo curables los sistemas de silicona de dos y tres componentes mediante un sistema de curado de tipo adición o de tipo condensación, aplicada por encima y en la capa de material sintético (iii);
  - (v) una capa superior supresora de la suciedad de silicona que comprende una resina de silicona y uno, dos o más agentes supresores de la suciedad que se seleccionan entre el grupo que comprende aceite de silicona, parafina líquida, cera tensioactiva, petrolato, grasas animales y un ácido graso, aplicados por encima y en la capa de material sintético (iii) o, cuando está presente, por encima y en la capa de enlace de silicona intermedia (iv) y, opcionalmente
  - (vi) una película polímera retirable aplicada por encima y en la capa superior supresora de la suciedad (v), caracterizada porque la capa de material sintético (iii) comprende un elastómero basado en polipropileno seleccionado entre el grupo que comprende polipropileno no orientado, polipropileno biorientado y propileno por soplado, o cualquier combinación de los mismos, en que la capa de material sintético (iii) es tratada en uno o en los dos de sus lados usando un tratamiento de corona o un tratamiento de plasma.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque la capa de material sintético (iii) comprende un elastómero basado en polipropileno y es tratada en uno o en los dos de sus lados mediante un tratamiento de plasma usando gas N<sub>2</sub>, proporcionando grupos amido, amino e imido en uno o los dos lados de dicha capa (iii).
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque la capa superior supresora de la suciedad de silicona (v) comprende un aceite de silicona no hidrolizable que está exento de reactividad con la silicona de dicha capa superior supresora de la suciedad (v).
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la película polímera retirable (vi) es una película de poliéster o de polipropileno.
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la película polímera retirable (vi) está estructurada con un relieve positivo.
6. Una composición de revestimiento supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas, que comprende:
- (i) Un recubrimiento subyacente retirable opcional;
  - (ii) Una capa adhesiva aplicada por encima y en el recubrimiento subyacente opcional (i) cuando está presente;
  - (iii) una capa que comprende un polímero termoplástico polar aplicada por encima y en la capa adhesiva (ii),
  - (iv) Una capa de enlace de silicona intermedia que contiene una silicona vulcanizable aplicada por encima y en la capa que comprende un polímero termoplástico polar (iii);
  - (v) Una capa superior supresora de la suciedad de silicona que contiene una silicona vulcanizable y un aceite de silicona aplicados en y por encima de la capa de enlace de silicona intermedia (iv) y, opcionalmente

(vi) Una película polímera retirable,

caracterizada porque el polímero termoplástico polar es o comprende una poliolefina injertada con grupos polares que contiene al menos un átomo seleccionado entre nitrógeno, oxígeno y halógeno, como grupos que contienen un ácido carboxílico o anhídrido-ácido.

5 7. La composición de la reivindicación 6, en la que la poliolefina, comprendida en la capa (iii), está injertada con grupos polares que contienen un ácido carboxílico o un anhídrido-ácido, en particular sobre la superficie en contacto con la capa (iv).

8. La composición de la reivindicación 6 o 7, en la que la poliolefina es un polipropileno injertado con ácido acrílico (PP-g-AA).

10 9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que el recubrimiento subyacente es un recubrimiento de papel humidificado, que contiene en particular más de 6% en peso de agua.

10. Un método para preparar una composición de revestimiento supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas como se define en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, que comprende las etapas de:

a) revestir un recubrimiento subyacente retirable (i) con una capa adhesiva (ii);

15 b) revestir la capa adhesiva (ii) con una capa (iii) que comprende un polímero termoplástico polar;

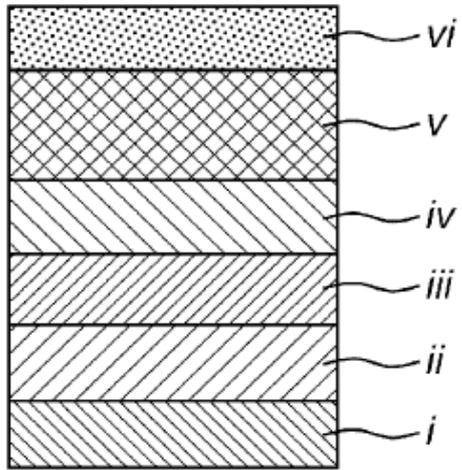
c) revestir la capa (iii) con una capa de enlace de silicona (iv) que contiene una silicona vulcanizable; y

d) revestir la capa de enlace (iv) con una capa superior supresora de la suciedad de silicona (v) que contiene una silicona vulcanizable y un aceite de silicona y, opcionalmente

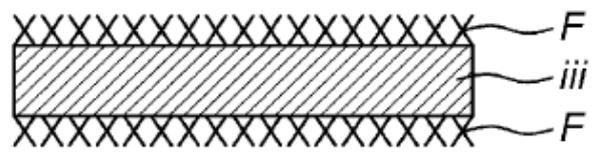
e) revestir la capa superior supresora de la suciedad de silicona (v) con una película polímera retirable,

20 caracterizada porque el polímero termoplástico polar es o comprende una poliolefina injertada con grupos polares que contienen al menos un átomo seleccionado entre nitrógeno, oxígeno y halógeno, como grupos que contienen un ácido carboxílico o un anhídrido-ácido.

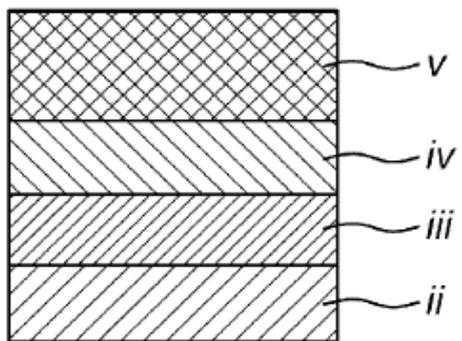
25 11. Un método de preparación de una estructura revestida, que comprende la etapa de revestir al menos parte de la superficie externa de la estructura con una composición de revestimiento supresora de la suciedad autoadhesiva multicapas según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9.



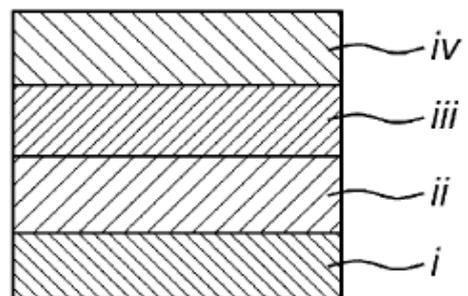
*Fig. 1*



*Fig. 2*



*Fig. 3*



*Fig. 4*