

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 325**

51 Int. Cl.:

C23F 11/10 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2008** **PCT/FR2008/000036**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2008** **WO08107529**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2008** **E 08761757 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020** **EP 2111483**

54 Título: **Inhibidor de corrosión**

30 Prioridad:

11.01.2007 FR 0700204

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

29.12.2020

73 Titular/es:

ASCOTEC (100.0%)
5 chemin des Sources
42320 La Grand Croix, FR

72 Inventor/es:

ROUVREAU, SABINE y
GAILLON, CHRISTINE

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 800 325 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

Inhibidor de corrosión

5 La invención se refiere a un inhibidor de corrosión, destinado a incorporar un revestimiento, tal como una pintura, una laca o un barniz, con vistas a su aplicación sobre un soporte parcial o totalmente metálico, para ser tratado, conservado o preparado antes del depósito de un revestimiento o cualquier otra capa.

10 A partir de la solicitud de patente EP835289A se conoce una composición de recubrimiento que comprende un aglutinante orgánico filmógeno y un inhibidor de corrosión. Este último es una sal o una amida obtenida por reacción entre una sal o una amida de un ácido carboxílico y un aminosilano.

15 El documento US2006/0127681A1 describe una composición acuosa destinada al tratamiento de una superficie metálica que comprende la asociación de un silano y de un quelato metálico para inhibir la corrosión y un compuesto orgánico filmógeno. Incluso enriquecida con otros agentes de inhibición, dicha composición no tiene una resistencia a la corrosión suficientemente elevada, en particular cuando la superficie está expuesta a unas condiciones severas de envejecimiento.

20 El documento JPH07258870A describe una composición acuosa de un aminosilano como agente antióxido en mezcla con un compuesto azolado y un ácido carboxílico, siendo la composición aplicada sobre la superficie de un soporte de cobre de circuitos impresos, con el fin de mejorar sus propiedades de resistencia a la corrosión, al calor, al pelado.

25 El documento EP0739966A divulga un anticongelante que comprende un inhibidor de corrosión a base de un silano orgánico, de un compuesto azolado y de un ácido carboxílico, estando dicho anticongelante destinado a incorporar un fluido caloportador, en particular para unos motores automóviles.

30 El documento FR2738254A1 describe un inhibidor de corrosión que comprende alantoína o un derivado de la alantoína, un silano orgánico y un ácido carboxílico, estando este inhibidor destinado a incorporar un lubricante tal como un aceite lubricante, un anticongelante, un líquido de frenos.

El documento WO 96/37562 A divulga la utilización de una composición inhibidora de corrosión que comprende un aminosilano que es incorporado en un revestimiento de tipo "imprimación" (pintura) para una superficie metálica, en particular de aluminio o de aleación de aluminio.

35 El solicitante ha puesto a punto una composición para la inhibición de la corrosión que combina por lo menos tres ingredientes que actúan en sinergia, confiriéndole unas prestaciones de inhibición muy interesantes.

40 La invención se refiere así a la utilización de una composición según la reivindicación 1 que comprende, en combinación, a título de ingredientes activos, uno o varios aminosilanos a), uno o varios compuestos azolados b) y por lo menos un compuesto c) seleccionado de entre los ácidos carboxílicos y las aminas grasas, para preparar un inhibidor de corrosión destinado a incorporar un revestimiento seleccionado de entre las pinturas, las lacas y los barnices, estando dicho revestimiento destinado a revestir un soporte parcial o totalmente metálico.

45 Por aminosilano se entiende, según la invención, un compuesto que comprende por lo menos una función amina, ya sea primaria, secundaria o terciaria, que puede estar ligada a cualquier otra función, por ejemplo función carbonilo, y que comprende por lo menos un átomo de silicio.

50 Un compuesto azolado significa un compuesto que comprende por lo menos un heterociclo pentagonal nitrogenado que puede comprender en dicho ciclo otro heteroátomo seleccionado, por ejemplo, de entre el nitrógeno, el oxígeno y el azufre. Los ciclos pirrol, pirazol, imidazol, triazol, tetrazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol pertenecen a esta familia de heterociclos. La bibliografía describe unos compuestos azolados (A Le Gal la Salle *et al.*, Mémoires et Etudes scientifiques Revue de Métallurgie, mayo de 1992, páginas 301-310) que tienen unas propiedades de protección del cobre contra la corrosión mediante unos compuestos azolados. Cualquier compuesto azolado que presente dichas propiedades entra en la presente definición.

55 La continuación de la descripción se centrará en precisar los ingredientes activos preferidos que conducen a una eficacia óptima.

60 Como los ingredientes activos usados pueden estar en estado sólido, una composición utilizada según la invención comprende por lo tanto ventajosamente un disolvente o una mezcla de disolventes en los que los ingredientes son solubilizados. Preferentemente, y para una acción óptima, este disolvente está esencialmente exento de agua, pero cualquier presencia de agua, aportada por ejemplo por uno de los ingredientes, no perjudica la sinergia. Algunos de los ingredientes comercialmente disponibles se venden así en forma acuosa, su incorporación en el estado no afecta al poder de la composición. Asimismo, una composición utilizada según la invención resulta ser muy efectiva en una pintura al agua.

65

En función de los ingredientes activos que considerará, el experto en la materia puede seleccionar un disolvente o una mezcla de disolventes apropiado(a). El dipropilenglicol metiléter es un ejemplo.

Al tratarse del o de los aminosilano(s), como ingrediente activo a) de una composición utilizada según la invención, se consideran ventajosamente los compuestos que responden a la fórmula (I) $(NR_1R_2)_nXSiR_3R_4R_5$, en la que n es un número entero por lo menos igual a 1, R1 y R2, independientemente uno del otro, representan el hidrógeno, un grupo alquilo preferentemente de C1-C9, lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido, un grupo aromático, eventualmente sustituido, un grupo carboxílico, éster, amida; X representa un radical alquileo preferentemente de C1-C20, lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido y/o interrumpido por uno o unos heteroátomos, un radical alquilideno de C2-C20, lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido y/o interrumpido por uno o unos heteroátomos, R3, R4 y R5, independientemente uno del otro, representan el hidrógeno, un grupo alquilo de C1-C9, lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido, un grupo alcoxi de C1-C9, lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido, un grupo aromático, eventualmente sustituido.

Con respecto al o a los ácidos carboxílicos, como ingredientes activos c) de una composición utilizada según la invención, se seleccionan, en unas variantes preferidas, de entre los ácidos carboxílicos que responden a la fórmula (II) R_6COOH en la que R6 representa un grupo aromático, eventualmente sustituido por lo menos por un sustituyente seleccionado de entre los grupos alquilos de C1-C9, los grupos alcoxi de C1-C9, las funciones carboxílica, amina, tiol, hidroxilo y nitrito.

Con respecto a la o a las aminas grasas, como ingredientes activos c) en una composición utilizada según la invención, se seleccionarán ventajosamente de entre las aminas que responden a la fórmula (III) $R_7(NR_8R_9)_mNR_{10}R_{11}$ en la que m es igual a 0 o 1, R7 representa una cadena hidrocarbonada de ácido graso, R8 y R9, independientemente uno del otro, representan el hidrógeno, un radical alquileo de C1-C9, lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido y/o interrumpido por uno o unos heteroátomos, un radical alquilideno de C2-C9, lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido y/o interrumpido por uno o unos heteroátomos, y R10 y R11, independientemente uno del otro, representan el hidrógeno, un grupo alquilo de C1-C9, lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido y/o interrumpido por uno o unos heteroátomos, un grupo alcoxi, eventualmente repetido, un radical alquilideno de C2-C9, lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido y/o interrumpido por uno o unos heteroátomos.

Como se ha indicado anteriormente, una composición para la inhibición de la corrosión puede comprender uno o varios ingredientes activos c). Estos últimos pueden consistir en varios ácidos carboxílicos, en varias aminas grasas y en cualquier mezcla de ácidos carboxílicos y de aminas grasas, en particular los definidos anteriormente.

El o los aminosilanos a) que ilustra(n) la definición dada anteriormente y utilizado(s) preferentemente en una composición utilizada según la invención, se puede(n) seleccionar de entre los siguientes:

3-aminopropiltrimetoxisilano
 3-aminopropiltriethoxisilano
 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano
 triamino-funcional propiltrimetoxisilano
 bis(3-triethoxisililpropil)amina
 N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano
 2-aminoetil-3-aminopropilmetildimetoxisilano
 3-aminopropilmetildietoxisilano
 3-aminopropiletdietoxisilano
 3-ureidopropiltriethoxisilano
 N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano
 N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano
 N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano
 N-fenilaminometiltrimetoxisilano
 N-trimethoxisililmetil-O-metil-carbamato
 N-dimethoxi(metil)sililmetil-O-metil-carbamato
 tri-t-butylaminosilano
 trifenilaminosilano,

así como los aminosilanos del tipo de los distribuidos por DEGUSSA e identificados por los siguientes nombres y referencias comerciales:

amino/alquilo-funcional siloxano co-oligómero acuoso, Dynasylan HS2627 o HS2905
 triamino/alquilo-funcional siloxano co-oligómero acuoso, Dynasylan HS2775
 diamino/alquil-funcional siloxano co-oligómero acuoso, Dynasylan HS2776
 amino/vinilo-funcional siloxano co-oligómero acuoso, Dynasylan HS2781 o HS2907
 amino/metacrilato-funcional siloxano co-oligómero acuoso, Dynasylan HS2929.

El o los compuestos azolados b) que ilustran la definición dada anteriormente y utilizados en una composición utilizada según la invención, se pueden seleccionar de entre los siguientes:

- 5 el mercaptobenzotiazol
- el benzotriazol
- el mercaptobencimidazol
- el toliitriazol
- el mercaptobenzoxazol
- el bencimidazol
- 10 el 2-amino-6-metoxi benzotiazol.

El o los ácidos carboxílicos que ilustran la definición dada anteriormente y utilizados preferentemente en una composición utilizada según la invención, se pueden seleccionar de entre el ácido benzoico, el ácido 4-terc-butilbenzoico, el ácido aminobenzoico, el ácido toluico, el ácido nitrobenzoico, el ácido ftálico, el ácido etilbenzoico, el ácido propilbenzoico, el ácido n-butilbenzoico. La o las aminas grasas c) se ilustran mediante las siguientes aminas:

20 las cocoaminas etoxiladas; responden a la fórmula general (III) anterior en la que m es cero, R10 y R11 representan cada uno $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ o un grupo polietoxilado, y R7 representa la cadena carbonada de los ácidos grasos del aceite de copra,

25 las aminas de sebo etoxiladas; responden a la fórmula general (III) anterior en la que m es cero, R10 y R11 representan cada uno $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ o un grupo polietoxilado, y R7 representa la cadena carbonada de los ácidos grasos del sebo; a título de ejemplo, se pueden citar los imino-2,2'-bis-derivados-N-alquilo de sebo y las aminas de sebo alquilo etoxiladas,

las oleil aminas etoxiladas; responden a la fórmula general (III) anterior en la que m es cero, R10 y R11 representan cada uno $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ o un grupo polietoxilado, y R7 representa la cadena carbonada oleilo,

30 las diaminas, en particular las que responden a la fórmula (III) anterior en la que m es igual a 1, R8, R10 y R11 representan el hidrógeno, y R9 representa CH_2CH_2 , por ejemplo la (Z)-N-9-octadecenilpropano-1,3-diamina, las N-coco-alquiltrimetilendiaminas y las N-sebo-alquiltrimetilendiaminas.

35 Unas composiciones interesantes para la utilización según la invención se describen a continuación; cumplen con las características dadas, siendo estas características consideradas solas o en combinación una o unas con la otra o las otras.

40 Dicha composición comprende por lo menos un aminosilano a) seleccionado de entre el 3-aminopropiltriethoxisilano y el amino/alquilo-funcional siloxano cooligómero acuoso, un compuesto azolado b) seleccionado de entre el mercaptobenzotiazol, el benzotriazol y el mercaptobencimidazol, y un compuesto c) seleccionado de entre el ácido benzoico, el ácido 4-terc-butil benzoico, el ácido nitrobenzoico, los imino-2,2'-bis-derivados-N- alquilo de sebo, las aminas de sebo alquil etoxiladas, la (Z)-octadec-9-enilamina etoxilada y la (Z)-N-9-octadecenil propano-1,3-diamina.

45 Comprende por lo menos dos compuestos c). En este caso, comprende ventajosamente el ácido benzoico y por lo menos uno de entre el ácido 4-terc-butil benzoico y el ácido nitrobenzoico. También puede comprender por lo menos uno de entre el ácido benzoico, el ácido 4-terc-butil benzoico y el ácido nitrobenzoico, y una de las aminas siguientes: los imino-2,2'-bis-derivados-N-alquilo de sebo, las aminas de sebo alquil etoxiladas, la (Z)-octadec-9-enilamina etoxilada, la (Z)-N-9-octadecenilpropano-1,3-diamina.

50 Una composición puede comprender por lo menos tres compuestos c). En una variante favorable, comprende por lo menos dos compuestos seleccionados de entre el ácido benzoico, el ácido 4-terc-butil benzoico y el ácido nitrobenzoico, y por lo menos un compuesto seleccionado de entre los imino-2,2'-bis-derivados-N-alquilo de sebo, las aminas de sebo alquilo etoxiladas, la (Z)-octadec-9-enilamina etoxilada, la (Z)-N-9-octadecenilpropano-1,3-di-amina.

55 Según la invención, la proporción del o de los aminosilanos a) varía entre el 5 y el 25%, preferentemente entre el 10 y el 20%, en peso del peso de la composición. La del o de los compuestos azolados varía entre el 2 y el 30%, preferentemente entre el 5 y el 15%, en peso del peso de la composición. Y la del o de los compuestos c) varía entre el 5 y el 45%, preferentemente entre el 15 y el 35%, en peso del peso de la composición, variando la proporción del o de los ácidos carboxílicos entre el 5 y el 25%, preferentemente entre el 5 y el 15%, en peso del peso de la composición, y/o variando la de la o de las aminas grasas entre el 5 y el 20%, preferentemente entre el 10 y el 20%, en peso del peso de la composición.

El revestimiento en el que se incorpora dicha composición como la definida anteriormente según la invención se puede seleccionar de entre cualquier pintura, laca o barniz.

65 Como se desprende de los ejemplos, la composición mencionada anteriormente no afecta a las cualidades del revestimiento en el que está mezclada, sus propias propiedades frente a la corrosión tampoco se ven afectadas

por su mezclado en el revestimiento.

El soporte de aplicación de un revestimiento que comprende una composición descrita anteriormente es parcial o completamente metálico.

Los siguientes ejemplos permitirán ilustrar la formulación con mayor detalle, la obtención de composiciones de la invención, y sus propiedades. La sinergia entre los tres ingredientes activos se destaca en particular mediante la comparación entre su eficacia (ejemplo 2) y la de composiciones que contienen únicamente dos de los tres ingredientes activos.

Ejemplo 1: Preparación de una composición para la inhibición de la corrosión de la invención

Se preparan las formulaciones recogidas en la Tabla 1 siguiente, estando las proporciones de los ingredientes expresadas en % en peso con respecto al peso final de la formulación.

Tabla 1

nº de formulación	Aminosilano a)		Compuesto azolado b)		Compuesto c)		
					Ácido	Amina grasa	
1	I	16,7	MBI	8,3	-	β	16,7
2	I	16,7	MBT/MBI	6/2,3	-	β	16,7
3	II	13,3	MBT	13,0	-	β	13,3
4	I	14,3	MBT	21,4	-	β	14,3
5	I	16,7	MBT	7,9	PTBBA	8,2	-
6	I	5,4	MBT	2,6	PTBBA	19,5	δ 16,0
7	I	16,3	BZT	7,6	PTBBA	10,6	-

con

I	=	3-aminopropiltrietoxisilano
II	=	aminoalquilo-funcional siloxano co-oligómero acuoso
MBT	=	mercaptobenzotiazol
MBI	=	mercaptobencimidazol
BZT	=	benzotriazol
β	=	amina de sebo alquil etoxilada
δ	=	(Z)-N-9-octadecenilpropano-1,3-diamina
PTBBA	=	Ácido 4-terc-butilbenzoico

La composición se prepara de la siguiente manera: los ingredientes activos mencionados en la tabla 1 se añaden al dipropilenglicol metiléter. La composición se completa a continuación hasta el 100% en peso mediante el disolvente mencionado anteriormente.

Ejemplo 2: eficacia de una composición según la invención frente a la corrosión

A) Medio de ensayo

Las fórmulas del ejemplo 1 se mezclaron, en varios porcentajes, en unas pinturas de naturaleza variada. Las pinturas utilizadas se describen a continuación.

PINTURA 1:	Pintura monocomponente solvantada Resina de tipo alquido CPV (concentración pigmentaria volúmica) = 4 Contiene 1% de fosfato de zinc
PINTURA 2:	Pintura monocomponente solvantada Resina de tipo copolímero acrílico/uretano CPV = 12 No contiene ningún pigmento anticorrosión
PINTURA 3:	Pintura monocomponente hidrodiluable Resina de tipo acrílico CPV = 23 No contiene ningún pigmento anticorrosión
PINTURA 4:	Pintura monocomponente hidrodiluable Resina de tipo vinil-acrílico CPV = 6 No contiene ningún pigmento anticorrosión

PINTURA 5: Pintura monocomponente hidrodiluable
Resina de tipo alquido
CPV = 14
Contiene 3% de fosfato de zinc

Cada pintura se prueba también sin inhibidor de corrosión a título de control.

B) Método de ensayo

El método de ensayo utilizado es el descrito en la norma ISO 9227, cuyo título es el siguiente: "Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de niebla salina".

C) Condiciones de ensayo

a) Aplicación de la pintura

La pintura se aplica sobre unos soportes de acero o de acero galvanizado del tipo Q-panel, con la ayuda de un aplicador de tipo espiral o depósito, de manera que se obtenga un espesor homogéneo por todo el soporte.

Los soportes se secan durante 21 días en un local templado (entre 21 y 23°C).

El espesor de la película de pintura seca medido al final del período de secado está comprendido entre 55 y 60 µm.

b) Preparación de los soportes pintados

Antes de colocarlos en el recinto de niebla salina, los soportes pintados se preparan de la manera siguiente:

- se protegen los bordes y el dorso con la ayuda de una cinta adhesiva impermeable
- en el tercio inferior del soporte, se provoca intencionadamente una raya en forma de V al revés con la ayuda de un esclerómetro. La raya debe atravesar la pintura con el fin de dejar que aparezca el metal sin rayarlo profundamente.

c) Duración del ensayo

La duración del ensayo depende del sistema de pintura que se debe probar. La tabla 2 indica la duración del ensayo en función de cada pintura probada.

Tabla 2

Pintura 1	Pintura 2	Pintura 3	Pintura 4	Pintura 5
600 horas	600 horas	300 horas	250 horas	400 horas

D) Interpretación de resultados

Los resultados proporcionan las informaciones siguientes sobre el aspecto de los soportes al final del período de ensayo:

- el nivel de protección del soporte expresado por el Factor de Protección contra la Corrosión (FPC) que es la suma de los dos factores siguientes:
 - o el FPC de la película de pintura ($FPC_{\text{película}}$): de 0 a 6, definiendo el grado 6 un nivel de protección máximo, y
 - o el FPC del soporte metálico (FPC_{metal}) bajo la película de pintura: de 0 a 6, definiendo el grado 6 un nivel de protección máximo;

Cuanto más elevado sea el FPC, mayor será la eficacia de inhibición de la corrosión.

- el nivel de degradación de la película a uno y otro lado de la herida (denominada delaminación) medido directamente sobre el soporte y expresado en mm.

Cuanto menor es la delaminación, mayor es la eficacia de inhibición de la corrosión.

E) Resultados

Los resultados obtenidos aparecen en las tablas 3 a 9 siguientes.

5

Tabla 3: pintura 1, soporte de acero

nº de fórmula	FPC _{película}	FPC _{metal}	FPC = FPC _{película} + FPC _{metal}	Delaminación
Control	3,8	3,8	7,6	30
5 al 1%	4,1	4,5	8,6	20
5 al 2%	4,2	4,4	8,6	15
6 al 1%	4,1	4,3	8,4	15
6 al 2%	5,2	5,2	10,4	9
7 al 1%	4,5	4,6	9,1	15
7 al 2%	5,0	5,0	10,0	11

Tabla 4: pintura 1, soporte de acero galvanizado

nº de fórmula	FPC _{película}	FPC _{metal}	FPC = FPC _{película} + FPC _{metal}	Delaminación
Control	4,1	4,1	8,2	10
5 al 1%	4,1	4,3	8,4	7
5 al 2%	4,3	4,3	8,6	4
6 al 1%	4,2	4,4	8,6	6
6 al 2%	4,5	4,8	9,3	4
7 al 1%	4,6	4,7	9,3	3
7 al 2%	4,7	4,7	9,4	1

10

Tabla 5: pintura 2, soporte de acero

nº de fórmula	FPC _{película}	FPC _{metal}	FPC = FPC _{película} + FPC _{metal}	Delaminación
Control	0,0	3,8	3,8	20
5 al 1%	4,1	4,5	8,6	14
5 al 2%	4,5	4,8	9,3	10
6 al 1%	2,0	4,4	5,4	6
6 al 2%	2,8	4,4	7,2	6
7 al 1%	6,0	6,0	12,0	2
7 al 2%	6,0	6,0	12,0	1

Tabla 6: pintura 2, soporte de acero galvanizado

15

nº de fórmula	FPC _{película}	FPC _{metal}	FPC = FPC _{película} + FPC _{metal}	Delaminación
Control	2,1	4,1	6,2	3
5 al 1%	6,0	6,0	12,0	1
5 al 2%	6,0	6,0	12,0	1
6 al 1%	5,1	5,1	10,2	1
6 al 2%	5,2	5,2	10,4	1
7 al 1%	6,0	6,0	12,0	2
7 al 2%	6,0	6,0	12,0	0,5

Tabla 7: pintura 3, soporte de acero

nº de fórmula	FPC _{película}	FPC _{metal}	FPC = FPC _{película} + FPC _{metal}	Delaminación
Control	1,0	1,2	2,2	25
1 al 1%	3,7	3,5	7,2	17
1 al 2%	4,5	4,4	8,9	8
4 al 1%	5,3	5,3	10,6	11
4 al 2%	5,5	5,5	11,0	2
5 al 1%	2,6	2,3	4,9	15
5 al 2%	6,0	6,0	12,0	3

20

Tabla 8: pintura 4, soporte de acero

nº de fórmula	FPC _{película}	FPC _{metal}	FPC = FPC _{película} + FPC _{metal}	Delaminación
Control	0,0	0,0	0,0	>30

nº de fórmula	FPC _{película}	FPC _{metal}	FPC = FPC _{película} + FPC _{metal}	Delaminación
1 al 1%	3,8	4,2	8,0	20
1 al 2%	5,2	5,2	10,4	4
4 al 1%	3,7	3,9	7,6	20
4 al 2%	4,8	4,9	9,7	8
7 al 1%	4,2	4,5	8,7	15
7 al 2%	4,9	5,1	10,0	4

Tabla 9: pintura 5, soporte de acero

nº de fórmula	FPC _{película}	FPC _{metal}	FPC = FPC _{película} + FPC _{metal}	Delaminación
Control	2,1	3,7	5,8	18
1 al 1%	3,6	3,6	7,2	6
1 al 2%	5,4	5,4	10,8	2
4 al 1%	4,9	5,3	10,2	4
4 al 2%	5,7	5,7	11,4	1
7 al 1%	4,2	4,5	8,7	5
7 al 2%	6,0	6,0	12,0	2

- 5 Este ejemplo 2 demuestra claramente la eficacia de las composiciones de la invención e ilustra la variedad de las composiciones definidas anteriormente.

Ejemplo 3: ejemplos comparativos

- 10 Se comparó la eficacia de las composiciones según la invención con unas composiciones que contienen únicamente dos de los tres ingredientes activos a), b) y c). Las formulaciones A, B, C, D y E así preparadas se presentan en la Tabla 10 siguiente.

Tabla 10

15

nº de formulación	Aminosilano a)		Compuesto azolado b)		Compuesto c)	
					Ácido	Amina grasa
A	I	15,0	BZT	7,5	-	-
B	I	15,0	-	-	PTBBA	7,5
C	I	15,0	-	-	-	β 15,0
D	-	-	MBT	7,5	PTBBA	7,5
E	-	-	MBT	7,5	-	β 15,0

Con las definiciones anteriores de ingredientes activos:

I	=	3-aminopropiltrietoxisilano
MBT	=	mercaptobenzotiazol
BZT	=	benzotriazol
β	=	amina de sebo alquil etoxilada
PTBBA	=	ácido 4-terc-butilbenzoico

- 20 Se realizaron unos ensayos en la Pintura 5 citada anteriormente, durante 400 horas, sobre acero. Los resultados se presentan en la Tabla 11 siguiente.

Tabla 11: pintura 5, soporte de acero

nº de fórmula	FPC _{película}	FPC _{metal}	FPC = FPC _{película} + FPC _{metal}	Delaminación
Control	2,1	3,7	5,8	18
A al 2%	2,0	3,5	5,5	16
B al 2%	2,0	3,8	5,8	18
C al 2%	1,8	3,2	5,0	18
D al 2%	0,8	1,1	1,9	20
E al 2%	0,8	0,9	1,7	20

25

La composición B es completamente ineficaz ya que con respecto al control no modifica ni el FPC, ni la delaminación. Las composiciones D y E no son solo ineficaces, sino que además perjudican al soporte con respecto al control. Las composiciones A y C manifiestan una ligera inhibición de la corrosión.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición que comprende, en combinación, a título de ingredientes activos, entre el 5 y el 25% en peso de uno o varios aminosilanos a), entre el 2 y el 30% en peso de uno o varios compuestos azolados b) seleccionados de entre el mercaptobenzotiazol, el benzotriazol, el mercaptobencimidazol, el tolitriazol, el mercaptobenzoxazol, el bencimidazol y el amino-2-metoxi-6-benzotiazol, y entre el 5 y el 45% en peso de por lo menos un compuesto c) seleccionado de entre los ácidos carboxílicos y las aminas grasas, destinada a incorporar un revestimiento seleccionado de entre las pinturas, las lacas y los barnices, para inhibir la corrosión de un soporte parcial o totalmente metálico.

2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que el o los aminosilanos a) responden a la fórmula (I) $(NR_1R_2)_nXSiR_3R_4R_5$, en la que n es un número entero por lo menos igual a 1, R₁ y R₂, independientemente uno del otro, representan el hidrógeno, un grupo alquilo preferentemente de C1-C9, lineal, cíclico o ramificado, no sustituido o sustituido, un grupo aromático, no sustituido o sustituido, un grupo carboxílico, éster, amida; X representa un radical alquileo de C1-C20, lineal, cíclico o ramificado, no sustituido o sustituido y/o interrumpido por uno o unos heteroátomos, un radical alquilideno de C2-C20, lineal, cíclico o ramificado, no sustituido o sustituido y/o interrumpido por uno o unos heteroátomos, R₃, R₄ y R₅, independientemente uno del otro, representan el hidrógeno, un grupo alquilo de C1-C9, lineal, cíclico o ramificado, no sustituido o sustituido, un grupo alcoxi de C1-C9, lineal, cíclico o ramificado, no sustituido o sustituido, un grupo aromático, no sustituido o sustituido.

3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el o los compuestos c) se seleccionan de entre los ácidos carboxílicos que responden a la fórmula (II) R₆COOH en la que R₆ representa un grupo aromático, no sustituido o sustituido por lo menos por un sustituyente seleccionado de entre los grupos alquilos de C1-C9, los grupos alcoxi de C1-C9, las funciones carboxílica, amina, tiol, hidroxilo, nitrito.

4. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el o los compuestos c) se seleccionan de entre las aminas que responden a la fórmula (III) R₇(NR₈R₉)_mNR₁₀R₁₁ en la que m es igual a 0 o 1, R₇ representa una cadena hidrocarbonada de ácido graso, R₈ y R₉, independientemente uno del otro, representan el hidrógeno, un radical alquileo de C1-C9, lineal, cíclico o ramificado, no sustituido o sustituido y/o interrumpido por uno o unos heteroátomos, un radical alquilideno de C2-C9, lineal, cíclico o ramificado, no sustituido o sustituido y/o interrumpido por uno o unos heteroátomos, y R₁₀ y R₁₁, independientemente uno del otro, representan el hidrógeno, un grupo alquilo de C1-C9, lineal, cíclico o ramificado, no sustituido o sustituido y/o interrumpido por uno o unos heteroátomos, un grupo alcoxi, que puede estar repetido, un radical alquilideno de C2-C9, lineal, cíclico o ramificado, no sustituido o sustituido y/o interrumpido por uno o unos heteroátomos.

5. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el o los aminosilanos a) se seleccionan de entre los siguientes:

3-aminopropiltrimetoxisilano
 3-aminopropiltriethoxisilano
 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano
 triamino-funcional propiltrimetoxisilano
 bis(3-triethoxisililpropil)amina
 N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano
 2-aminoetil-3-aminopropilmetildietoxisilano
 3-aminopropilmetildietoxisilano
 3-aminopropiletdietoxisilano
 N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano
 N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano
 N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano
 N-fenilaminometiltrimetoxisilano
 tri-t-butilaminosilano
 trifenilaminosilano.

6. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el o los compuestos c) se seleccionan de entre el ácido benzoico, el ácido 4-terc-butil benzoico, el ácido aminobenzoico, el ácido toluico, el ácido nitrobenzoico, el ácido ftálico, el ácido etilbenzoico, el ácido propilbenzoico, el ácido n-butilbenzoico, las cocoaminas etoxiladas, las aminas de sebo etoxiladas, por ejemplo los imino-2,2'-bis-derivados-N alquilos de sebo y las aminas de sebo alquilo etoxiladas, las oleil aminas etoxiladas, las diaminas, por ejemplo la (Z)-N-9-octadecenilpropano-1,3-diamina, las N-coco-alquiltrimetilendiaminas y las N-sebo-alquiltrimetilendiaminas.

7. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la composición comprende por lo menos un aminosilano a) seleccionado de entre el 3-aminopropiltriethoxisilano y el amino/alquilo-funcional siloxano cooligómero acuoso, un compuesto azolado b) seleccionado de entre el mercaptobenzotiazol, el benzotriazol y el mercaptobencimidazol, y un compuesto c) seleccionado de entre el ácido benzoico, el ácido 4-terc-butil benzoico, el ácido nitrobenzoico, los imino-2,2'-bis-derivados-N-alquilos de sebo, las aminas de sebo

alquilo etoxiladas, la (Z)-octadec-9-enilamina etoxilada y la (Z)-N-9-octadecenil propano-1,3-diamina.

- 5 8. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que la composición comprende el ácido benzoico y por lo menos uno de entre el ácido 4-terc-butil benzoico y el ácido nitrobenzoico.
- 10 9. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que la composición comprende por lo menos uno de entre el ácido benzoico, el ácido 4-terc-butil benzoico y el ácido nitrobenzoico, y una de las aminas siguientes: los imino-2,2'-bis-derivados-N-alquilos de sebo, las aminas de sebo alquilo etoxiladas, la (Z)-octadec-9-enilamina etoxilada, la (Z)-N-9-octadecenil propano-1,3-diamina.
- 15 10. Utilización según la reivindicación 9, caracterizada por que la composición comprende por lo menos dos compuestos seleccionados de entre el ácido benzoico, el ácido 4-terc-butil benzoico y el ácido nitrobenzoico, y por lo menos un compuesto seleccionado de entre los imino-2,2'-bis-derivados-N-alquilos de sebo, las aminas de sebo alquilo etoxiladas, la (Z)-octadec-9-enilamina etoxilada, la (Z)-N-9-octadecenilpropano-1,3-diamina.
- 20 11. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que la proporción del o de los aminosilanos a) varía entre el 10 y el 20%, en peso del peso de la composición.
- 25 12. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que la proporción del o de los compuestos azolados b) varía entre el 5 y el 15%, en peso del peso de la composición.
13. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que la proporción del o de los compuestos c) varía entre el 15 y el 35%, en peso del peso de la composición.
14. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que dicha composición comprende un disolvente o una mezcla de disolventes.