

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 551**

51 Int. Cl.:

B60K 15/03 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

C23F 11/14 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2009 PCT/DE2009/000030**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2009 WO09094975**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2009 E 09705959 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 2238206**

54 Título: **Protección anticorrosiva libre de cromato para depósitos de combustible**

30 Prioridad:

28.01.2008 DE 102008006391

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

27.01.2021

73 Titular/es:

**MANKIEWICZ GEBR. & CO. GMBH & CO KG
(50.0%)**

**Georg-Wilhelm-Strasse 189
21107 Hamburg, DE y**

AIRBUS OPERATIONS GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

SCHRÖDER, SVEN;

BECKER, DIANA;

KÜVER, JAN;

RABENSTEIN, ANDREAS;

KAUNE, MARTIN;

WILKE, YVONNE;

GEISTBECK, MATTHIAS;

GERLACH CARMEN;

PIETZKER, TANJA y

SCHRAMM, OTTMAR

74 Agente/Representante:

URTEAGA PINTADO, Esther

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 803 551 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

Protección anticorrosiva libre de cromato para depósitos de combustible

5

[0001] La presente invención se refiere a la utilización de una composición libre de cromato como recubrimiento de protección anticorrosiva para depósitos de combustible, en particular como recubrimiento de protección anticorrosiva de las superficies internas.

10

[0002] Los combustibles o carburantes son sustancias químicas, cuyo valor calorífico se aprovecha generalmente mediante combustión para la generación de fuerzas o para la generación de una impulsión en sistemas técnicos. Los combustibles se utilizan principalmente en medios de locomoción, como vehículos, barcos o aviones, en los que se los debe transportar en depósitos correspondientes. Los combustibles líquidos, como, por ejemplo, queroseno, contienen, aparte de hidrocarburos, también cantidades considerables de agua que están suspendidas en el combustible y que sobre todo se acumulan en el fondo de depósito. El agua también se encuentra como película fina sobre la superficie interna de depósito que se encuentra por encima del nivel de combustible. También la capa límite entre el combustible y el aire contiene agua. El contacto entre el agua y las superficies, respectivamente superficies internas, del depósito de combustible que usualmente son de metal o aleaciones metálicas produce por lo general manifestaciones de corrosión.

15

20

25

30

[0003] Se entiende por corrosión la modificación perjudicial y que altera la calidad de un material, en particular de un metal, la cual se produce a partir de la superficie mediante un ataque químico o electroquímico involuntario. La protección anticorrosiva tiene por objetivo reducir la velocidad de la corrosión, clasificándosela en dos grandes

35

grupos, la protección anticorrosiva activa y la pasiva. La protección anticorrosiva activa interviene proceso de corrosión en el material a proteger o en el medio atacante (corrosivo). Mediante los métodos de la protección anticorrosiva pasiva, el material a proteger se separa del medio atacante.

[0004] Los depósitos de combustible que se utilizan en aviones son usualmente de aluminio o aleaciones de aluminio por motivos de peso. Durante mucho tiempo era usual cromatar componentes de aluminio. En el cromatado se producen capas sobre la superficie del aluminio que contienen los oxihidratos poco solubles de iones de aluminio, de Cr(III) y de Cr(VI). Mediante esta capa de conversión o capa de anodización producida de este modo, el metal está protegido contra corrosión también sin recubrimiento adicional. Para mejorar la resistencia a la corrosión se utiliza además un primer con contenido de cromato. Sin embargo, los cromatos son altamente tóxicos y tienen efectos nocivos tanto sobre el medio ambiente como sobre las personas. Entretanto, la utilización de cromatos está estrictamente regulada por ley.

[0005] Por ello es ahora usual utilizar inhibidores de corrosión libres de cromato. A continuación, se entiende por el concepto de inhibidor de corrosión un material o sistema de materiales que restringe la corrosión en un material. Por agente de protección anticorrosiva se entiende un producto, como un agente de recubrimiento, un barniz, una solución o similar, que contiene el o los inhibidores de corrosión. Como inhibidores de corrosión se utilizan usualmente fosfatos, como, p. ej., fosfato de cinc, boratos, como, p. ej., boratos de cinc, y silicatos, como, p. ej. silicato de boro.

[0006] Sin embargo, la desventaja del agente de protección anticorrosiva es el crecimiento microbiano libre que se impedía forzosamente mediante la utilización de los iones de

cromato venenosos. Los inhibidores de corrosión utilizados usualmente no solo son considerablemente menos venenosos, sino que hasta también pueden promover, como, por ejemplo, los polifosfatos, el crecimiento microbiano. Los microorganismos, en particular bacterias y hongos, como moho y levaduras, crecen en la interfaz entre agua y combustible, así como sobre la superficie interna de depósito y al hacerlo forma unas denominadas biopelículas. Las biopelículas de este tipo pueden llegar a ser de gran espesor y bajo determinadas circunstancias formar verdaderas matas. Estas contaminaciones microbianas causan bloqueos mecánicos y obturaciones en los sistemas de retorno y los filtros de combustible durante la operación de las máquinas que se utilizan para generar la impulsión.

[0007] Aparte de los efectos mecánicos, las contaminaciones microbianas, respectivamente los biofilms, tiene efecto corrosivo sobre las superficies internas de depósito. Esto se denomina corrosión iniciada en forma microbiana MIC (abreviatura para Microbiologically Induced Corrosion). Los microorganismos están estrechamente adheridos en el biofilm y se propagan sobre todo en la superficie de ese. Los ácidos orgánicos que se liberan como productos metabólicos de muchos de esos microorganismos producen pHs locales ácidos que directamente ocasionan procesos corrosivos sobre la superficie del interior de depósito.

[0008] En un informe de la International Air Transport Association, la interacción entre microorganismos y la superficie del depósito de combustible en las alas, respectivamente los planos de sustentación de los aviones, se describe de la siguiente manera: "... los microorganismos tienen participación en una reacción galvánica, sirviendo la superficie de un ala de aluminio debajo de los microorganismos como un ánodo y creando los microorganismos, que están encima, un entorno catódico" (comparar IATA International Air Transport Association: Guidance Material

on Microbiological Contamination in Aircraft Fuel Tanks; 2^a edición, 2005, Ref. N° 9680-02).

5 [0009] Para impedir un fallo de las máquinas, en particular en aviones, durante el vuelo, debido a contaminación microbiana, las superficies internas de depósitos se recubren hasta ahora con los conocidos primers con contenido de cromato para lograr el efecto antimicrobiano. También el agua residual se retira regularmente de los depósitos.

10

[0010] Aparte de ello, se le adicionan biocidas al queroseno mismo. A pesar de que el ataque bacteriano tiene lugar sobre todo sobre o en las interfaces entre queroseno y agua, la concentración de biocida en todo el queroseno debe ser correspondientemente alta para lograr suficiente efecto. Esto aumenta significativamente los costes de combustible.

15

[0011] Los recubrimientos de efecto antimicrobiano se conocen del área de los barnices para buques y botes como denominados recubrimientos antifouling. Así, el documento US 5,173,110 describe una composición para un recubrimiento antifouling para cascos de buque, redes de pescador y madera que comprende una solución orgánica de una resina epoxídica, un endurecedor epoxídico y un algicida no metálico que contiene un compuesto cuaternario de amonio que presenta grupos metilo y dos grupos alquilo o grupos metilo, un grupo alquilo y un grupo bencilo. En este caso, este algicida está encapsulado en la resina y puede extraerse de la composición por lavado mediante inmersión.

25

30

[0012] Sin embargo, este recubrimiento antifouling no tiene ningún efecto protector contra corrosión de metal.

35

[0013] Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es poner a disposición un recubrimiento mejorado, libre de cromato, protegiéndose la superficie de un metal en particular contra corrosión inducida en forma microbiana.

[0014] El objetivo se consigue mediante la utilización de una composición como recubrimiento de protección anticorrosiva según la reivindicación 1. Formas de fabricación preferidas son objeto de las subreivindicaciones y de la descripción.

[0015] La composición según la invención utilizada comprende al menos un aglutinante, al menos un endurecedor, al menos un inhibidor de corrosión y al menos un compuesto cuaternario de amonio seleccionado del grupo que contiene compuestos lineales de alquilamonio, compuestos de imidazolio y compuestos de piridinio, conteniendo la composición compuestos de amonio en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso e inhibidores de corrosión libres de cromato en una cantidad de 0,5 a 30 % en peso, referido en cada caso al peso total de la composición. Los agentes de protección anticorrosiva usuales que se aplican como recubrimiento sobre una superficie a proteger están basados en sistemas de aglutinante-endurecedor que pueden ser diluibles en agua, diluibles en solvente o libres de solvente. Preferentemente se utilizan sistemas de 2 componentes que se mezclan recién antes de la aplicación sobre una superficie metálica. En este caso, un componente, el denominado barniz base, contiene el aglutinante y el otro componente el endurecedor. Son aglutinantes usuales, por ejemplo, las resinas epoxídicas o los polímeros hidroxifuncionales, polioles, cuyos grupos reactivos se reticulan con las sustancias utilizadas como endurecedor, como, por ejemplo, aminas e isocianatos, y conforman de esta manera una capa firme.

30

[0016] Los compuestos utilizados para la conservación de películas de recubrimiento aplicadas y curadas se denominan agentes de conservación de película. Tiene por objeto reducir o impedir la incrustación por hongos y algas en las superficies recubiertas. Para la conservación de película se utilizan usualmente fungicidas y herbicidas, como, p. ej., benzimidazoles, carbamatos y ditiocarbamatos, compuestos de

35

N-halógeno-alquiltio, 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one o diuronos halogenados.

5 [0017] La utilización de aminas cuaternarias en bajas concentraciones como agente de conservación en envase en materiales de recubrimiento líquidos es conocida para prevenir la degradación microbiana de dispersiones de aglutinante a base de agua entre la producción y el procesamiento del material de recubrimiento.

10

[0018] Sin embargo, no es conocida hasta ahora la utilización de compuestos antimicrobianamente eficaces en combinación con inhibidores de corrosión para la protección anticorrosiva de sustratos barnizados, como, p. ej., 15 aluminio o acero. Sorprendentemente se comprobó ahora que la utilización de compuestos cuaternarios de amonio junto con inhibidores de corrosión libre de cromato disminuye, respectivamente reprime, la corrosión inducida en forma microbiana.

20

[0019] Según la invención se utilizan sistemas de aglutinante a base de resinas epoxídicas o resinas de poliuretano.

25 [0020] En una forma de fabricación preferida de la presente invención se utilizan una o varias resinas epoxídicas como aglutinante que se seleccionan del grupo resinas de bisfenol A, resinas de bisfenol F, novolacs de fenol, éteres glicidílicos de cresol novolac, cicloolefinas epoxidadas, 30 compuestos glicidílicos aromáticos, compuestos N-glicidílicos de heterociclos y aminas, éteres tetraglicidílicos de glioxal-tetrafenol, éteres glicidílicos alifáticos, éteres glicidílicos cicloalifáticos y aromáticos y ésteres glicidílicos. En este caso pueden utilizarse tipos de resinas epoxídicas líquidas de viscosidad baja y 35 semiviscosas, tipos de resinas epoxídicas semisolidas y sólidas, así como sus mezclas.

[0021] En una forma de fabricación particularmente preferida de la invención se utiliza una mezcla de resinas de bisfenol A y de bisfenol F. Ventajosamente según la invención, al menos una resina de bisfenol A está seleccionada de resinas epoxídicas de bisfenol A líquidas con un contenido de epóxido entre 5,10 a 5,7 mol/kg y un equivalente de epóxido entre 175 a 185 g/mol, resinas epoxídicas de bisfenol A semisólidas con un contenido de epóxido entre 3,7 a 4,35 mol/kg y un equivalente de epóxido entre 230 a 270 g/mol y resinas epoxídicas de bisfenol A sólidas con un contenido de epóxido entre 0,16 a 2,25 mol/kg y un equivalente de epóxido entre 230 a 6000 g/mol.

Tabla 1: Grupo de las resinas epoxídicas de bisfenol A preferidas según la invención

Denominación de tipo	Contenido de epóxido [mol/kg]	Equivalente de epóxido [g/mol]
Líquida, de baja viscosidad	5,25 - 5,70	175 - 190
Líquida, semiviscosa	5,10 - 5,40	185 - 195
Semisólida	3,70 - 4,35	230 - 270
Sólida, tipo 1	1,80 - 2,25	450 - 550
Denominación de tipo	Contenido de epóxido [mol / kg]	Equivalente de epóxido [g / mol]
Sólida, tipo 2	1,45 - 1,80	550 - 700
Sólida, tipo 4	1,05 - 1,25	800 - 950
Sólida, tipo 7	0,40 - 0,62	1600 - 2500
Sólida, tipo 9	0,25 - 0,40	2500 - 4000
Sólida, tipo 10	0,16 - 0,25	4000 - 6000
Altamente molecular	< 0,05	> 20000
Resinas fenoxi	< 0,01	> 100000

[0022] Ventajosamente según la invención, al menos una resina de bisfenol F está seleccionada de resinas epoxídicas de bisfenol F líquidas con un contenido de epóxido entre 5,6 a 6,1 mol/kg y un equivalente de epóxido entre 158 a 175 g/mol, y resinas epoxídicas de bisfenol F sólidas con un contenido de epóxido entre 6 a 6,3 mol/kg y un equivalente de epóxido entre 158 a 167 g/mol.

Tabla 2: Grupo de las resinas epoxídicas de bisfenol F preferidas según la invención

Denominación de tipo	Contenido de epóxido [mol / kg]	Equivalente de epóxido [g / mol]
Sólida	6,0 - 6,3	158 - 167
Líquida, de baja viscosidad	5,7 - 6,1	164 - 175
Líquida, semiviscosa	5,6 - 6,0	167 - 179

[0023] En otra forma de fabricación preferida, el agente de protección anticorrosiva según la invención contiene, aparte de las resinas epoxídicas, uno o varios endurecedores apropiados del grupo de las poliaminas. En una forma de fabricación particularmente preferida está elegido por lo menos un endurecedor del grupo de las polietilenpoliaminas, como, p. ej., etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), 1,3-pentandiamina (DAMP), 2-metilpentametildiamina (MPMDA), dipropilenti-
 (DPTA), dietilaminopropilamina (DEAPA), trimetilhexametildiamina (TMD), polioxipropilendiaminas (tipos JEFFAMINAS D) o polioxipropilenti-
 (tipos JEFFAMINAS T), polieterpoliaminas, como, p. ej., polioxietilenpoliaminas (PEGDA), polioxipropilenpoliaminas (PPGDA), politetrahidrofuranopoliaminas (PTHFDA) o butanodioleterdiamina (BDA), propilenaminas, como, p. ej.,

propilendiamina (PDA), dipropilentriamina (DPTA) o N-aminopropilciclohexilamina (NAPCHA), alquilendiaminas, como, p. ej., hexametilendiamina (HMDA), trimetilhexametilendiamina (TMD) o metilpentametilendiamina (MPDA), aminas cicloalifáticas, como, p. ej., triciclododecandiamina (TCD), N-aminoetilpiperazina (NAEP), isoforondiamina (IPD) o diaminociclohexano (DCH), aminas aromáticas, como, p. ej., diaminodifenilmetano (DDM) o diaminodifenilsulfona (DDS), aminas aralifáticas, como, p. ej., m-xililendiamina (mXDA) y sus modificaciones como, por ejemplo poliaminoamidas, bases de Mannich y aductos epoxídicos.

[0024] Se prefiere según la invención la utilización de resinas epoxídicas y aminas en la proporción molar de los grupos epoxídicos con respecto a grupos N-H (EP:N-H) de 1:0,6 a 1:1,2, en forma particularmente preferida 1:0,7 a 1:1,1, en forma muy particularmente preferida 1:0,8 a 1:0,95.

[0025] En otra forma de fabricación preferida de la presente invención se utilizan como aglutinante uno o varios polímeros hidroxifuncionales y/o polioles que se reticulan con isocianatos monómeros, oligómeros o polímeros como endurecedor.

[0026] Son isocianatos apropiados todos los isocianatos utilizados usualmente para el endurecimiento de materiales de recubrimiento, como, por ejemplo, difenilmetanodiisocianato (MDI), así como oligómeros o polímeros a base de toluilendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato (MDI), hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano (HMDI), m-xililendiisocianato (XDI), 1,6-diisocianato de 2,2,4(2,4,4)-trimetilhexano (TMDI) o tetrametilxililendiisocyanato (TMXDI). Aparte de ello, también son apropiados los productos de reacción isocianatofuncionales de diisocianatos con

alcoholes mono- o polivalentes, como, por ejemplo, el producto de reacción de trimetilolpropano con un excedente de toluilendiisocianato (p. ej., bajo la denominación comercial "Desmodur L" de Bayer AG). Del mismo modo son
5 apropiados los poliisocianatos bloqueados y poliisocianatos microencapsulados.

[0027] Son polioles apropiados preferentemente los polioles de poliacrilato, polioles de poliéster, polioles de
10 poliéter, polioles de policarbonatos, así como policaprolactonas. Del mismo modo son apropiadas las dispersiones acuosas de polímeros hidroxifuncionales a base de poliacrilato, poliéster, poliéter, policarbonato. Del mismo modo son apropiadas las dispersiones acuosas de
15 polímeros hidroxifuncionales a base de poliurea o poliuretano.

[0028] En materiales de recubrimiento según la invención diluibles en agua se utilizan polioles mezclables con agua
20 o dispersiones de polímero e isocianatos, por ejemplo, en la proporción molar de los grupos hidroxilo con respecto a los grupos isocianato de 1:0,8 a 1:7,5, preferentemente 1:1 a 1:6, en forma particularmente preferida 1:1,5 a 1:5.

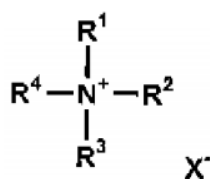
[0029] En materiales de recubrimiento según la invención a base de solvente se utilizan polioles e isocianatos, por ejemplo, en la proporción molar de los grupos hidroxilo con respecto a los grupos isocianato de 1:0,6 a 1:2, preferentemente 1:0,8 a 1:1,6, en forma particularmente
30 preferida 1:1 a 1:1,5.

[0030] Según la invención se utilizan uno o varios compuestos cuaternarios de amonio. Para lograr un efecto antimicrobiano suficiente del agente de protección anticorrosiva según la
35 invención se utiliza por lo menos 0,1 % en peso, referido al peso total de la composición, de compuestos cuaternarios de amonio. Para mantener una capacidad de procesamiento y

estabilidad suficientes de la composición se utiliza a lo sumo 5 % en peso de compuestos cuaternarios de amonio. Los compuestos de amonio se utilizan, por lo tanto, en el rango de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente en el rango de 0,2 a 2 % en peso.

[0031] Los compuestos cuaternarios de amonio utilizados según la invención están seleccionados del grupo que contiene compuestos lineales de alquiamonio de la fórmula I

10

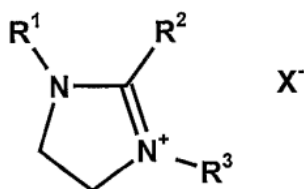


(I)

(I)

en la que R¹, R², R³ y R⁴ son en cada caso un resto de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono y X es un halógeno o sulfato de alquilo, compuestos de imidazolio de la fórmula II

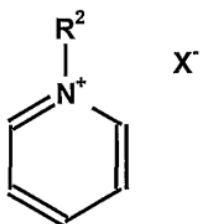
15



(II)

en la que R¹, R², y R³ son en cada caso un resto de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono y X es un halógeno o sulfato de alquilo, y compuestos de piridinio de la fórmula III

20



en la que R² es un resto de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono y X es un halógeno o sulfato de alquilo.

5

[0032] Son compuestos cuaternarios de amonio apropiados, por ejemplo, cloruros de bencil-C12-18-alquildimetilo, cloruros de bencil-C12-16-alquildimetilo, cloruros de Di-C8-10-alquildimetilo, sales de bencil-C12-18-alquildimetilo con dióxido de 1,2-benzisotiazol-3(2H)-one-1,1, dicloruro de N, N'-(decano-1,10-diildi-1(4H)-piridil-4-iliden)bis(octilamonio), cloruro de 1,3-Didecil-2-metil-1H-imidazolio, 1-[1,3-bis(hidroximetil)-2,5-dioxoimidazolidin-4-il]-1,3-bis(-hidroximetil)urea/Diazolidinylurea, cloruros de bencil-C12-14-alquildimetilo, cloruros de C12-14-alquil[(etilfenil)metil]dimetilo, hidróxidos de [2-[[2-[(2-Carboxietil)(2-hidroxietil)amino]etil]amino]-2-oxoetil]-cocosalquildimetilo y sus sales internas, 1,3-dicloro-5-etil-5-metilimidazolidina-2,4-diona, productos de reacción de ácido glutámico y N-(C12-14-alquil)propilenodiamina, 1-(6-cloropiridin-3-ilmetil)-nitroimidazolidin-2-ilidenamina (Denominación comercial: Imidacloprid), polímeros de N-metilmetanoamina (EINECS 204-697-4) con (clormetil)oxirano (EINECS203-439-8)/cloruro polímero cuaternario de amonio, (Bencilalquildimetilo (alquilo de C8-C22, saturado y no saturado, y alquilo de sebo, alquilo de coco y alquilo de soja), cloruros, bromuros o hidróxidos)/ BKC, (Dialquildimetilo (alquilo de C6-C18, saturado y no saturado, y alquilo de sebo, alquilo de coco y alquilo de soja), cloruros, bromuros y metilsulfatos)/DDAC, (Alquiltrimetilo (alquilo de C8-C18, saturado y no saturado,

30

y alquilo de sebo, alquilo de coco y alquilo de soja) cloruros, bromuros o metilsulfatos)/TMAC.

[0033] Según la invención se prefieren alquilsulfatos de
5 tetraalquilamonio, halogenuros de tetraalquilamonio, halogenuros de trialquilimidazolio, en particular metilsulfato de dodecildimetiletetilamonio, cloruro de dodecildimetiletetilamonio, y bromuro de dodecildimetiletetilamonio. En otra forma de fabricación
10 preferida de la presente invención se utilizan uno o varios inhibidores de corrosión libres de cromato que se seleccionan del grupo de los fosfatos, como, p. ej., fosfatos de cinc, ortofosfatos de cinc, fosfato de calcio, fosfato de dicalcio, fosfato de bario, borofosfato de bario, monofosfato de
15 aluminio, polifosfato o polifosfato de estroncio-aluminio, de los silicatos, como, p. ej., fosfosilicatos de estroncio, fosfosilicato de cinc, fosfosilicatos de calcio, fosfosilicatos de bario, borosilicatos de calcio o metasilicato de calcio, de los boratos, como, p. ej., borato
20 de cinc, metaborato de bario, borato de aluminio, borato de potasio, borato de calcio o borato de magnesio, de los molibdatos, como, p. ej., molibdato de calcio o molibdato de cinc, de los inhibidores orgánicos, como, p. ej., complejos metálicos orgánicos o polianilina, así como de los óxidos,
25 como, p. ej., óxido de magnesio u óxido de cinc.

[0034] Para lograr un efecto anticorrosivo suficiente de la composición según la invención se utiliza por lo menos 0,5 % en peso, referido al peso total de la composición, de
30 inhibidores de corrosión. Para mantener una capacidad de procesamiento y estabilidad suficientes de la composición se utiliza a lo sumo 30 % en peso. Preferentemente se utilizan los inhibidores de corrosión en el rango de 2,5 a 15 % en peso, en forma particularmente preferida en el rango de 5 a
35 10 % en peso.

[0035] En otra forma de fabricación, la composición según la invención presenta presenta otros aditivos que le son familiares al especialista, como, p. ej., agentes antisedimentación, emulsionantes, agentes mejoradores de
5 brillo, mejoradores de adhesión, agentes conservantes, agentes mateantes, aditivos mejoradores de flujo, aditivos reológicos, agentes antiespumantes, desaireadores, aditivos de reticulación y dispersantes, agentes humectantes de sustrato o aditivos superficiales.

10

[0036] En otra forma de fabricación, la composición según la invención presenta pigmentos y materiales de relleno como le son familiares al especialista.

15

[0037] El recubrimiento de protección anticorrosiva según la invención para depósitos de combustible se utiliza preferentemente para depósitos de metal, en particular de aluminio o aleaciones de aluminio.

20

[0038] En otro aspecto, la presente invención se refiere a un recubrimiento antimicrobiano y anticorrosivo que puede producirse a partir de una composición según la invención, aplicándose la composición según la invención sobre una superficie, en particular una superficie de metal,
25 curándose a continuación. Para la aplicación es apropiado cualquier método que le sea familiar al especialista, como, por ejemplo, rociado, pintado o pintado con rodillo. El curado puede tener lugar, p. ej., a temperatura ambiente, temperatura elevada o bajo efecto de radiación por rayos
30 infrarrojos.

Ejemplos

35

[0039] Se analizaron composiciones según la presente invención y composiciones de comparación con agentes conservantes usuales sobre la base de aglutinante con sistemas de resinas epoxídicas y de resinas de poliuretano.

ES 2 803 551 T3

Se analizaron en este caso sistemas diluibles en agua y diluibles en solvente.

Ejemplo 1: Recetas de ejemplo según la invención

5

Ejemplo 1a: Sistema de resina epoxídica diluible en agua

[0040]

10

Composición del componente base:

Ingrediente	Parte en % en peso
Mezcla de resina epoxídica a base de bisfenol-A y bisfenol-F	20
Agua	20
Inhibidor de corrosión Fosfato de cinc	5
Pigmento y material de relleno	32
Compuesto cuaternario de amonio: etilsulfato de dodecildimetiletilamonio	2
Aditivos	11
Solvente	10

[0041] Como endurecedor se utilizó un aducto de epóxido-amina. La relación de mezcla de barniz base con respecto al endurecedor se eligió de manera tal que la proporción molar de grupos epoxídicos con respecto a grupos N-H (EP:NH) era igual a 1:0,95.

15

20

Ejemplo 1b: Sistema de resinas epoxídicas diluible en solvente

[0042]

25

ES 2 803 551 T3

Composición del componente base:

Ingrediente	Parte en % en peso
Resina epoxídica a base de bisfenol-A	35
Solvente	10
Inhibidor de corrosión: trifosfato de aluminio	10
Pigmento y material de relleno	40
Compuesto cuaternario de amonio: etilsulfato de dodecildimetiletilamonio	3
Aditivos	2

[0043] Como endurecedor se utilizó una diamina alifática. La relación de mezcla de barniz base con respecto al endurecedor se eligió de manera tal que la proporción molar de grupos epoxídicos con respecto a grupos N-H (EP:NH) era igual a 1:0,95.

10 Ejemplo 1c: Sistema de poliuretano diluible en agua

[0044]

Composición del componente base:

15

Ingrediente	Parte en % en peso
Dispersión de resinas de poliuretano acuosa y alifática con contenido de grupos hidroxilo con un contenido de cuerpos sólidos del 40%, referido a la masa de la dispersión	25
Agua	20
Aditivos	2
Inhibidor de corrosión: fosfato de cinc	8
Pigmento y material de relleno	40

Compuesto cuaternario de amonio: etilsulfato de dodecildimetiletetilamonio	5
--	---

[0045] Como endurecedor se utilizó un isocianato hidrofilizado oligómero a base de HDI e IPDI. La relación de mezcla de barniz base con respecto al endurecedor se eligió de manera tal que la proporción molar de grupos hidroxilos con respecto a grupos isocianato (OH:NCO) era igual a 1:7.

Ejemplo 1d: Sistema de poliuretano diluible en solvente

10 [0046]

Composición del componente base:

Ingrediente	Parte en % en peso
Mezcla de poliol de poliéter ramificado y poliol de poliéter/poliéster ramificado	40
Solvente	10
Aditivos	2
Inhibidor de corrosión: fosfato de cinc	8
Pigmento y material de relleno	35
Compuesto cuaternario de amonio: etilsulfato de dodecildimetiletetilamonio	5

15 [0047] Como endurecedor se utilizó un isocianato oligómero a base de HDI. La relación de mezcla de barniz base con respecto al endurecedor se eligió de manera tal que la proporción molar de grupos hidroxilos con respecto a grupos isocianato (OH:NCO) era igual a 1:1,3.

20

Ejemplo 2: Ejemplos de comparación

Ejemplo 2a: Sistema de resina epoxídica diluible en agua

25 [0048]

ES 2 803 551 T3

Composición del componente base:

Ingrediente	Parte en % en peso
Mezcla de resina epoxídica a base de bisfenol-A y bisfenol-F	20
Agua	20
Inhibidor de corrosión: fosfato de cinc	5
Pigmento y material de relleno	32
Aditivos	11
Solvente	10

[0049] Como endurecedor se utilizó un aducto de epóxido-amina. La relación de mezcla de barniz base con respecto al endurecedor se eligió de manera tal que la proporción molar de grupos epoxídicos con respecto a grupos N-H (EP:NH) era igual a 1:0,95.

10 Ejemplo 2b: Sistema de resinas epoxídicas diluible en solvente

[0050]

15 Composición del componente base:

Ingrediente	Parte en % en peso
Resina epoxídica a base de bisfenol-A	35
Solvente	10
Inhibidor de corrosión: trifosfato de aluminio	10
Pigmento y material de relleno	40
Aditivos	2

[0051] Como endurecedor se utilizó una diamina alifática. La relación de mezcla de barniz base con respecto al endurecedor

ES 2 803 551 T3

se eligió de manera tal que la proporción molar de grupos epoxídicos con respecto a grupos N-H (EP:NH) era igual a 1:0,95.

5 Ejemplo 2c: Sistema de poliuretano diluible en agua

[0052]

Composición del componente base:

10

Ingrediente	Parte en % en peso
Dispersión de resinas de poliuretano acuosa y alifática con contenido de grupos hidroxilo con un contenido de cuerpos sólidos del 40%, referido a la masa de la dispersión	25
Agua	20
Aditivos	2
Inhibidor de corrosión: fosfato de cinc	8
Pigmento y material de relleno	40

[0053] Como endurecedor se utilizó un isocianato hidrofilizado oligómero a base de HDI e IPDI. La relación de mezcla de barniz base con respecto al endurecedor se eligió de manera tal que la proporción molar de grupos hidroxilos con respecto a grupos isocianato (OH:NCO) era igual a 1:7.

15

Ejemplo 2d: Sistema de poliuretano diluible en solvente

20 [0054]

Composición del componente base:

Ingrediente	Parte en % en peso
Mezcla de polirol de poliéter ramificado y polirol de poliéter/poliéster ramificado	40

Solvente	10
Aditivos	2
Inhibidor de corrosión: fosfato de cinc	8
Pigmento y material de relleno	35

[0055] Como endurecedor se utilizó un isocianato hidrofilizado oligómero a base de HDI e IPDI. La relación de mezcla de barniz base con respecto al endurecedor se eligió de manera tal que la proporción molar de grupos hidroxilos con respecto a grupos isocianato (OH:NCO) era igual a 1:7.

Ejemplo 3: Análisis microbiano

[0056] Por medio de filtración se separaron microorganismos de una muestra de queroseno y se los determinó taxonómicamente. Se clasificaron los siguientes hongos: *Alternaria alternata*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Botrytis cinerea*, *Cladosporium cladosporioides*, *Cladosporium herbarum*, *Epicoccum nigrum*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium brevicompactum*, *Penicillium expansum*, *Penicillium rugulosum*, *Penicillium spinulosum* und *Penicillium variable*, así como levaduras no identificadas. Estos aislados se utilizaron en los siguientes análisis microbianos.

Ejemplo 3a: Análisis sobre el efecto antimicrobiano

[0057] En este análisis, las probetas de ensayo recubiertas con las correspondientes recetas de ejemplo se sometieron (incubaron) a los hongos mencionados anteriormente por un lapso especificado y bajo condiciones de temperatura y humedad especificadas. Las probetas de ensayo se sometieron a esporas de hongos que estaban distribuidas sobre un medio de cultivo que posibilitaba su crecimiento. Después de la incubación se determinó visualmente la magnitud de la incrustación sobre las probetas de ensayo, habiéndose

ES 2 803 551 T3

establecido los parámetros según un procedimiento de valoración numérico (ver Tabla 3).

Tabla 3: Tabla de valoración

0	no se reconoce incrustación, tampoco bajo el microscopio
1	la incrustación apenas se reconoce a simple vista, bajo el microscopio se la reconoce claramente (ampliada 50 veces)
2	incrustación leve, cubre menos del 25 % de la probeta de ensayo
3	la incrustación cubre más del 25 % de la superficie de la probeta de ensayo

5

Realización:

[0058] Las probetas de ensayo se obtuvieron mediante recubrimiento unilateral de secciones de chapa de aluminio (material: Clad AA2024 clad con anodizado por ácido crómico) de 40 x 50 mm con las recetas a analizar. Bajo condiciones asépticas se vertió una cantidad suficiente de medio completo de agar y medio de agar con contenido de queroseno en placas de Petri, de modo que se obtuvo un nivel de líquido con una profundidad de 5 a 10 mm. Las probetas de ensayo se colocaron individualmente sobre el medio de agar solidificado en las placas de Petri. Sobre la superficie de las placas de ensayo y del medio se distribuyó una cantidad correspondiente de suspensión inoculante que contenía esporas de los microorganismos mencionados anteriormente. Las placas de Petri se cerraron y se incubaron durante aproximadamente 4 semanas a 25 ± 1 °C y a una humedad de aire relativa mayor que 90 % (como se la alcanza usualmente en placas de Petri cerradas).

25

[0059] La tabla 4 muestra los resultados de la posterior valoración visual de la incrustación sobre las probetas de ensayo.

Ejemplo 3b: Simulación de depósito

[0060] Para ello, las probetas de ensayo (150x 80 mm), que como se describió en el ejemplo 3a se recubrieron cada una unilateralmente con las recetas a analizar, se colocaron en un recipiente de vidrio que por cada 1 l de agua contenía 2 ml de queroseno. Las probetas de ensayo se rociaron a continuación con una solución de extracto de levadura al 0,1 % para imitar una contaminación biológica. Después del secado se roció una suspensión de los hongos mencionados anteriormente sobre la superficie de las probetas de ensayo. A continuación, se incubaron las probetas de ensayo en el recipiente de vidrio durante 4 semanas.

[0061] Después de la incubación se determinó visualmente la magnitud de la incrustación sobre las probetas de ensayo, habiéndose establecido los parámetros según el procedimiento de valoración numérico mencionado anteriormente (ver Tabla 3). En la Tabla 4 también está resumidos los resultados de este análisis.

Tabla 4: Resultados de ensayo

Ensayo	Ejemplo				Ejemplo de comparación			
	1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d
Efecto antimicrobiano (ejemplo 3a)	0	1	0	0	3	3	3	2
Simulación de depósito (ejemplo 3b)	0	0	0	0	3	2	2	3

REIVINDICACIONES

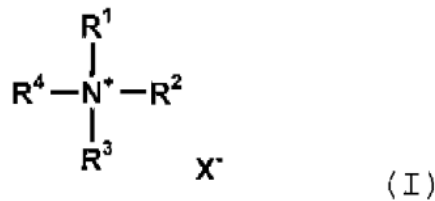
1. Utilización de una composición como recubrimiento de protección anticorrosiva para depósitos de combustible, caracterizada por que la composición contiene

- por lo menos un aglutinante seleccionado de polioles, polímeros hidroxifuncionales o resinas epoxídicas,

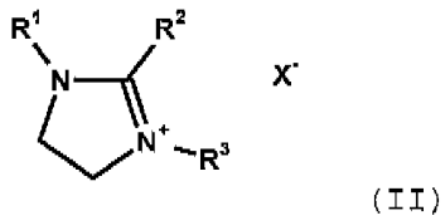
- por lo menos un endurecedor,

- por lo menos un inhibidor de corrosión seleccionado del grupo que contienen fosfatos, silicatos, boratos, molibdatos, inhibidores orgánicos y óxidos,

- y por lo menos un compuesto cuaternario de amonio seleccionado del grupo que contiene compuestos lineales de alquilamonio de la fórmula I

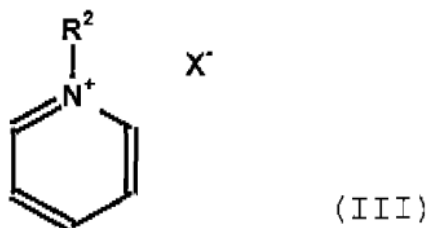


en la que R¹, R², R³ y R⁴ son en cada caso un resto de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono y X es un halógeno o sulfato de alquilo, compuestos de imidazolio de la fórmula II



en la que R^1 , R^2 , y R^3 son en cada caso un resto de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono y X es un halógeno o sulfato de alquilo, y compuestos de piridinio de la fórmula III

5



en la que R^2 es un resto de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono y X es un halógeno o sulfato de alquilo, conteniendo la composición una cantidad de compuestos cuaternarios de amonio de 0,1 a 5 % en peso y una cantidad de inhibidores de corrosión de 0,5 a 30 % en peso, referidos en cada caso al peso total de la composición.

15

2. Utilización de la composición según la reivindicación 1, caracterizada por que la composición contiene una cantidad de inhibidor de corrosión de 2,5 a 15 % en peso, preferentemente 5 a 10 % en peso, referido al peso total de la composición.

20

3. Utilización de la composición según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la composición contiene por lo menos un poliol que está seleccionado del grupo que contiene polioles de poliacrilato, polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de policarbonato y policaprolactonas.

25

4. Utilización de la composición según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la composición contiene por lo menos un polímero hidroxifuncional que está seleccionado del grupo de los

30

poliacrilatos, poliésteres, poliéteres,
policarbonatos, poliureas y poliuretanos.

5. Utilización de la composición según las
5 reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la
composición contiene por lo menos una resina epoxídica
que está seleccionada del grupo que contiene resinas de
bisfenol A, resinas de bisfenol F, novolacs de fenol,
éteres glicidílicos de cresol novolac, cicloolefinas
10 epoxidadas, compuestos glicidílicos aromáticos,
compuestos N-glicidílicos de heterociclos y aminas,
éteres tetraglicidílicos de glioxal-tetrafenol, éteres
glicidílicos alifáticos, éteres glicidílicos
cicloalifáticos y éteres glicidílicos aromáticos.
15
6. Utilización de la composición según una de las
reivindicaciones 1 a 5 como recubrimiento de protección
anticorrosiva para depósitos de combustible de aluminio
o aleaciones de aluminio.
20
7. Utilización de la composición según la reivindicación
6 como recubrimiento interno.