

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/203084 A1

(43) Fecha de publicación internacional
22 de diciembre de 2016 (22.12.2016) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C08G 18/76 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2016/070452

(22) Fecha de presentación internacional:
15 de junio de 2016 (15.06.2016)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201530829 15 de junio de 2015 (15.06.2015) ES

(71) Solicitante: **ACONDICIONAMIENTO TARRASENSE**
[ES/ES]; C. de la Innovació, 2, 08225 Terrassa (ES).

(72) Inventores: **MOLINA PÉREZ, Laura**; C. de la Innovació, 2, 08225 Terrassa (ES). **BAUTISTA PÉREZ, Lorenzo**; C. de la Innovació, 2, 08225 Terrassa (ES). **BOSCH GALLEGO, Montserrat**; C. de la Innovació, 2, 08225 Terrassa (ES). **SERRET ANDREU, Anna**; C. de la Innovació, 2, 08225 Terrassa (ES). **CRESPO SOLANA, Eulalia**; C. de la Innovació, 2, 08225 Terrassa (ES). **AUBOUY, Laurent**; C. de la Innovació, 2, 08225 Terrassa (ES).

(74) Mandatario: **PONTI SALES, Adelaida**; C. Consell de Cent, 322, 08007 Barcelona (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR PREVENTING BIOLOGICAL CORROSION ON SURFACES

(54) Título : PROCEDIMIENTO PARA PREVENIR LA CORROSIÓN BIOLÓGICA EN SUPERFICIE

(57) Abstract: The invention relates to a method for preventing biological corrosion on surfaces. In particular, the invention relates to a method for preventing corrosion as a result of the fungus, *Hormoconis resinae* on metal surfaces. In said method, a polyurethane coating is formed comprising an antimicrobial agent that impedes the growth of the fungus on the surface, and reduces the capacity for adhesion of spores and for the formation of a biofilm over the treated surface. The invention also relates to an antimicrobial coating that can be produced in accordance with the method according to the invention, and to the use thereof for the prevention of biological corrosion on surfaces.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento para prevenir la corrosión biológica en superficie. En particular, se refiere a un procedimiento para prevenir la corrosión debida al hongo *Hormoconis resinae* en superficies metálicas. En dicho procedimiento se forma un recubrimiento de poliuretano que comprende un agente antimicrobiano que impide el crecimiento del hongo en superficie, y reduce la capacidad de adhesión de esporas y formación de biofilm sobre la superficie tratada. También se refiere a un recubrimiento antimicrobiano obtenible de acuerdo con el procedimiento de la invención, y a su utilización para prevenir la corrosión biológica en superficie.



WO 2016/203084 A1

PROCEDIMIENTO PARA PREVENIR LA CORROSIÓN BIOLÓGICA EN SUPERFICIE

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento para prevenir la corrosión de origen biológico en superficie. En particular, la presente invención se refiere a un nuevo
5 procedimiento capaz de formar un recubrimiento de base poliuretano y propiedades biocidas en una superficie susceptible de presentar corrosión biológica de manera fácil y segura, así como al nuevo recubrimiento de propiedades antimicrobianas obtenido con el procedimiento. En particular, la invención se refiere a un nuevo procedimiento para prevenir la corrosión biológica en una superficie metálica.

10 Estado de la técnica anterior

La contaminación biológica de fluidos es un problema en su extracción, producción, distribución, operación y almacenamiento. La corrosión derivada de dicha contaminación biológica se ha observado, por ejemplo, en acero y en aluminio, pintados o no, en contacto con fluidos, tales como combustibles, contaminados con microorganismos, como pueden ser
15 los hongos.

Los microorganismos pueden crecer en determinados fluidos, manteniéndose activos en la fase acuosa y empleando, por ejemplo, los hidrocarburos como alimento. En algunos casos también pueden utilizar algunos de los aditivos como fuente de nutrientes.

Bacterias y hongos pueden crecer en la fase acuosa que se encuentra en estos fluidos, así
20 como sobre las superficies que los rodean provocando corrosión biológica en dichas superficies. En particular, la corrosión biológica es debida a la influencia de estos microorganismos sobre la cinética de los procesos de corrosión de superficies metálicas, causada por la adhesión de los microorganismos en dichas superficies.

La contaminación biológica microbiana ocasiona varios problemas, entre ellos, la generación
25 de productos de degradación e incrustaciones en las superficies en contacto que conducen a la corrosión de los mismos; la transferencia de incrustaciones a, por ejemplo, tuberías puede ocasionar taponamientos de las mismas, e incluso el paro de un motor conectado a las mismas. Además, si dichas incrustaciones llegan a la cámara de combustión del motor se producen emisiones contaminantes más elevadas.

30 El tipo de organismo y el daño que producen depende del tipo de fluido y de los aditivos que se encuentran en el mismo. Entre los microorganismos que se pueden encontrar en, por

ejemplo, combustibles tipo diésel se pueden mencionar el *Aspergillus flavus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Agrobacterium tumefaciens*, *Ralstonia pickettii*, siendo el más destacado el hongo filamentoso *Hormoconis resinae*, que se encuentra presente en aproximadamente el 70% de los casos de contaminación detectada en dicho combustible. El 30% restante incluye bacterias, otros hongos y algunas levaduras. Los hongos son bien conocidos como productores de ácidos orgánicos, que son capaces de contribuir a la corrosión microbiológica.

El hongo *H. resinae* es el que causa más daños por varias razones. Por un lado, su tamaño y volumen, ya que produce mayor cantidad de biomasa en comparación con otras bacterias y hongos. Por otro lado, es la mayor causa de corrosión biológica en, por ejemplo, depósitos de combustible. Finalmente, porque *H. resinae* crece en la interfase entre el agua y el combustible, empezando normalmente en una pequeña gota de agua, recubriéndola, y continuando el crecimiento de modo que se adhiere firmemente a la superficie en contacto con el fluido.

Los subproductos orgánicos ácidos excretados por este tipo de hongo disuelven o complejan el cobre, cinc y hierro de las aleaciones de aluminio empleadas en, por ejemplo, aviación, automoción, canalizaciones o sus componentes e uniones, formando puntos de corrosión que persisten en las condiciones anaeróbicas establecidas bajo el micelio del hongo.

Así, para evitar la corrosión de origen biológico en una superficie, por ejemplo en contacto con combustible, se ha venido empleando la eliminación periódica del agua de los mismos, y la adición rutinaria de biocidas solubles en agua al combustible con el fin de evitar el crecimiento microbiano y en una concentración máxima que no modifique significativamente las propiedades del combustible. Los problemas aparecen cuando se ha agotado el biocida o se ha subestimado la cantidad de agua presente en el combustible.

También se han intentado formar emulsiones entre el agua y el combustible, pero las mismas han conducido a un crecimiento acelerado de los hongos al incrementar la superficie interfacial entre el agua y el combustible y, con ello la disponibilidad de nutrientes y oxígeno.

Otra aproximación para abordar dicho problema ha sido descrita en Lackner *et al.*, *Prevention of Biofouling in Hydrocarbons by Antimicrobial Vessel and Pipeline Coating for Cost Savings and an Increase in Safety and Reliability*, Iranian J. Oil Gas Sci. Technol., 2013, 2(2), 1-7. En dicho artículo se describe la aplicación de un recubrimiento epoxi que

contiene un óxido de un metal de transición, como MoO_3 y WO_3 , en su matriz. Dichos óxidos exhiben un fuerte efecto antibacteriano en las superficies de los depósitos de combustible, que se basa en la formación de ácido molibídico o tungstíco por reacción de los óxidos con agua. De esta forma se reduce el pH de la superficie a un valor de aproximadamente 4,5 - 5,5. La pared celular de las bacterias es destruida al entrar en contacto con la superficie ácida. Esta tecnología, que trabaja por contacto, presenta el problema que el biocida permanece en la superficie protegida y, al no producirse una lixiviación, no llega con facilidad a la interfase entre el agua y el combustible, que es donde crece especialmente el hongo *H. resinae*.

Con la misma finalidad, la solicitud de patente canadiense CA-A-2869523 describe un material compuesto que comprende un material de soporte, un agente antimicrobiano y al menos un agente hidrófilo. El agente antimicrobiano se selecciona de entre MoO_3 y WO_3 , eventualmente en combinación con los metales Mo o W. El material de soporte se selecciona de un grupo que incluye polímeros orgánicos, siliconas, vidrios, cerámicas, ceras, resinas, colorantes, barnices, textiles, telas y/o madera. En los ejemplos se describen ensayos de eficiencia frente a *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa*, pero no frente a hongos como *H. resinae*. Una de las aplicaciones de este material compuesto mencionada en la patente canadiense es que puede emplearse como pinturas marinas para evitar la incrustación de organismos en superficie.

A pesar de las soluciones técnicas descritas en el estado de la técnica para evitar la incrustación de microorganismos y la consiguiente corrosión biológica en superficie, persiste la necesidad de disponer de un procedimiento para la protección de superficies susceptibles de presentar corrosión biológica en superficie, en particular la originada por el hongo *H. resinae*.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es un procedimiento para prevenir la corrosión biológica en superficie. En particular, la presente invención proporciona un nuevo procedimiento capaz de formar un recubrimiento de base poliuretano con propiedades biocidas en una superficie susceptible de presentar corrosión biológica para prevenir de una manera fácil y segura la corrosión biológica en la superficie con el recubrimiento.

También forma parte del objeto de la invención un recubrimiento en superficie obtenible de acuerdo con el procedimiento de la invención y el uso del mismo para prevenir la corrosión biológica en una superficie susceptible de presentar corrosión biológica

Forma parte también del objeto de la invención un equipo o accesorio provisto de una superficie susceptible de presentar corrosión biológica y recubierta de acuerdo con el procedimiento de la invención.

En una realización, el equipo o accesorio puede ser de aplicación en aviación, automoción,
5 canalizaciones e uniones, en general.

En otra realización, la superficie susceptible de corrosión biológica es una superficie metálica.

Figuras

En la Figura 1 se muestra el resultado de los ensayos efectuados en el Ejemplo 4, con
10 placas de agar inoculadas con el hongo *H. resinae*. En la parte superior A se encuentran las placas de agar en las que se introdujo una plancha de aluminio recubierta con un recubrimiento de poliuretano sin agente antimicrobiano. En la parte central B se encuentran las placas de agar en las que se introdujo una plancha de aluminio recubierta con un recubrimiento de poliuretano con un 3% en peso de piritionato de zinc sobre el peso del
15 recubrimiento seco, y en la parte inferior C se encuentran las placas de agar en las que se introdujo una plancha de aluminio recubierta con un recubrimiento de poliuretano con un 5% en peso de piritionato de zinc sobre el peso del recubrimiento seco. Se observa en dicha figura que la presencia del agente antimicrobiano genera una amplia zona de inhibición para el crecimiento del hongo *H. resinae* alrededor de la plancha de aluminio.

20 Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención es un procedimiento para prevenir la corrosión biológica en superficie mediante la formación de un recubrimiento de poliuretano que se caracteriza por el hecho de que comprende aplicar una composición sobre la superficie susceptible de presentar corrosión biológica, comprendiendo la composición:

- 25
- a) un compuesto con al menos dos grupos isocianato,
 - b) un compuesto poliol con al menos dos grupos hidroxilo, y
 - c) una cantidad efectiva de piritionato de zinc,

para formar un recubrimiento de poliuretano de propiedades antimicrobianas

Los autores de la presente invención han desarrollado un procedimiento para prevenir la corrosión biológica en superficie mediante un recubrimiento de poliuretano que comprende piritionato de zinc como compuesto antimicrobiano, que se encuentra dispersado en la matriz del recubrimiento. Dicho recubrimiento presenta, sorprendentemente, dos efectos: por un lado libera de forma controlada dicho compuesto antimicrobiano, de modo que inhibe el crecimiento microbiano, en particular del hongo *H. resinae*, y por otro presenta una tensión superficial reducida que no favorece la adherencia de los microorganismos sobre la superficie recubierta con dicho poliuretano.

En la presente descripción, así como en las reivindicaciones, las formas singular “un”, “una” y “el” o “la” incluyen la referencia en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

La corrosión biológica

Por corrosión biológica se entiende aquella corrosión que es debida a la influencia de los microorganismos sobre la cinética de los procesos de corrosión, principalmente de los metales, causada por la adhesión de los microorganismos a las superficies.

El procedimiento de la invención se emplea para prevenir preferiblemente la corrosión biológica causada por un microorganismo seleccionado del grupo formado por las bacterias: *Aerobacter aerogenes*, *Achromobacter*, *Bacillus mycoides*, *B. subtilis*, *Bacillus* sp., *Brevibacterium*, *Clostridium*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *Flavobacterium*, *Micrococcus* sp., *Pseudomonas aeruginosa*, *Ps. Fluorescens*, *Pseudomonas* sp., *Sarcina hansenii*, *Staphylococcus*, *Actinomyces*, *Cylindrogloea bacterifera*, *Nocardia* sp., *Sorangium* sp., *Sphaerotilus natans*, *Streptomyces*; y por los hongos y levaduras: *Aspergillus amstelodami*, *A. flavus*, *A. flavipes*, *A. niger*, *Aspergillus* sp., *Alternaria* sp., *Cephalosporium* sp., *Cladosporium* sp. (Hormodendrum), *Conidiobolus* sp., *Fusarium* sp., *Helminthosporium* sp., *Paecilomyces* sp., *Penicillium luteum*, *Penicillium* sp., *Phialophora* sp., *Pullularia* sp., *Spicaria* sp., *Stysanus* sp., *Stemphylium* sp., *Syncephalastrum*, *Trichoderma viride*, *Ustilago* sp., *Candida*, *Rhodotorula*.

Los autores de la presente invención han comprobado que el procedimiento de la invención es también útil para prevenir la corrosión biológica causada por *Escherichia Coli* (*E. Coli*) y *Legionella*.

En algunos documentos del estado de la técnica, el microorganismo *Stysanus* sp, se denomina como *Stypanus* sp.

En el contexto de la invención se entiende por “prevenir la corrosión biológica” inhibir el crecimiento de los microorganismos y la formación de biofilm, en particular del hongo *H. resinae*, en una superficie susceptible de corrosión biológica con la finalidad de evitar y/o reducir la corrosión en dicha superficie debida a la presencia de dichos microorganismos.

- 5 En una realización, el microorganismo más perjudicial en una superficie en contacto con fuel es el *Cladosporium resinae* (conocido también como *Hormoconis resinae*), que es la principal causa de corrosión microbiana. El hongo *H. resinae* puede vivir en equipos o accesorios en contacto con combustible, en particular en depósitos destinados a almacenar combustible para aviones, y aprovecha los hidrocarburos presentes en el mismo y trazas de
10 agua para su crecimiento. Los subproductos excretados por dicho hongo generan una corrosión sobre el aluminio y sus aleaciones que se emplean para la construcción de los depósitos de combustible. En una realización preferida, el procedimiento de la invención está particularmente dirigido a prevenir la corrosión biológica causada por dicho hongo.

El recubrimiento de poliuretano

- 15 Al ejecutar el procedimiento de la invención se consigue que la superficie susceptible de presentar corrosión biológica, normalmente la superficie interior de un equipo o accesorio, esté recubierta con un recubrimiento de poliuretano.

En una realización, dicha superficie es la superficie interior de un equipo o accesorio en contacto con combustible, tal como una bomba para combustible, una canalización provista
20 de una pluralidad de tuberías, válvulas, elementos de unión, etc, en contacto con fluidos de combustible.

En otra realización, dicha superficie es la superficie interior de un equipo o accesorio en contacto con agua, tal como un depósito de almacenamiento de agua potable, una bomba para agua potable, una canalización provista de una pluralidad de tuberías, válvulas,
25 elementos de unión, etc, en contacto con fluidos de agua potable.

En todavía otra realización, dicha superficie es la superficie de un equipo o accesorio en contacto con fluidos susceptibles de poseer contaminación biológica como, por ejemplo, fluidos de pretratamiento superficial que se utilizan en la industria en general y en el sector de automoción, en particular.

- 30 La superficie a recubrir de acuerdo con el procedimiento de la invención puede ser nueva, es decir, puede corresponder a un equipo o accesorio en el que no se haya almacenado o circulado todavía un fluido, o bien puede corresponder a un equipo o accesorio en uso, que

se ha sometido a un procedimiento de limpieza para eliminar residuos orgánicos y restos de corrosión, y que se trata con el procedimiento de la invención para prevenir la corrosión biológica.

En una realización preferida, el recubrimiento de poliuretano se aplica sobre la superficie interna de un equipo tal como un depósito que está recubierto por una imprimación de resina epoxi. En una realización todavía más preferida, el recubrimiento de poliuretano se aplica sobre una imprimación de resina epoxi que todavía no está completamente curada. Este último caso es bien conocido en el campo de las pinturas, y se denomina una aplicación húmedo sobre húmedo (en inglés *wet on wet*).

La aplicación sobre una imprimación de resina epoxi que no está completamente curada permite un mejor anclaje del recubrimiento de poliuretano en la capa de imprimación, puesto que los grupos epoxi de la misma pueden reaccionar con los grupos hidroxilo presentes en la composición de isocianato y poliol.

También forma parte del objeto de la invención un recubrimiento obtenible de acuerdo con el procedimiento de la invención, en el que la composición que forma el recubrimiento de poliuretano se aplica en húmedo sobre húmedo sobre la capa de imprimación de resina epoxi.

Forma parte también del objeto de la invención un equipo o accesorio recubierto interiormente de acuerdo con el recubrimiento antimicrobiano de la invención. En una realización preferida, el equipo es un depósito de combustible de avión.

El recubrimiento de poliuretano antimicrobiano se obtiene al aplicar una composición que comprende un compuesto con al menos dos grupos isocianato y un compuesto poliol con al menos dos grupos hidroxilo, que adicionalmente incluye el piritionato de zinc como componente antimicrobiano, y, opcionalmente, otros componentes, que se detallan más adelante.

Un poliuretano es un polímero que se obtiene por condensación de un compuesto con dos o más grupos isocianato y un compuesto poliol con dos o más grupos hidroxilo.

El procedimiento de la invención incluye además la etapa de secado o curado del recubrimiento de poliuretano. En esta etapa se forman los enlaces entre el compuesto con grupos isocianato y el compuesto con grupos hidroxilo. La etapa de curado se puede efectuar a temperatura ambiente durante un período comprendido entre 6 y 10 horas, o bien a temperaturas más elevadas como, por ejemplo, a 80° C durante aproximadamente 30

minutos, asegurando así la completa evaporación de los solventes empleados en la formulación.

El compuesto con grupos isocianato

Los compuestos con dos o más grupos isocianato, preferiblemente dos grupos, pueden ser alifáticos o aromáticos. Entre los diisocianatos alifáticos se pueden mencionar, por ejemplo, diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano (H_{12} MDI); diisocianato de 1,4-ciclohexano (CDI); diisocianato de isoforona (IPDI); diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI); diisocianato de 1,1,6,6-tetrahidroperfluorohexametileno (TFDI); diisocianato de dimerilo (DDI); 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano; 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano; 5-isocianato-(4-isocianatobut-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano; 1-isocianato-2-(3-isocianato-prop-1-il)ciclohexano; 1-isocianato-2-(3-isocianatoet-1-il)ciclohexano; 1,2-diisocianato-ciclobutano; 1,3-diisocianatociclobutano; 1,2-diisocianatociclopentano; 1,3-diisocianatociclopentano; 1,2-diisocianatociclohexano; 1,3-diisocianatociclohexano; d ciclohexil-metano-2,4'-diisocianato; diisocianato de trimetileno; diisocianato de tetrametileno; diisocianato de pentametileno; diisocianato de etiletileno; diisocianato de trimetilhexano; diisocianato de heptametileno; 2-heptil-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentilciclohexano; 1,2-, 1,4-, y 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano; 1,2-, 1,4-, y 1,3-bis(2-isocianatoet-1-il)ciclohexano; 1,3-bis(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano; 1,2-, 1,4- y 1,3-bis(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano. Entre los diisocianatos aromáticos se pueden mencionar, entre otros, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 2,6- y 2,4-tolueno (TDI).

En el procedimiento de la invención se emplea preferiblemente un diisocianato seleccionado de entre el grupo formado por diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano (H_{12} MDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano (CDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de 1,1,6,6-tetrahidroperfluorohexametileno (TFDI), diisocianato de dimerilo (DDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 2,6- y 2,4-tolueno (TDI). Más preferiblemente se emplea diisocianato de 2,6- y 2,4-tolueno (TDI).

Dichos compuestos se pueden encontrar disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo las denominaciones Basonat[®] HB 175 MP/X (poliisocianato alifático basado en HDI) de la compañía BASF; Desmodur[®] L75 (poliisocianato aromático basado en TDI) y el Bayhydur[®] XP 2451 (poliisocianato alifático hidrofílico basado en HDI) de la compañía Bayer; Polurene[®] MT90 (poliisocianato alifático basado en HDI) y Polurene[®] 2391 (isocianurato aromático alifático) de la compañía Sapici; y Tolonate[®] HDB 75 Bx (biuret de polisocianato alifático

basado en HDI) de la compañía Vencorex. En el procedimiento de la invención se emplea preferiblemente Desmodur® L75, que es un poliisocianato aromático basado en TDI, con un contenido de grupos isocianato comprendido entre el 12,9% y el 13,7%, y un contenido no volátil comprendido entre el 73% y el 77%.

5 El compuesto poliol

El compuesto poliol tiene generalmente un peso molecular comprendido entre 200 y 10.000 g/mol, preferiblemente entre 800 y 5.000 g/mol. Los polioles que se emplean habitualmente son poliéteres y poliésteres que comprenden grupos hidroxilo. También se pueden emplear otros polímeros que comprenden grupos hidroxilo en una estructura de policarbonato, policaprolactona, o polibutadieno.

En el procedimiento de la invención el poliol se selecciona preferiblemente de entre poliéter con grupos hidroxilo y poliéster con grupos hidroxilo, más preferiblemente es un poliéster con grupos hidroxilo, y todavía más preferiblemente es un poliéster con grupos hidroxilo y saturado.

15 Un poliol poliéter se obtiene generalmente por reacción de epóxidos, como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, o mezclas de los mismos, con un poliol monomérico como, por ejemplo, glicerina, pentaeritritol, trimetilolpropano, neopentilglicol, etilenglicol, o sacarosa, en presencia de un catalizador como, por ejemplo, hidróxido potásico.

Un poliol poliéster se obtiene generalmente por condensación de un poliol, como los
20 mencionados en el párrafo anterior, con un ácido policarboxílico o sus derivados como, por ejemplo, anhídrido ftálico, ácido adípico, anhídrido *ter*-ftálico, o anhídrido trimelítico.

Dichos compuestos se pueden encontrar disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo las denominaciones Synthoester® 1165 (poliéster hidroxílico saturado) de la compañía Synthopol; Tri-Rez® Polyol 1030A-300 Polyester Resin (poliéster poliol saturado lineal) de la
25 compañía Geo Specialty Chemicals; Baycoll® AD 2047 (poliéster poliol lineal) y Desmophen® 1150 (polialcohol ramificado con grupos éster y éter) de la compañía Bayer; CA-2010 (poliéster poliol) de la compañía Chanda Chem; Urethall® 4050-55 (poliéster poliol alifático, lineal, saturado) de la compañía Hallstar; Capa® 2055 (poliéster diol lineal) de la compañía Perstorp; Aroplaz® 5885 (poliéster poliol) de la compañía Reichhold; y Stepanpol® PD-200
30 LV (poliéster de anhídrido ftálico y dietilenglicol) de la compañía Stepan. En el procedimiento de la invención se emplea preferiblemente el Synthoester® 1165 que es un poliéster hidroxílico saturado con un índice de hidroxilo comprendido entre 240 y 290 mg KOH/g con

respecto al contenido no volátil, que representa un contenido de grupos hidroxilo de aproximadamente 8% en peso con respecto al contenido no volátil.

El recubrimiento de poliuretano se obtiene al combinar cantidades apropiadas del isocianato y del poliol para conseguir una proporción molar comprendida entre 0,9:1,0 y 2,0:1,0 entre los grupos reactivos isocianato e hidroxilo, preferiblemente entre 0,9:1,0 y 1,5:1,0, aún más preferiblemente entre 1,0:1,0 y 1,2:1,0, y todavía más preferiblemente 1,0:1,0. Así, por ejemplo, en este caso más preferido, si se utiliza Synthoester® 1165 como fuente de grupos hidroxilo y Desmodur® L75 como fuente de grupos isocianato, se emplean 100 partes en peso del primero por cada 100 partes en peso del segundo.

10 El componente antimicrobiano

La composición que se emplea para obtener el recubrimiento de poliuretano antimicrobiano comprende, además del compuesto con grupos isocianato, y del compuesto con grupos hidroxilo, una cantidad efectiva de piritionato de zinc como componente antimicrobiano. Generalmente se emplea una cantidad de piritionato de zinc que se encuentra comprendida entre el 0,5% y el 10% en peso/peso sobre el contenido en sólidos del recubrimiento, preferiblemente entre el 1% y el 7%, y aún más preferiblemente entre el 3% y el 5%.

Se entiende por cantidad efectiva aquella cantidad de agente antimicrobiano que es efectiva para inhibir el crecimiento vegetativo del hongo *H. resinae*, y se puede determinar de acuerdo con el método descrito en los ejemplos. El piritionato de zinc es un compuesto común en la industria y se puede obtener fácilmente de diversas fuentes comerciales.

Otros componentes

La composición que se emplea para obtener el recubrimiento de poliuretano antimicrobiano puede incluir además otros componentes seleccionados de entre el grupo formado por pigmentos, disolventes, catalizador, agentes reológicos, agentes dispersantes-humectantes, agentes anti-piel, y mezclas de los mismos. Las cantidades de estos componentes adicionales pueden ser ajustadas fácilmente por el experto en la materia mediante ensayos de rutina y teniendo en cuenta las indicaciones de los proveedores de los mismos.

Los pigmentos se pueden incluir en la composición para obtener un efecto anticorrosivo o mejorar los resultados aplicativos. Entre ellos se pueden mencionar, por ejemplo, óxido de hierro, talco, carbonato cálcico, arcilla, y dióxido de titanio.

Los disolventes se acostumbran a incorporar a la composición para solubilizar y/o compatibilizar los componentes con grupos isocianato con los componentes con grupos hidroxilo, y los otros componentes de la formulación. También facilitan la aplicación de la composición con una viscosidad apropiada. El disolvente puede ser un único disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados no limitantes para su uso en las composiciones de la presente invención incluyen hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, alcoholes minerales, queroseno); hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, la nafta disolvente 100, 150, 200); alcoholes (por ejemplo, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol); cetonas (por ejemplo, acetona, 2-butanona, 4-hidroxi-4-metilpentan-2-ona, ciclohexanona, aril metil cetonas, aril cetonas, metil isoamil cetonas); ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo); glicoles (por ejemplo, butilglicol); éteres de glicol (por ejemplo, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de propilenglicol); ésteres de éteres de glicol (por ejemplo, acetato de butilglicol, acetato de metoxipropilo); y sus mezclas. Preferiblemente se emplea una combinación de xileno y acetato de etilo. En la composición que se emplea para obtener el recubrimiento de poliuretano el contenido de disolvente es generalmente no superior al 22% en peso con respecto al peso total de la composición. De esta forma se mantiene un contenido bajo de disolventes en la composición, para así cumplir con las regulaciones sobre los límites de la concentración de compuestos volátiles.

El catalizador se puede incluir en la composición para facilitar el endurecimiento del recubrimiento. Dicho catalizador puede ser un compuesto orgánico metálico (por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, diacetato de dibutilestaño, naftenato de plomo, naftenato de cobalto, 2-etilhexanoato de plomo, 2-etilhexanoato de hierro), un éster fosfórico (por ejemplo, fosfato de monobutilo, fosfato de dibutilo), o una amina terciaria (por ejemplo, trietilendiamina).

Los agentes reológicos se pueden incluir en la composición para mejorar la estabilidad de la misma y facilitar la aplicación. Dichos compuestos permiten modificar las características reológicas de la composición para obtener un comportamiento altamente tixotrópico, reduciendo de esta forma los problemas derivados de la sedimentación de los pigmentos y del descuelgue del recubrimiento al ser aplicado. En el mercado se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo la denominación Byk®-D 410 de la compañía Altana. En la composición que se emplea para obtener el recubrimiento de poliuretano el contenido de agente reológico se encuentra comprendido generalmente entre el 0,1% y el 5% en peso con

respecto al peso de piritionato de zinc, preferiblemente entre el 1% y el 3%, y más preferiblemente entre el 2,5% y el 3%.

Los agentes humectantes-dispersantes se pueden incluir en la composición para facilitar la dispersión de los pigmentos en la misma. En el mercado se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo la denominación Disperbyk®-2155 de la compañía Altana. En la composición que se emplea para obtener el recubrimiento de poliuretano el contenido de agente humectante-dispersante se encuentra comprendido generalmente entre el 0,1% y el 5% en peso con respecto al peso de piritionato de zinc, preferiblemente entre el 0,25% y el 1%, y más preferiblemente entre el 0,3% y el 0,5%.

- 10 Los agentes anti-piel se pueden incluir en la composición para evitar la formación de piel en la superficie del recipiente en el que se encuentra la misma. Entre ellos se puede mencionar la oxima de la metiletilcetona.

La imprimación de resina epoxi

- 15 Tal como se ha expuesto anteriormente, en una realización preferida, el recubrimiento de poliuretano antimicrobiano se aplica sobre la superficie interna del depósito que está recubierta por una imprimación de resina epoxi. En una realización todavía más preferida, el recubrimiento de poliuretano antimicrobiano se aplica sobre una imprimación de resina epoxi que todavía no está completamente curada. Este último caso es bien conocido en el campo de las pinturas, y se denomina aplicación húmedo sobre húmedo (en inglés *wet on wet*).

- 20 El empleo de una imprimación de resina epoxi sobre una superficie metálica es habitual para conferir una protección contra la corrosión a la misma.

Una imprimación de resina epoxi se obtiene a partir de una composición que comprende un polímero con grupos epoxi y un endurecedor como, por ejemplo, una poliamina.

- 25 Para una capa de entre 15 y 25 μm de espesor, una vez seca, la imprimación de resina epoxi está generalmente seca al tacto a los 20 minutos a 23° C, y está completamente curada habitualmente tras 3 días a 23°C, entre 2 y 3 horas a 60° C, y 1 hora a 80° C.

La aplicación del recubrimiento húmedo sobre húmedo se lleva a cabo preferiblemente tras 12 horas de haber aplicado la imprimación de resina epoxi y mantenida a temperatura ambiente.

- 30 Polímeros con grupos epoxi

Los polímeros con grupos epoxi apropiados para obtener un recubrimiento antimicrobiano con buenas propiedades aplicativas se pueden seleccionar de entre el grupo formado por las resinas fenólicas novolac con grupos epoxi, resinas cresólicas novolac con grupos epoxi, resinas epoxi de glicidilamina, resinas epoxi de bisfenol A, resinas epoxi de bisfenol F, resinas epoxi alifáticas, y resinas epoxi cicloalifáticas.

Las resinas epoxi de tipo novolac provienen de la polimerización de un compuesto fenólico con formaldehído que reacciona a continuación con epiclorohidrina. Las resinas epoxi de glicidilamina se obtienen por reacción de aminas aromáticas con epiclorohidrina. Las resinas epoxi de bisfenol A o bisfenol F son prepolímeros obtenidos por reacción de epiclorohidrina con bisfenol A o bisfenol F respectivamente. Las resinas epoxi alifáticas se obtienen por reacción de epiclorohidrina con alcoholes o polioles alifáticos para dar éteres glicídicos, o con ácidos carboxílicos alifáticos para dar ésteres glicídicos. Las resinas epoxi cicloalifáticas se obtienen por reacción de cicloolefinas con un perácido, como, por ejemplo, ácido peracético.

Dichas resinas se pueden encontrar comercialmente bajo las denominaciones Araldite® EPN1183 (resina epoxi polifuncional) o Araldite® EPN1180 de la compañía Huntsman; Epalloy® 8240 o Epalloy® 8330 X85 de la compañía Emerald Performance Materials; RoyOxy® RAR 9438 de la compañía Royce; Epon® REsin 160 o Epikote® Resin 154-B-80 de la compañía Momentive; D.E.N. 438-EK85 o D.E.N. 431 de la compañía Dow Chemical; Uravar® L19 M3-42 de la compañía DSM; Phenodur® VPW 1942/52WA o Phenodur® PR 612/80B de la compañía Allnex; Epiclon® N-740 de la compañía DIC Corp.; o Epilox® M 1049 de la compañía Leuna Harze.

Endurecedores de resinas epoxi

Los productos que se emplean habitualmente como endurecedores de una resina epoxi son poliaminas como, por ejemplo, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, polioxipropilendiamina, isoforonadiamina, *m*-xililendiamina, 4,4'-metilenbis(ciclo-hexilamina), 1,3-bis[3-dimetilamino)-propil]urea, 2-piperazin-1-iletilamina, bencildimetilamina, o bishexametilentriamina. Dichos productos se pueden encontrar comercialmente bajo la denominación, por ejemplo, de Aradur® 30 XWM 55 (poliamina alifática), Aradur® 943 (comprende dietilentriamina) y Aradur® 2973 (comprende *m*-xililendiamina, 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), y aminas poliméricas cicloalifáticas con número de registro CAS 135108-88-2) de la compañía Huntsman; Versamine® EH 50 (1,3-bis[3-dimetilamino)propil]urea) y Versamine® F11 (comprende 2-piperazin-1-iletilamina y

- bencildimetilamina) de la compañía BASF; Dytek® BHMT Amine (bishexametilentriamina) de la compañía Invista Specialty Chemicals; Docure® KH-500F (poliamina modificada con un índice de amina total comprendido entre 450 y 500 mg KOH/g) de la compañía Kukdo Chemical; Epilox® Hardener H 12-01 (aducto de amina alifática con un índice de amina comprendido entre 155 y 185 mg KOH/g) de la compañía Leuna Harze; Epikure® 3213 (aducto de amina alifática) y Epikure® 3192 (comprende trietilentetraamina) de la compañía Mometive; ChemCure® 310 (amina cicloalifática) de la compañía Polystar, o RoyOxy® RAC9837 (amina cicloalifática con un índice de amina comprendido entre 395 y 415 mg KOH/g) de la compañía Royce.
- 10 La imprimación de resina epoxi se aplica siguiendo métodos bien conocidos por el experto en la materia o bien siguiendo las indicaciones del fabricante.

Propiedades del recubrimiento de poliuretano

- Los recubrimientos de poliuretano y epoxi se pueden aplicar sobre la superficie interna del depósito, generalmente de aluminio o una aleación de aluminio, mediante pincel/brocha o por pulverización, de acuerdo, por ejemplo, con los métodos descritos en la norma UNE 48307.

Los requisitos generales que generalmente cumple la aplicación de los recubrimientos son los siguientes:

- La temperatura de aplicación no debe ser inferior a 10° C.
- A las 8 horas el recubrimiento debe estar seco al tacto.
- A las 18 horas el recubrimiento debe estar completamente seco.
- Como máximo a las 24 horas el recubrimiento debe poder repintarse.

Una vez aplicados los recubrimientos, se pueden determinar las siguientes características:

- La adhesión según la norma ISO 4624:2002.
- El tiempo de secado según la norma UNE 48301:1999.
- El peso del recubrimiento.
- El control de la porosidad mediante el empleo del detector de Holiday.
- La resistencia al combustible según la norma ISO 2812-1:2007.

Se ha comprobado que el recubrimiento de poliuretano antimicrobiano aplicado sobre una imprimación de resina epoxi cumple los requisitos de adhesión, dureza y resistencia a la inmersión en un combustible de aviación, como, por ejemplo, el combustible JP8, exigidos para un recubrimiento apropiado para ser aplicado a un depósito de combustible, en particular un depósito de combustible de aviones. La aplicación del recubrimiento de poliuretano en húmedo sobre húmedo sobre una imprimación de resina epoxi presenta unos resultados superiores en comparación con la aplicación del mismo sobre la imprimación de resina epoxi una vez seca.

Efectos sobre la corrosión biológica

- El piritionato de zinc incluido en la matriz del recubrimiento de poliuretano se libera de forma controlada al medio de modo que se mantiene una concentración permanente que es ligeramente superior a la concentración mínima inhibitoria. Dicha liberación sostenida proporciona un efecto antimicrobiano a largo plazo que minimiza las operaciones de mantenimiento por contaminación microbiana de tanques de fuel.
- Así, se ha observado que el recubrimiento antimicrobiano presenta una alta capacidad para evitar la germinación de las esporas y, consecuentemente, para inhibir el crecimiento vegetativo de *H. resinae*. Para evaluar dicho efecto se puede emplear el ensayo de difusión, que es un método rápido que consiste en evaluar el comportamiento antimicrobiano de un material por contacto directo entre dicho material y una placa de agar en la que se ha inoculado el microorganismo. Mediante este procedimiento es posible determinar si un recubrimiento tiene la capacidad de evitar el germinado de las esporas y, consecuentemente, inhibir el crecimiento vegetativo. Este método proporciona información cualitativa sobre el grado de inhibición de dicho crecimiento, pero no proporciona información sobre posibles características esporizadas del material.
- Adicionalmente, la incorporación de piritionato de zinc al recubrimiento de poliuretano reduce la tensión superficial de dicho recubrimiento (28 mN/m para el recubrimiento de poliuretano sin piritionato de zinc, y 26 mN/m para el recubrimiento de poliuretano piritionato de zinc), lo que de acuerdo con R. E. Baier, *Surface behaviour of biomaterials: the theta Surface for biocompatibility*, J. Mat. Sci. Mater. Med., 2006, 17, 1057-1062, se traduce en una menor adherencia del biofilm en dicho recubrimiento, y se evita tener que emplear siliconas para reducir dicha tensión superficial, ya que generalmente no resultan compatibles con el combustible del depósito. Según dicho artículo, el mínimo de bioadherencia de un material se encuentra preferiblemente en la zona comprendida entre 20 y 26 mN/m.

Este resultado resulta sorprendente porque en el caso de incluir piritionato de zinc en un recubrimiento epoxi se produce un aumento de la tensión superficial del mismo (31 mN/m para el recubrimiento epoxi sin piritionato de zinc y 37 mN/m para el recubrimiento epoxi con piritionato de zinc).

- 5 Los ensayos efectuados con relación al desarrollo de un biofilm, ponen de manifiesto que el recubrimiento antimicrobiano reduce la fijación de las esporas en un logaritmo en comparación con un recubrimiento control.

Por ello, también forma parte del objeto de la invención la utilización de un recubrimiento de poliuretano que comprende piritionato de zinc para prevenir la corrosión biológica en una
10 superficie metálica de un equipo o accesorio, preferiblemente la corrosión biológica causada por el hongo *H. resinae*.

Análogos resultados se obtienen con otros microorganismos como *Pseudomonas aeruginosa* (bacteria) y *Candida tropicalis* (levadura). Hecho que pone de manifiesto la amplia aplicabilidad del procedimiento de la invención a diferentes tipos de
15 microorganismos.

Así pues, el procedimiento de la invención confiere unas características antimicrobianas equipo o accesorio así recubierto, de modo que, sorprendentemente, inhibe el crecimiento vegetativo de microorganismos, en particular del hongo *H. resinae*, y presenta una menor adherencia de esporas y formación del biofilm generado por dichos microorganismos.

- 20 A continuación se incluyen algunos ejemplos para ilustrar la presente invención, si bien no deben ser considerados como limitantes de la misma.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1: Recubrimiento de epoxi sin agente antimicrobiano

Se preparó una composición de epoxi sin agente antimicrobiano por mezcla de los
25 siguientes componentes: 51,2% en peso de Araldite® EPN 1183, 27,2% en peso de Aradur® 2973, y 21,5% en peso de xileno.

Para obtener una composición homogénea se empleó en este ejemplo, y en los que siguen, un agitador de alta velocidad modelo Eurostar power control-visc 6000 (IKA®).

Al aplicar dicha composición sobre un sustrato se obtuvo un recubrimiento de epoxi que no
30 comprendía agente antimicrobiano.

Ejemplo comparativo 2: Recubrimiento de epoxi con agente antimicrobiano

Se preparó una composición de epoxi con agente antimicrobiano por mezcla de los siguientes componentes: 49,4% en peso de Araldite® EPN 1183, 26,1% en peso de Aradur® 2973, 2,3% en peso de piritionato de zinc, 0,2% en peso de Disperbyk® 180 y 22,2% en peso de xileno.

El recubrimiento de epoxi obtenido al aplicar esta composición tenía un contenido del 3% en peso de piritionato de zinc.

Ejemplo comparativo 3: Recubrimiento de poliuretano sin agente antimicrobiano

Se preparó una composición sin agente antimicrobiano por mezcla de los siguientes componentes: 38,4% en peso de Desmodur® L75 (isocianato aromático al 75% en acetato de etilo, con un contenido en grupos isocianato comprendido entre el 12,9 y el 13,7%), 39,0% en peso de Synthoester® 1165 (poliol al 65% en una mezcla de acetato de metoxipropilo y xileno en una proporción 1:1, con un contenido en grupos hidroxilo del 8%), 11,3 % en peso de xileno y 11,3% en peso de acetato de etilo.

Al aplicar dicha composición sobre un sustrato se obtuvo un recubrimiento de poliuretano que no comprendía agente antimicrobiano.

Ejemplo 1: Recubrimiento de poliuretano con agente antimicrobiano

Se preparó una composición con agente antimicrobiano por mezcla de los siguientes componentes: 37,6% en peso de Desmodur® L75 (isocianato aromático al 75% en acetato de etilo, con un contenido en grupos isocianato comprendido entre el 12,9 y el 13,7%), 38,4% en peso de Synthoester® 1165 (poliol al 65% en una mezcla de acetato de metoxipropilo y xileno en una proporción 1:1, con un contenido en grupos hidroxilo del 8%), 1,6% en peso de piritionato de zinc, 0,05% en peso de Disperkyk® 2155 (agente dispersante-humectante), 0,01% de Byk® 410 (agente reológico), 11,1 % en peso de xileno y 11,1% en peso de acetato de etilo.

Una vez aplicada dicha composición y evaporados los disolventes se obtuvo un recubrimiento de poliuretano que comprendía un 3% en peso de piritionato de zinc dispersado en la matriz del recubrimiento.

Ejemplo 2: Recubrimiento de poliuretano con agente antimicrobiano

Siguiendo un procedimiento análogo al del Ejemplo 1 se preparó una composición con agente antimicrobiano que, una vez aplicada dicha composición y evaporados los disolventes se obtuvo un recubrimiento de poliuretano que comprendía un 5% en peso de piritionato de zinc.

5 Ejemplo 3: Ensayos de tensión superficial

Las composiciones preparadas en los ejemplos comparativos 1, 2 y 3, y en el ejemplo 1 de la invención se aplicaron por pulverización como *top coat* sobre planchas de aluminio recubiertas con una imprimación de resina epoxi completamente seca.

10 Dicha imprimación de resina epoxi se preparó a partir 100 partes en peso de la resina epoxi Base P 65-C y de 43 partes en peso del endurecedor Hardener H88, ambos disponibles comercialmente a través de la compañía MAPAERO (Francia), y 80 partes de agua desmineralizada. Una vez preparada, la imprimación se podía aplicar durante un período de 7 horas a una temperatura de 23° C. Esta imprimación se emplea habitualmente para el recubrimiento de estructuras metálicas de aviones.

15 Para cada una de las planchas recubiertas con el *top coat* epoxi sin y con agente antimicrobiano (ejemplos comparativos 1 y 2), poliuretano sin agente microbiano (ejemplo comparativo 3) y poliuretano con agente antimicrobiano (ejemplo 1 de la invención) se determinó la tensión superficial de acuerdo con el método de las tintas, comercializadas en este caso por la compañía Plasmatrete (Alemania).

20 Según dicho método, una tinta de ensayo se aplica rápidamente sobre el sustrato empleando el pincel integrado a la botella. Se inicia el ensayo con una tinta de tensión superficial elevada, tal como 72 mN/m. Si los márgenes de la traza del pincel se mantienen estables durante 2 segundos, se considera que la superficie es mojable fácilmente y, en consecuencia, la tensión superficial del sustrato es al menos igual al valor de la tinta
25 ensayada. Si los márgenes de la traza del pincel se contraen, entonces debe emplearse la siguiente tinta de ensayo con una menor tensión superficial.

En la Tabla I se presentan los valores de la tensión superficial obtenida para las cuatro muestras empleando un juego de tintas de ensayo en forma de solución etanólica que analiza superficies en el rango 28 mN/m – 72 mN/m a temperatura ambiente:

TABLA I

Ejemplo	Recubrimiento <i>Top coat</i>	Piritionato de zinc	Tensión superficial (mN/m)
1	PUR	SÍ	26
Comparativo 3	PUR	NO	28
Comparativo 2	EPOXI	SÍ	37
Comparativo 1	EPOXI	NO	31

Se puede observar que la incorporación de piritionato de zinc en el recubrimiento de poliuretano (PUR) se traduce en una reducción de la tensión superficial del mismo, mientras que en un recubrimiento epoxi, se produce un efecto contrario, es decir, un aumento de la tensión superficial.

La reducción de la tensión superficial del recubrimiento contribuye a reducir la adhesión del biofilm producido por los microorganismos sobre la superficie metálica tratada con el procedimiento de la invención.

10 Ejemplo 4: Ensayos de eficacia antimicrobiana

La inhibición del crecimiento microbiano se determinó específicamente frente a la cepa de ATCC 20495 de *H. resinae* mediante el empleo de dos métodos: el ensayo de difusión y la formación de biofilm.

A) Ensayo de difusión

15 El ensayo de difusión se llevó a cabo de acuerdo con el siguiente protocolo:

- 1) El hongo *H. resinae* se hizo crecer en agar extracto de malta. Se preparó una suspensión de esporas a partir de la resuspensión en el diluyente (4.5 g de NaCl, 1.5 g de peptona en 1L de agua destilada) de las estructuras filamentosas de *H. resinae*, crecidas en la placa de agar extracto de malta. Esta suspensión fue filtrada a través de una placa filtrante para separar las células vegetativas de las esporas. Las células quedaron retenidas en la placa, mientras que las esporas pasaron a través del filtro y, en consecuencia, la suspensión final solamente contenía esporas. Dicha suspensión fue centrifugada para obtener un sedimento, a partir del cual se preparó un inóculo final que contenía 10^4 esporas de hongo *H. resinae*/ml, que es la cantidad

recomendada por la norma ASTM E 1259 para ensayar microorganismos en combustibles con un punto de ebullición inferior a 390° C.

- 2) Las placas de agar fueron inoculadas con 100 µl de la suspensión de esporas de *H. resinae* y la plancha recubierta con el recubrimiento a ensayar de 2 cm x 2 cm se colocó en el centro de la placa, asegurando que la superficie que contenía el agente antimicrobiano estaba en contacto con el agar. Las placas fueron incubadas durante 7 días a una temperatura de 30° C. Todos los experimentos se efectuaron por duplicado.

- 3) Al final de dicho período, las placas fueron observadas para determinar si había crecimiento vegetativo alrededor de las planchas con el recubrimiento o si se podía identificar una zona de inhibición.

Al ensayo de difusión se sometieron planchas de aluminio recubiertas con una imprimación de resina epoxi, tal como se ha descrito en el Ejemplo 3, que fueron recubiertas con un *top coat* a base al aplicar las composiciones descritas en los Ejemplos 1 y 2 de la invención, con un 3% en peso y un 5% en peso, respectivamente, de piritionato de zinc sobre el peso de la pintura seca, y al aplicar la composición del Ejemplo comparativo 3, que no contenía agente antimicrobiano.

En la Figura 1 se puede observar que en las placas de agar en las que se aplicaron las planchas recubiertas con el recubrimiento de poliuretano que contenía piritionato de zinc, B y C, se produjo una amplia zona de inhibición alrededor de dichas planchas. Esto pone de manifiesto la capacidad de dicho recubrimiento para inhibir la germinación de las esporas del hongo *H. resinae* y, en consecuencia, para inhibir el crecimiento vegetativo del mismo.

Por el contrario, se puede observar también que en las planchas correspondientes al recubrimiento que no contenía piritionato de zinc, A, se produjo un crecimiento vegetativo del hongo *H. resinae* de modo que cubrió prácticamente toda la superficie libre del agar.

B) Formación de biofilm

El procedimiento empleado para evaluar la capacidad del microorganismo *H. resinae* para formar biofilms fue el siguiente:

- 1) Se preparó inóculo de $1-5 \times 10^5$ esporas/ml, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado A), en 20 ml de diluyente (4.5 g de NaCl, 1.5 g de peptona en 1L de agua destilada).

- 2) Las planchas de aluminio sometidas al ensayo de formación de biofilm fueron esterilizadas con etanol y lavadas con agua para eliminar cualquier resto de etanol.
- 3) Cada plancha fue incubada en la suspensión de esporas preparada en el apartado 1) durante 24 horas a una temperatura de 30° C.
- 5 4) La mitad de las planchas fueron lavadas dos veces con agua para eliminar las esporas no adheridas y fueron colocadas en un recipiente con 20 ml de diluyente y fueron expuestas a agitación mecánica para liberar las esporas. El diluyente con las esporas fue analizado mediante métodos microbiológicos clásicos para determinar cuantitativamente el contenido microbiano del mismo.
- 10 5) La otra mitad de las planchas fue lavada dos veces con agua y fueron teñidas para ser visualizadas empleando microscopía óptica y microscopio electrónico de barrido.

Al ensayo de formación de biofilm se sometieron planchas de aluminio recubiertas con una imprimación de resina epoxi, tal como se ha descrito en el Ejemplo 3, que fueron recubiertas con un *top coat* a base al aplicar la composición descrita en el Ejemplo 1 de la invención, con un 3% en peso de piritionato de zinc sobre el peso de la pintura seca, y al aplicar la

15 composición del Ejemplo comparativo 3, que no contenía agente antimicrobiano.

En la Tabla II se presentan los resultados obtenidos con los dos tipos de planchas de aluminio recubiertas con poliuretano con piritionato de zinc y sin dicho agente antimicrobiano. Se presentan los valores obtenidos para las muestras por duplicado, así

20 como la reducción logarítmica, como resultado de restar el logaritmo de dicha concentración para la muestra con agente antimicrobiano del logaritmo de dicha concentración para la muestra control:

TABLA II

	Ejemplo comparativo 3 (esporas / plancha)	Ejemplo 1 (esporas / plancha)
Muestra 1	$1,56 \times 10^5$	$6,2 \times 10^4$
Muestra 2	$5,8 \times 10^5$	$1,38 \times 10^4$
Valor medio	$3,68 \times 10^5$	$3,79 \times 10^4$
Reducción logarítmica	-	<u>0,98</u>

- 25 Se puede observar, pues, que el recubrimiento de poliuretano que comprende un 3% de piritionato de zinc en peso sobre el peso del recubrimiento seco presenta la capacidad de

reducir el anclaje de esporas en el mismo en una unidad logarítmica en comparación con un recubrimiento de poliuretano que no incluye dicho agente antimicrobiano.

La visualización de las muestras por microscopía óptica y microscopio electrónico de barrido condujo a la constatación de la presencia de esporas en todas las placas ensayadas.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para prevenir la corrosión biológica en superficie mediante un recubrimiento de poliuretano, **caracterizado por el hecho de que** comprende aplicar una composición sobre la superficie susceptible de presentar corrosión biológica, comprendiendo la composición:

- a) un compuesto con al menos dos grupos isocianato,
- b) un compuesto poliol con al menos dos grupos hidroxilo, y
- c) una cantidad efectiva de piritionato de zinc,

para formar un recubrimiento de poliuretano antimicrobiano.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la corrosión biológica es causada por un microorganismo seleccionado de entre el grupo formado por las bacterias: *Aerobacter aerogenes*, *Achromobacter*, *Bacillus mycoides*, *B. subtilis*, *Bacillus* sp., *Brevibacterium*, *Clostridium*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *E. Coli*, *Flavobacterium*, *Legionella*, *Micrococcus* sp., *Pseudomonas aeruginosa*, *Ps. Fluorescens*, *Pseudomonas* sp., *Sarcina hansenii*, *Staphylococcus*, *Actinomyces*, *Cylindrogloea bacterifera*, *Nocardia* sp., *Sorangium* sp., *Sphaerotilus natans*, *Streptomyces*; y por los hongos y levaduras como: *Aspergillus amstelodami*, *A. flavus*, *A. flavipes*, *A. niger*, *Aspergillus* sp., *Alternaria* sp., *Cephalosporium* sp., *Hormoconis resinae*, *Conidiobolus* sp., *Fusarium* sp., *Helminthosporium* sp., *Paecilomyces* sp., *Penicillium luteum*, *Penicillium* sp., *Phialophora* sp., *Pullularia* sp., *Spicaria* sp., *Stysanus* sp., *Stemphylium* sp., *Syncephalastrum*, *Trichoderma viride*, *Ustilago* sp., *Candida*, *Rhodotorula*.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, donde el microorganismo es *Hormoconis resinae*.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto con al menos dos grupos isocianato se selecciona de entre el grupo formado por diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano (H_{12} MDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano (CDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de 1,1,6,6-tetrahidroperfluorohexametileno (TFDI), diisocianato de dimerilo (DDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 2,6- y 2,4-tolueno (TDI).

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, donde el compuesto con al menos dos grupos isocianato es diisocianato de 2,6- y 2,4-tolueno (TDI).

- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto poliol se selecciona de entre poliéter con grupos hidroxilo y poliéster con grupos hidroxilo.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, donde el compuesto poliol es un poliéster con grupos hidroxilo.
- 5 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, donde el compuesto poliol es un poliéster con grupos hidroxilo y saturado.
- 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la cantidad efectiva de piritionato de zinc está comprendida entre el 0,5% y el 10% en peso/peso sobre el contenido en sólidos del recubrimiento.
- 10 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición comprende además otros componentes seleccionados de entre el grupo formado por pigmentos, disolventes, catalizador, agentes reológicos, agentes dispersantes-humectantes, agentes anti-piel, y mezclas de los mismos.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el
15 recubrimiento de poliuretano antimicrobiano se aplica sobre una superficie metálica.
- 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el recubrimiento de poliuretano antimicrobiano se aplica sobre una superficie previamente recubierta por una imprimación de resina epoxi.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, donde el recubrimiento de poliuretano se
20 aplica húmedo sobre húmedo sobre una imprimación de resina epoxi.
- 14.- Recubrimiento antimicrobiano obtenible de acuerdo con el procedimiento definido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Recubrimiento antimicrobiano según la reivindicación 14, donde el recubrimiento está formado por una matriz de poliuretano que comprende piritionato de zinc como compuesto
25 antimicrobiano dispersado en la misma.
- 16.- Equipo o accesorio tratado de acuerdo con el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 17.- Utilización de un recubrimiento antimicrobiano según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 15, para prevenir la corrosión biológica en supeficie.

18.- Utilización según la reivindicación 17, donde la corrosión biológica es causada por el hongo *Hormoconis resinae*.

19.- Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 17 ó 18, donde la superficie a prevenir la corrosión biológica es una superficie metálica de un depósito de combustible de avión o de un depósito de agua.

5

- . -

FIGURAS

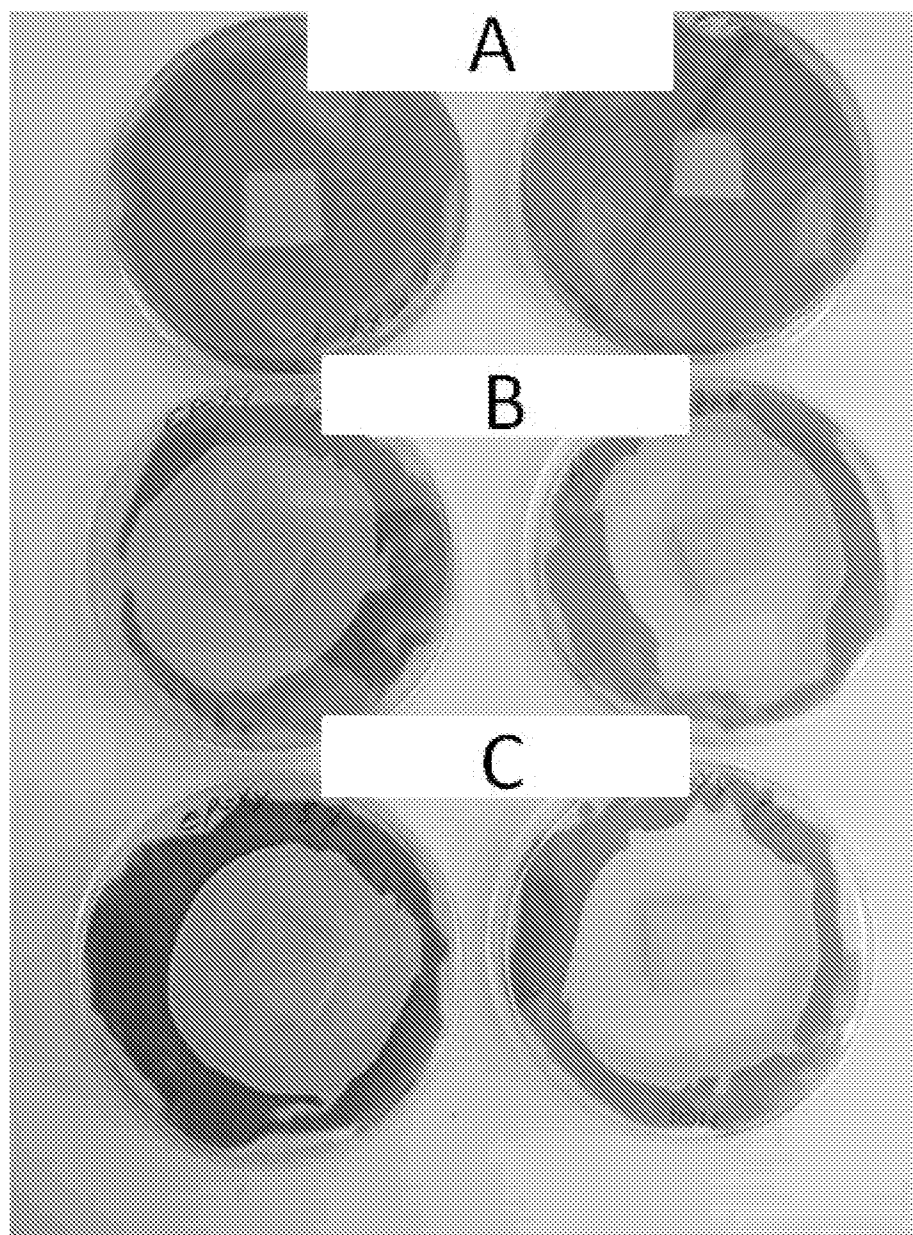


Fig. 1

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ES2016/070452

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

INV. C08G18/76 C09D175/06 C08G18/42 C09D163/00
ADD.

De acuerdo con la Clasificación internacional de patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08G C09D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	B. J. Little ET AL: "An Evaluation of Fungal-Influenced Corrosion of Aircraft Operating in Marine Tropical Environments" In: "Marine Corrosion in Tropical Environments", 1 de enero de 2000 (2000-01-01), ASTM; Número de inventario STP1399, XP055297313, ISBN: 978-0-8031-2873-6 páginas 257-269, resumen páginas 260-265 tabla 1	1-19
X	US 2014/151596 A1 (HIRSCH MARC [US]) 5 de junio de 2014 (2014-06-05) párrafos [0001] - [0002], [0021], [0029], [0031], [0037], [0042], [0045] - [0048]	1-19

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos	☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo
* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 25 de agosto de 2016	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 02/09/2016
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Funcionario autorizado Lartigue, M
N° de fax	N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2016/070452

US 2014151596 A1 05-06-2014 NINGUNA

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/ES2016/070452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/76 C09D175/06 C08G18/42 C09D163/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	B. J. Little ET AL: "An Evaluation of Fungal-Influenced Corrosion of Aircraft Operating in Marine Tropical Environments" In: "Marine Corrosion in Tropical Environments", 1 January 2000 (2000-01-01), ASTM; Stock Number STP1399, XP055297313, ISBN: 978-0-8031-2873-6 pages 257-269, abstract pages 260-265 table 1	1-19
X	US 2014/151596 A1 (HIRSCH MARC [US]) 5 June 2014 (2014-06-05) paragraphs [0001] - [0002], [0021], [0029], [0031], [0037], [0042], [0045] - [0048]	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 2016

Date of mailing of the international search report

02/09/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lartigue, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/ES2016/070452

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014151596	A1	05-06-2014	NONE
