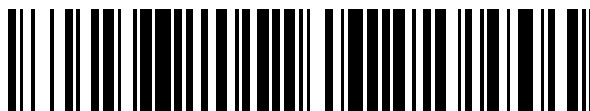


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 645**

51 Int. Cl.:

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C08G 59/06 (2006.01)

C08G 59/10 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2005 E 05771692 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 1902106**

54 Título: **Composiciones de imprimación para sistemas de unión adhesiva**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2014

73 Titular/es:

HENKEL CORPORATION (50.0%)
1001 Trout Brook Crossing Rocky Hill
Connecticut 06067 , US y
HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)

72 Inventor/es:

ROTH, MARCEL;
SCHMIDT-FREYTAG, ULRIKE;
REGULSKI, THOMAS;
FOLL, JURGEN;
WUCHERPFENNIG, SVEN;
GNAD, ANGELA y
HUVER, THOMAS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 523 645 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

Composiciones de imprimación para sistemas de unión adhesiva

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la invención

10 La presente invención se refiere a composiciones de imprimación para sistemas de unión adhesiva y para revestimientos, especialmente para inhibir la corrosión superficial. Las composiciones de imprimación pueden estar en forma de dispersiones acuosas polimerizables, son estables al almacenamiento a temperatura ambiente durante hasta tres meses en condiciones de temperatura ambiente, y demuestran un perfil de curado de 45 a 120 minutos en un intervalo de temperatura de 220 °F a 350 °F (104 °C a 177 °C) dentro de 90 minutos después de la aplicación. De forma significativa, las composiciones de imprimación de la invención están básica y preferentemente libres de cromato.

Breve descripción de la tecnología relacionada

20 Cuando se fabrican estructuras de materiales compuestos, a menudo es necesario unir conjuntamente algunas de las estructuras usadas para preparar el material compuesto con adhesivos, generalmente adhesivos de película estructural, o laminar una o más capas de refuerzo con la estructura subyacente. Convencionalmente, la resistencia adhesiva se optimiza cuando las superficies de la estructura subyacente se han limpiado para retirar contaminantes ambientales, tales como suciedad, oxidación y otros desechos inmediatamente antes de la unión. Sin embargo, con muchos procesos de fabricación, las operaciones de limpieza y de unión a menudo se realizan por etapas de modo que se separan de manera significativa en el tiempo, tiempo durante el cual la superficie del metal se puede volver a contaminar, disminuyendo de ese modo la resistencia adhesiva de la unión a formar.

30 Para aliviar esta preocupación, la superficie limpiada se puede imprimir con una imprimación. Desafortunadamente, la imprimación no siempre puede permitir el mismo grado de adherencia a la superficie o superficies, ya sea formada por adherendos metálicos o de material compuesto, dando como resultado de ese modo uniones adhesivas que pueden no ser tan fuertes como si se hubieran preparado en el momento. En el pasado, las imprimaciones se preparaban a menudo a partir de una o dos resinas termoendurecibles de componentes, por lo general diluidas con disolventes orgánicos para permitir la aplicación por pulverización. Hace aproximadamente unos cuarenta años se propusieron ésteres epoxi líquidos para su uso en revestimientos en composiciones que contienen agua o el propio éster epoxi como un vehículo portador, junto con acetato de polivinilo, poliacrílico, o poli(butadieno/estireno).

40 Un ejemplo tal de estas imprimaciones basadas en disolvente orgánico incluye el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.352.899 (Tada), en el que se describe una composición de revestimiento para sustratos metálicos de una resina epoxi, un compuesto de fósforo orgánico, cinc en polvo, y un compuesto de magnesio disperso en un medio líquido. Se puede sustituir una porción del cinc en polvo con un material electroconductor sólido. Estas composiciones se aplican en disolventes orgánicos, y las composiciones pueden contener diversos pigmentos incluyendo pigmentos de cromato.

45 En un esfuerzo para abordar las preocupaciones ambientales y de regulación sobre el uso de disolventes orgánicos, se han diseñado y desarrollado sistemas de imprimación de dos componentes en los que un componente es una dispersión de resina epoxi en agua, ya sea con un volumen reducido de disolvente o sin disolvente en absoluto, junto con diversos inhibidores de la corrosión, principalmente los basados en cromato, y el segundo componente es un catalizador reducible de amina en agua.

50 Por ejemplo, cada uno de los documentos de Patentes de Estados Unidos N° 5.416.090, N° 5.576.061, y N° 5.641.818, desvelan una imprimación acuosa, adhesiva básicamente libre de VOC, para fomentar la unión de un adherendo metálico a otro adherendo sin pérdida informada de propiedades físicas, en un entorno de almacenamiento estable, y que presenta resistencia a los disolventes. La imprimación desvelada por estas patentes se prepara por dispersión de una o más resinas epoxi sólidas y un agente de curado sólido en agua de modo que el 100 % de las partículas sólidas de la resina epoxi y del agente de curado tiene un tamaño inferior a 30 µm.

60 Recientemente se han desarrollado problemas ambientales y reguladores sobre el uso de cromatos y, en particular, el uso de cromatos como inhibidores de la corrosión. En el pasado, se han aplicado diversos tipos de composiciones de revestimiento líquidas a sustratos metálicos y se han horneado sobre las mismas con el fin de proteger los sustratos frente a la corrosión. Algunos de estos revestimientos se aplican en procesos convencionales de revestimiento de bobinas de metal, y deben ser lo suficientemente adherentes y flexibles para resistir el agrietamiento, astillado y descamación. Un proceso que se ha usado para mejorar la resistencia a la corrosión de diversos sustratos metálicos implica generalmente la aplicación de dos revestimientos. El primer revestimiento está formado por un material, tal como goma de xantano, como un vehículo para los demás ingredientes del revestimiento que incluyen un compuesto de cromo tal como trióxido de cromo y cinc en polvo. En el horneado, la goma de xantano contenida en el revestimiento se vuelve insoluble en agua. Sobre este revestimiento horneado se

aplica un segundo revestimiento que comprende una resina rica en cinc. El documento de Patente de Estados Unidos N° 4.026.710 (Kennedy) describe tales procedimientos de dos etapas para mejorar la resistencia a la corrosión del metal.

5 El documento de Patente de Estados Unidos N° 3.713.904 (Bernath) describe composiciones para producir revestimientos resistentes a la corrosión y protectores sobre aluminio y aleaciones de aluminio, que se basan en una resina orgánica, un compuesto de cromo hexavalente inorgánico, un componente oxidable, ácido fosfórico y cromato de estroncio. En la mezcla, el cromato de estroncio y el componente oxidable reaccionan para reducir el cromo hexavalente a cromo trivalente. La mezcla se aplica al sustrato, que se calienta a continuación para oxidar una parte
10 del cromo trivalente a cromo hexavalente dando como resultado un revestimiento de resina orgánica fuertemente adherente.

Y el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.859.095 (Moyle) reivindica una composición acuosa de una resina epoxi que se puede dispersar o emulsionar en agua junto con trióxido de cromo, agua, ácido fosfórico y un
15 lubricante de politetrafluoroetileno.

Un enfoque para la eliminación de cromato en conjuntos de inhibidor de la corrosión implicó el uso de cinc. En el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.476.260 (Salensky), se describen revestimientos ricos en cinc útiles para mejorar la resistencia a la corrosión. Estos revestimientos incluyen generalmente una mezcla de pigmento de cinc, resinas epoxi termoplásticas, un organosilano y, opcionalmente, trihidrato de aluminio y uno o más agentes de dispersión. En el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.544.686 (Bromley) se describe una composición de revestimiento delgado adecuada para su aplicación a acero dulce revestido con estaño, que incluye un medio de vehículo acuoso y un aglutinante. La composición de revestimiento delgado incluye un polímero acrílico termoendurecible, una resina epoxi y un catalizador ácido.
20

Además, el documento de Patente de Estados Unidos N° 6.139.610 (Sinko) reivindica una composición que inhibe la corrosión para su aplicación a un sustrato metálico. La composición reivindicada de ese modo es un polímero orgánico formador de película que tiene dispersa en la misma una fase de pigmento que inhibe la corrosión, que en sí misma es una micropartícula compuesta híbrida orgánica/inorgánica formada por un compuesto inorgánico que inhibe la corrosión que forma una interfase a nivel microscópico con micropartículas formadas por un compuesto orgánico que inhibe la corrosión. Se dice que estos compuestos inorgánicos y orgánicos se pueden identificar claramente por análisis espectroscópico, pero se combinan físicamente en fases de componentes inseparables que tienen diferentes composiciones químicas.
25

Y el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.866.652 (Hager) se refiere a un revestimiento sobre una superficie metálica de un avión. El revestimiento incluye una fase continua de un polímero orgánico o sol-gel, y una mezcla de sales libres de cromato dispersas por toda la fase continua. La mezcla de sales libres de cromato incluye sales de carboxilato de metales de tierras raras y sales de vanadato de metales alcalinos o alcalinotérreos; y una sal de borato de metal alcalino. Se informa que el revestimiento protege la superficie metálica de la corrosión significativa por picadura después de 3.000 horas de exposición a una pulverización de solución de cloruro de sodio al 5 % en peso. Se informa que el revestimiento es resistente a la degradación por el fluido hidráulico del avión. Además, se informa que el revestimiento para es capaz de resistir un impacto directo de 50 pulgadas.libra (5,65 N.m) proporcionado por una máquina de ensayo de capacidad de 160 libras (712 N) de Gardner.
30

Se describen composiciones de imprimación acuosas que básicamente no contienen disolventes orgánicos volátiles en el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.461.090 (David). La composición también puede contener inhibidores de la corrosión libres de cromato, preferentemente tales como fosfato de cinc y molibdato de cinc.
35

Además, el documento de Patente de Estados Unidos N° 6.537.678 (Putnam) informa de aditivos que inhiben la corrosión no carcinógenos. Estos aditivos incluyen un inhibidor de la corrosión anódico y un inhibidor de la corrosión catódico, en los que el inhibidor de la corrosión anódico se selecciona entre compuestos de vanadio, molibdeno, tungsteno y el inhibidor de la corrosión catódico se selecciona entre compuestos de cerio, neodimio, y praseodimio.
40

Además, en "Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings", Progress in Organic Coatings, 42 (2001), páginas 267-282, J. Sinko considera inhibidores de la corrosión de calidad para pigmentos de diferentes especies, tales como nitritos, cromatos, molibdatos, fosfatos, metaboratos y cianamidas.
45

En el documento de Patente de Estados Unidos N° 6.506.821 y en el documento de Publicación de Patente internacional N° WO 96/20971 se desvelan resinas epoxi curables autodispersables para revestimientos. En el documento de Patente de Estados Unidos N° 6.506.821 (Huver), la composición de resina epoxi curable autodispersable se puede obtener mediante la reacción de 1,0 equivalente de resina epoxi, de 0,01 a 1,0 equivalentes de un fenol polihídrico y de 0,005 a 0,5 equivalentes de un aducto de amina-epoxi, siendo el aducto de amina-epoxi un producto de reacción de un poliepóxido aromático con un polialquilenamina. El poliepóxido aromático y la polioxialquilenamina se usan en una relación equivalente de 1:0,1 a 1:0,28.
50
55
60

65

En el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.648.409 (Katar), las composiciones de resina epoxi curable autodispersable se preparan por reacción de 1,0 equivalente de resina epoxi, de 0,01 a 1,0 equivalentes de un fenol polihídrico y de 0,005 a 0,5 equivalentes de un aducto de amina-epoxi, siendo el aducto de amina-epoxi un producto de reacción de 1,0 equivalente de un poliepóxido aromático y de 0,3 a 0,9 equivalentes de una polioxialquilenamina.

A pesar del estado de la tecnología, sería deseable crear sistemas alternativos de unión adhesiva y de imprimación básicamente libres de COV que sean estables al almacenamiento a temperatura ambiente durante un período de tiempo prolongado en condiciones de temperatura ambiente, sin pérdida de rendimiento; se puedan curar de aproximadamente 45 a 120 minutos a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 220 °F a aproximadamente 350 °F (de aproximadamente 104 °C a aproximadamente 177 °C); se preparen básicamente sin ningún componente de cromato; y cuando estén curados, presenten resistencia a los disolventes orgánicos y a la corrosión, de modo que el usuario final tenga una diversidad de fuentes comerciales de imprimaciones avanzadas entre las que elegir.

Además, sería deseable proporcionar un revestimiento, una imprimación y una composición de sellador para aplicación a superficies metálicas para proteger superficies expuestas frente a la corrosión.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una composición de imprimación básicamente libre de VOC que se puede curar con calor, que es estable al almacenamiento durante un periodo de tiempo de hasta tres meses en condiciones de temperatura ambiente y es adecuada para el curado de aproximadamente 45 a 120 minutos, tal como aproximadamente 90 minutos, dentro del intervalo de temperatura de aproximadamente 220 °F a aproximadamente 350 °F (de aproximadamente 104 °C a aproximadamente 177 °C), tal como de aproximadamente 250 °F a aproximadamente 350 °F (de aproximadamente 121 °C a aproximadamente 177 °C), en diversas aplicaciones dentro de 90 minutos, preferentemente 60 minutos de la aplicación. Las composiciones de imprimación de la presente invención, cuando se aplican a superficies metálicas, inhiben preferentemente la corrosión y proporcionan una resistencia de larga duración a las superficies frente a la corrosión. Preferentemente, la composición se prepara sin un componente de cromato y como tal, está básicamente libre de cromato. Cuando está curada, la composición de imprimación presenta resistencia a los disolventes orgánicos y a la corrosión. La composición de imprimación también se usa para preparar un ensamblaje de dos sustratos unidos mediante la imprimación y un adhesivo de curado.

La composición de imprimación básicamente libre de disolvente VOC, en su sentido más amplio, está formada por una dispersión acuosa de una composición de resina termoendurecible que comprende una resina epoxi de autoemulsión que se obtiene por reacción de (a) resina epoxi, (b) fenol polihídrico, y (c) un aducto de amina-epoxi, en la que el aducto de amina-epoxi es un producto de reacción de un poliepóxido aromático con una polioxialquilenamina; un inhibidor de la corrosión; agua; y un agente de curado.

El inhibidor de la corrosión se basa preferentemente en una o más de una sal de cinc orgánica, una sal de alquilamonio o una sal de cicloalquilamonio de un mercapto y/o tiocompuesto o un derivado sustituido con alquilo del mismo, y/o en la combinación de un inhibidor de la corrosión anódico y un inhibidor de la corrosión catódico, con la condición de que el inhibidor de la corrosión anódico no sea cromato, y/o uno o más de un ingrediente activo.

El ingrediente activo se selecciona entre el grupo de compuestos anticorrosión que consiste en inhibidores de la corrosión solubles en agua, agentes que forman complejos con cobre, pigmentos anticorrosión o pigmentos que contienen plomo, fosfatos, wolframato, zirconato o hierro, y combinaciones de los mismos.

En otra realización preferente, los inhibidores de la corrosión, cuando se proporcionan como partículas sólidas y/o líquidas, tienen un tamaño de partícula que es menor que el espesor de la capa de imprimación de un revestimiento. Ese tipo de inhibidores de la corrosión son preferentemente pigmentos con un tamaño de partícula preferentemente inferior a 5 m, y por lo tanto las partículas son más pequeñas que el espesor de la capa de imprimación y proporcionan menos superficie de corrosión. Desde un punto de vista de la distribución del tamaño de partícula, preferentemente un 95 % de los pigmentos tienen un tamaño de partícula inferior a 5 m, más preferentemente a 3 m y lo más preferentemente un 99 % de las partículas tienen un tamaño de partícula inferior a 2 m.

En ciertas realizaciones, la composición de resina termoendurecible es una resina epoxi curable de autoemulsión, basada en una polioxialquilenamina preparada por reacción de (a) 1,0 equivalentes de reactivo de una resina epoxi, (b) de aproximadamente 0,01 a 1,0 equivalentes de reactivo (por ejemplo, de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,6 equivalentes de reactivo o de aproximadamente 0,65 a aproximadamente 0,95 equivalentes de reactivo) de un fenol polihídrico, y (c) de aproximadamente 0,005 a 0,5 equivalentes de reactivo de un aducto de amina y epoxi, en la que el aducto de amina-epoxi se forma después de poner en contacto 1,0 equivalentes de un poliepóxido aromático y de aproximadamente 0,3 a 0,9 equivalentes de reactivo de una polioxialquilenamina. La preparación de tales resinas epoxi curables de autoemulsión se describe en el documento de Patente de Estados Unidos N° 6.506.821 en detalle, el cual se incorpora en el presente documento por referencia.

En el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.565.505 presentado el 14 de junio de 1994 (que es una continuación en parte del documento de Patente de Estados Unidos con N° de Serie 08/086.288, presentado el 30 de junio de 1993) por J. Papalos *et al.*, con el título "Self-Dispersing Curable Epoxy Resins, Dispersions Made Therewith, and Coating Compositions Made Therefrom", cuyas divulgaciones se incorporan en el presente documento por referencia, se describen en detalle resinas epoxi curables de autoemulsión.

La sustitución de las resinas epoxi convencionales por resinas epoxi de autoemulsión proporciona menos moléculas libres y reduce la difusión de agua en la capa de imprimación, y por lo tanto el hinchamiento de la capa de imprimación disminuye. Además, en un esfuerzo por el medio ambiente, el uso de resina epoxi de autoemulsión mejora la reticulación en el curado y reduce la necesidad de emulgente adicional.

Las resinas epoxi de autoemulsión se pueden obtener proporcionando en primer lugar una resina epoxi sólida, y a continuación proporcionando una dispersión de esta resina epoxi sólida, en la que la dispersión de la resina epoxi sólida comprende preferentemente menos de un 10 %, más preferentemente menos de un 5 % y lo más preferentemente básicamente ningún disolvente orgánico. De forma deseable, la resina epoxi sólida se dispersa en agua.

La dispersión acuosa incluye de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 60 % en peso, tal como de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 40 % en peso, de la imprimación dispersa, representando la fase acuosa el balance.

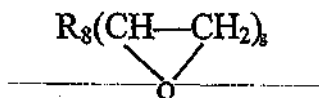
Como se ha indicado, la dispersión acuosa se puede almacenar a temperatura ambiente durante un periodo de time de hasta tres meses sin pérdida apreciable en la capacidad para ser aplicada a una superficie a la que se une, tal como una superficie metálica, y se puede curar en aproximadamente 45 y 120 minutos a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 220 °F a aproximadamente 350 °F (de aproximadamente 104 °C a aproximadamente 177 °C), tal como de aproximadamente 250 °F a aproximadamente 350 °F (de aproximadamente 121 °C a aproximadamente 177 °C). Cuando está curada, la imprimación presenta una resistencia excelente a los disolventes orgánicos y a la corrosión.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Tal como se ha indicado anteriormente, la composición de imprimación de la invención en su sentido más amplio está formada por una dispersión acuosa de una composición de resina termoendurecible que comprende una resina epoxi de autoemulsión que se puede obtener por reacción de (a) resina epoxi, (b) fenol polihídrico, y (c) un aducto de amina-epoxi, en la que el aducto de amina-epoxi es un producto de reacción de un poliepóxido aromático con una polioxialquilenamina un inhibidor de la corrosión; agua; y un agente de curado.

La composición de resina termoendurecible comprende una resina epoxi curable de autoemulsión basada en una polioxialquilenamina preparada por reacción de una resina epoxi, un fenol polihídrico, y un aducto de amina y epoxi, en la que el aducto de amina-epoxi se forma después de poner en contacto un poliepóxido aromático y una polioxialquilenamina. Véase, por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos N° 6.506.821, que también se incorpora en el presente documento por referencia.

La resina epoxi para poner en práctica la presente invención puede incluir uno o más poliglicidil éteres de fenoles polihídricos que tienen dos o más grupos epóxido y uno o más anillos aromáticos de seis átomos de carbono presentes en la molécula, tal como se representa con la fórmula estructural:



en la que R_g representa un radical orgánico $\text{C}_6\text{-C}_{50}$ con valencia "g" que comprende al menos un anillo aromático de seis átomos de carbono (por ejemplo, cuando g es 2, R_g puede ser $-\text{CH}_2\text{-O-X-C}(\text{CH}_3)_2\text{-X-O-CH}_2-$ o R_g puede ser $-\text{CH}_2\text{-O-X-CH}_2\text{-X-O-CH}_2-$ en el que X representa un grupo fenilo), y "g" es mayor o igual que 2 pero menor o igual que 6.

Se conocen en la técnica técnicas para preparar tales resinas epoxi, e incluyen hacer reaccionar compuestos que tienen 2 o más grupos hidroxilo con epiclorohidrina en presencia de un catalizador adecuado. En el mercado están disponibles resinas epoxi adecuadas a partir de una diversidad de fuentes. Las resinas epoxi adecuadas para su uso en la presente invención son derivados de poliglicidilo de compuestos fenólicos, tales como los disponibles con los nombres comerciales EPON 825, EPON 826, EPON 828, EPON 1001, EPON 1007 y EPON 1009 o dispersiones acuosas con los nombres comerciales EPI-REZ 3510, EPI-REZ 323, EPI-REZ 3515, EPI-REZ 3520, EPI-REZ 3522,

EPI-REZ 3540 o EPI-REZ 3546 de Resolution Performance Products; DER 331, DER 332, DER 383, DER 354, y DER 542 de Dow Chemical Co.; GY285 de Vantico, Inc.

Otras resinas epoxi adecuadas incluyen poliepóxidos preparados a partir de polioles y similares y derivados de poliglicidilo de novolacs de fenol-formaldehído, los últimos de los cuales están disponibles en el mercado con los nombres comerciales DEN 431, DEN 438, y DEN 439 de Dow Chemical Company y una dispersión acuosa, ARALDITE PZ 323, de Vantico.

También están disponibles en el mercado análogos de cresol, tales como ECN 1273, ECN 1280, ECN 1285, y ECN 1299 o dispersiones acuosas ARALDITE ECN 1400 de Vantico, Inc. SU-8 y EPI-REZ 5003 son novolacs de bisfenol tipo A epoxi disponibles en Resolution Performance Products.

Las resinas epoxi EPON también están disponibles en Shell Chemical Company, Houston, Texas, y las resinas epoxi de la marca DER o DEN de Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Son ejemplos de resinas epoxi adecuadas:

I) ésteres de poliglicidilo y poli(beta-metilglicidilo) que se pueden obtener por reacción de un compuesto que tiene al menos dos grupos carboxi en la molécula con epiclorohidrina o betametilepiclorohidrina, respectivamente. La reacción se lleva a cabo de forma ventajosa en presencia de bases. Ejemplos de ácidos policarboxílicos aromáticos que se pueden usar incluyen, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

II) Poliglicidil o poli(beta-metilglicidil) éteres que se pueden obtener por reacción de un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxil fenólicos libres con epiclorohidrina o betametilepiclorohidrina, respectivamente, en condiciones alcalinas, o en presencia de un catalizador ácido y con posterior tratamiento alcalino.

Los compuestos epoxi de este tipo pueden derivar de fenoles mononucleares, tales como, por ejemplo, resorcinol o hidroquinona; o se basan en fenoles polinucleares, tales como, por ejemplo, bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4-dihidroxibifenilo, bis(4-hidroxifenil)sulfona, 1,1,2,2-tetraquis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, y de novolacs que se pueden obtener por condensación de aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, cloral o furfuraldehído, con fenoles, tales como fenol, o con fenoles que están sustituidos en el núcleo con átomos de haluro o grupos alquilo C₁-C₁₈ (preferentemente C₁-C₉), tales como, por ejemplo, 4-clorofenol, 2-metilfenol o 4-terc-butilfenol, o por condensación con bisfenoles, de la manera que se ha descrito anteriormente.

Preferentemente, se usan resinas epoxi que tienen un contenido de epoxi de 2 a 10 equivalentes/mol y que son glicidil éteres o ésteres de glicidilo de compuestos aromáticos o alquilaromáticos. Las resinas epoxi especialmente preferentes son poliglicidil éteres de bisfenoles, tales como, por ejemplo, de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A) o bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F), o novolacs formados por reacción de formaldehído con un fenol, siendo particularmente deseables los poliglicidil éteres basados en bisfenol A. Las resinas epoxi preferentes tienen un peso equivalente de epóxido inferior a aproximadamente 400 gramos/equivalente, por ejemplo de aproximadamente 100 gramos/equivalente a aproximadamente 350 gramos/equivalente, más preferentemente de aproximadamente 150 gramos/equivalente a aproximadamente 225 gramos/equivalente, por ejemplo DER 331 disponible en Dow Chemical con aproximadamente 182 gramos/equivalente.

El reactivo de fenol polihídrico comprende uno o más compuestos cada uno con una pluralidad de grupos hidroxilo unidos de forma covalente a uno o más anillos aromáticos de seis átomos de carbono. El reactivo de fenol polihídrico puede contener sustituyentes tales como alquilo, arilo, sulfuro, sulfonilo, halo, y similares. El fenol polihídrico se representa con la fórmula estructural: R_g(OH)_n, en la que R_g representa un radical orgánico C₆-C₅₀ con valencia "h" que comprende al menos un anillo aromático de seis átomos de carbono, y "h" representa el número de grupos hidroxilo fenólicos donde "h" es mayor o igual que 2 pero menor o igual que 6.

Se conocen en la técnica técnicas para preparar compuestos de fenol polihídrico. En el mercado están disponibles compuestos de fenol polihídrico en Dow Chemical Company, Midland Michigan, y Shell Chemical Company, Houston, Texas.

Son ejemplos de fenoles polihídricos adecuados 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil) propano, bis(4-hidroxifenil)-metano, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(4-hidroxifenilo)sulfuro, resorcinol, hidroquinona, resinas novolac de fenol-formaldehído, tetrabrombisfenol A, 4,4'-dihidroxidifenilciclohexina, 4,4'-dihidroxil-3,3'-dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxil-benzofenol, bis-(4-hidroxifenil)-1,1'-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1,1'-isobutano, bis-(4-hidroxifenil)-éter y similares. Los fenoles dihidricos más preferentes son 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A) y bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F).

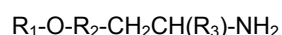
El reactivo de polioxialquilenamina comprende uno o más compuestos amino en el que el compuesto amino comprende tanto un grupo amina como una cadena de poliéter básicamente soluble en agua.

El reactivo de polioxialquilenamina es soluble o al menos parcialmente soluble en agua. Se conocen en la técnica técnicas para preparar reactivos de polioxialquilenamina adecuados, e incluyen hacer reaccionar un grupo hidroxilo que contiene un iniciador con óxido de etileno y/o óxido de propileno, seguido de conversión del grupo o grupos hidroxilo terminales en amina o aminas.

Ejemplos de polialquilenamina comprenden miembros seleccionados entre el grupo que consiste en poliéter aminas que contienen grupos amino primario unidos al extremo de una cadena principal de poliéter, que se basan en óxido de propileno, óxido de etileno o mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno, en las que la relación molecular de óxido de propileno con respecto a óxido de etileno es 9:1, 3:19, 29:6 o 10:31 y el peso molecular de la polialquilenamina es de hasta 5000.

Entre las polioxialquilenaminas disponibles en el mercado adecuadas para su uso en la presente invención se encuentra la marca comercial de polioxialquilenaminas, Jeffamine, disponible en Huntsman, tal como Jeffamine M-600, M-1000, M-2005, M-2070.

Las polioxialquilenaminas de la presente invención tienen la fórmula estructural



en la que R_1 , indica un radical orgánico monovalente seleccionado entre el grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos de C_1 a C_{12} , y R_2 representa una cadena de polioxialquileno que tiene la fórmula estructural: $(CH_2-CH_2-O)_a-(CH_2-CH(R_4)-O)_b$ en la que R_4 es un radical orgánico monovalente seleccionado entre el grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos de C_1 a C_4 , "a" indica el número de grupos etoxi (CH_2-CH_2-O), "b" indica el número de grupos etoxi monosustituídos ($CH_2CH(R_4)-O$) en la que la sustitución de un grupo etoxi monosustituído es independiente de la sustitución de cualquier otro grupo etoxi monosustituído en la cadena de polioxialquileno, la suma de "a" y "b" es mayor o igual que 10 pero menor o igual que 200, y en el que la secuencia de grupos etoxi y etoxi monosustituído dentro de una cadena de polioxialquileno puede ser totalmente aleatoria y/o puede haber bloques de grupos etoxi y/o etoxi monosustituído, y R_3 indica H o un radical orgánico monovalente seleccionado entre hidrocarburos alifáticos de C_1 a C_4 .

En ciertas realizaciones, la polioxialquilenamina forma un aducto con un poliepóxido aromático y el aducto se hace reaccionar con una resina epoxi. En estas realizaciones, las polioxialquilenaminas preferentes tienen cada R_1 , R_3 y R_4 igual a metilo, y (i) una relación de "a" y "b" de aproximadamente 4:1, en la que los grupos etoxi e isopropoxi se colocan en bloques aleatorios y el peso molecular de la polioxialquilenamina es inferior a aproximadamente 4000, o (ii) un bloque de 5 grupos etoxi unidos a una secuencia aleatoria de grupos etoxi e isopropoxi en la que la relación de "a" y "b" en la secuencia aleatoria es aproximadamente 7:3 y el peso molecular de la polioxialquilenamina es inferior a aproximadamente 4000, o (iii) una relación entre "a" y "b" de aproximadamente 95:5, en la que los grupos etoxi e isopropoxi se colocan básicamente en dos bloques y el peso molecular de la polioxialquilenamina es inferior a aproximadamente 6000, o (iv) una relación entre "a" y "b" de aproximadamente 7:3, en la que los grupos etoxi e isopropoxi están presentes en una secuencia aleatoria y el peso molecular de la polioxialquilenamina es inferior a aproximadamente 4000, o (v) una relación entre "a" y "b" de aproximadamente 4:1, en la que los grupos etoxi e isopropoxi están presentes en una secuencia aleatoria y el peso molecular de la polioxialquilenamina es inferior a aproximadamente 4000.

La polioxialquilenamina más preferente es la Jeffamine M-2070 de Texaco Chemical Company, Bellaire, Texas. De acuerdo con Texaco, esta polioxialquilenamina se prepara haciendo reaccionar metanol con óxido de etileno y óxido de propileno seguido de conversión del grupo hidroxilo terminal resultante en una amina. La polioxialquilenamina más preferente tiene un peso molecular aproximado de 2000 y una relación molar de óxido de propileno con respecto a óxido de etileno de 10/32.

El reactivo de poliepóxido aromático comprende uno o más compuestos cada uno con una pluralidad de grupos funcionales epóxido. El reactivo de poliepóxido aromático tiene al menos 2 grupos epóxido presentes en la molécula, y puede tener hasta 4 grupos epóxido presentes en la molécula.

Estos poliepóxidos se pueden obtener por reacción de epiclorohidrina y alcoholes o aminas aromáticos poliméricos usando técnicas conocidas. Alcoholes y aminas aromáticos adecuados son los que contienen más de dos equivalentes de hidrógeno capaces de reaccionar con epiclorohidrina.

Ejemplos de alcoholes aromáticos adecuados son resinas fenólicas novolac y poli(vinil fenoles). Ejemplos de fenoles polihídricos adecuados son 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)propano, bis(4-hidroxifenil)-metano, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(4-hidroxifenil)sulfuro, resorcinol, hidroquinona, resinas novolac de fenol-formaldehído, y similares.

Ejemplos de aminas aromáticas adecuadas son 4,4-diaminodifenilmetano, 4,4-diaminodifenileno sulfona, 3-aminobencilamina, 3-fenilendiamina y 4,4-diaminoazodifenileno.

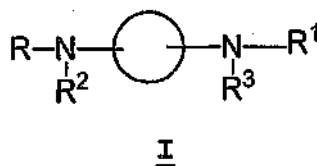
en la que "i" indica el número de unidades repetitivas en las que "i" es mayor o igual que cero (0) pero menor o igual que aproximadamente cincuenta, por lo general de aproximadamente 10 a aproximadamente 20.

Preferentemente, la resina epoxi de autoemulsión de la presente invención es un bisfenol A de autoemulsión que se modifica opcionalmente con resina epoxi de fenol-formaldehído, resina epoxi de fenol-formaldehído modificada con bisfenol F, en la que el fenol-formaldehído es preferentemente una resina novolac de epoxi, una resina novolac de epoxi y cresol, una resina novolac de epoxi y fenol, y similares.

Las resinas epoxi de autoemulsión se pueden obtener proporcionando en primer lugar una resina epoxi sólida, y a continuación proporcionando una dispersión de esta resina epoxi sólida, en las que la dispersión de la resina epoxi sólida comprende preferentemente menos de un 10 %, más preferentemente menos de un 5% y lo más preferentemente no tiene básicamente disolvente orgánico. De forma deseable, la resina epoxi sólida se dispersa en agua.

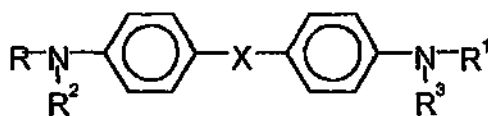
Un agente de curado para la resina epoxi se puede elegir entre una multitud de clases de compuestos que contienen nitrógeno. Una de tales clases de compuestos que contienen nitrógeno incluye los que tienen al menos dos grupos funcionales amina disponibles para la reacción.

Por ejemplo, se puede representar un compuesto que contiene nitrógeno que tiene al menos dos aminas primarias y/o secundarias con la siguiente estructura I:



R, R¹, R², y R³ pueden ser iguales o diferentes y \bigcirc se puede seleccionar entre hidrógeno, alquilo C₁₋₁₂, alquenilo C₁₋₁₂, ciclo o bicicloalquilo C₅₋₁₂, arilo C₆₋₁₈, y derivados de los mismos, y O es arileno C₆₋₁₈, y derivados del mismo, y versiones oxidadas del mismo. Preferentemente, al menos uno de R, R¹, R², y R³ es hidrógeno.

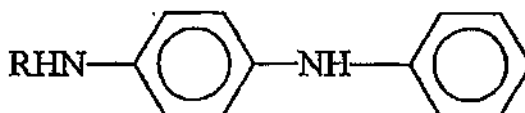
Dentro de la estructura I hay una diversidad de materiales que se pueden usar en el presente documento, por ejemplo, las diaminas aromáticas representadas por la estructura II:



II

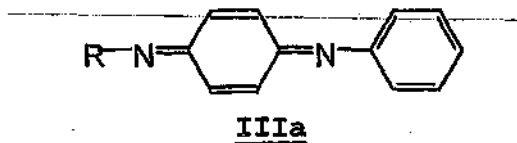
en la que X es CH₂, CR₂, NH, NR, O, S, o SO₂; y R, R¹, R², y R³ son como se han descrito anteriormente.

Dentro de la estructura II están los compuestos de estructura III:



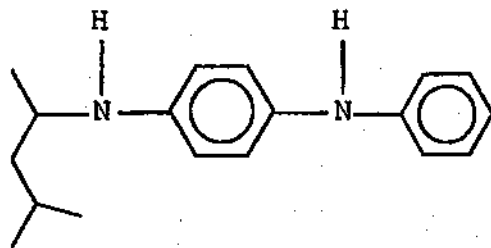
III

en la que R es como se ha definido anteriormente. Además, la versión oxidada (que se muestra a continuación como estructura IIIa) de la estructura III también está dentro del alcance de la invención.



Dentro de la estructura III está la estructura IIIb que sigue a continuación, N-2-pentil-N'-fenil-p-fenilendiamina, que también se puede usar.

5



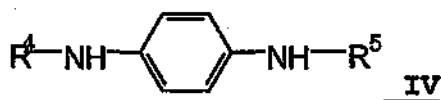
IIIb

Se cree que esta fenilendiamina está disponible en Uniroyal Chemical Co., con el nombre comercial FLEXZONE 7L.

10 Otros ejemplos específicos de la estructura III incluyen N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina; diaril-p-fenilendiaminas mixtas; N,N'-difenil-p-fenilendiamina; N,N'-di-beta-naftil-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-p-toluenosulfonyl-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-alquil-p-fenilendiaminas; dialquil-p-fenilendiaminas; N,N'-bis(1-ciclohexil-1-etil)-p-fenilendiamina; N,N'-di(sec-hexil)-p-fenilendiamina; N-(1,3-dimetilbutil)-N'-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina; N-(sec-hexil)-N'-(sec-alquil)-p-fenilendiaminas; N,N'-di(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina; 2,4,6-tris(N-alquil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina; y combinaciones de los mismos. Véanse los documentos de Patente de Estados Unidos N° 5.252.737 (Stern), N° 4.297.269 (Merten), N° 5.126.385 (Wheeler) y N° 5.068.271 (Wheeler).

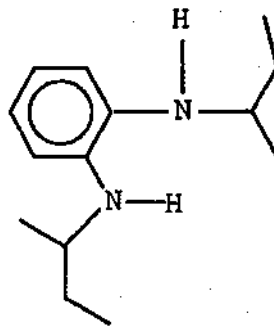
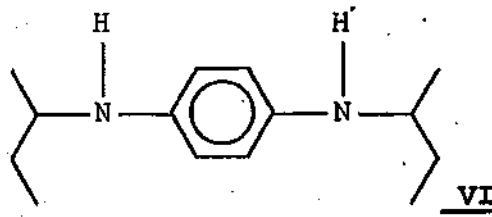
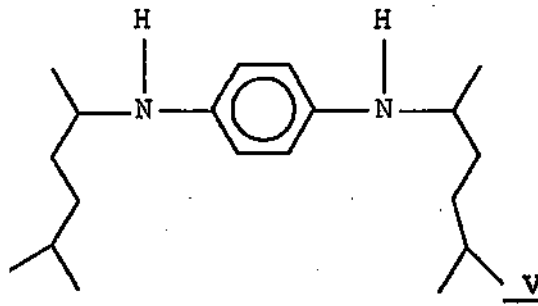
20

Los materiales más específicos dentro de la estructura I incluyen también los que están dentro de la estructura IV



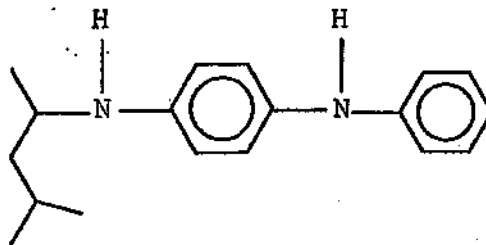
25 en la que R⁴ y R⁵ son hidrógeno, alquilo C₅₋₁₂, cicloalquilo C₅₋₈, fenilalquilo C₇₋₁₅, o arilo C₆₋₁₀, con o sin sustitución con uno o dos grupos C₁₋₄.

Otros compuestos que contienen nitrógeno incluyen

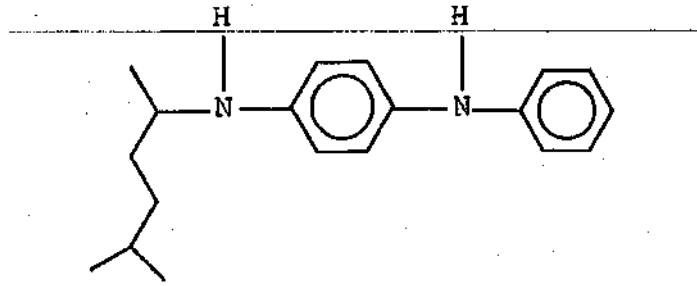


5 La estructura V (UNILINK 7100) es N,N'-bis-4-(5-metil-2-butil)-p-fenilendiamina, la estructura VI (UNILINK 4100) es N,N'-bis-4-(2-butil)-p-fenilendiamina, y la estructura VII (UNILINK 4102) es N,N'-bis-4-(2-metilpropil)-o-fenilendiamina.

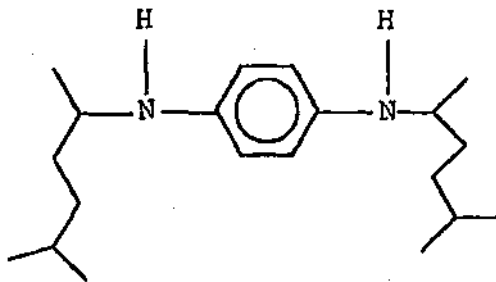
10 Otros aceleradores del curado de fenilendiamina disponibles en el mercado incluyen los disponibles en el mercado en Flexsys con el nombre comercial SANTOFLEX, tal como SANTOFLEX 77PD y SANTOFLEX 715 PD, siendo el último una mezcla de



15 N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (Nº CAS 793-24-8) (también denominado SANTOFLEX 6PPD o FLEX-ZONE 7, dependiendo del proveedor),



N-fenil-N'-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (N° CAS 3081-01-4), y



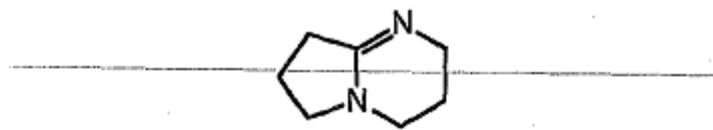
5

N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (N° CAS 3081-14-9) (también denominado FLEXZONE 4L o SANTOFLEX 77PD, de nuevo dependiendo del proveedor).

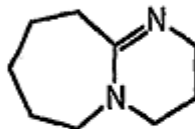
Las fenilendiaminas disponibles en el mercado se pueden obtener con uno o más de los siguientes nombres comerciales: SUMILIZER de Sumitomo, tal como BPA, BPA-M1, 4A, y 4M, y UOP de Crompton, tal como UOP 12, UOP 5, UOP 788, UOP 288, UOP 88, UOP 26, UOP 388, UOP 588, UOP 36 y UOP 688.

Otras diaminas incluyen diaminas aromáticas, tales como bencenodiaminas sustituidas con trialkilo, tales como dietiltolueno diaminas (N° CAS 68479-98-1), disponibles en el mercado con el nombre comercial ETHACURE 100 de Albemarle Corporation.

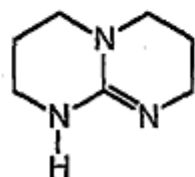
Los compuestos que contienen nitrógeno también incluyen aza compuestos (tales como compuestos di-aza o tri-aza compuestos), ejemplos de los cuales incluyen:



1,5-Diazabicyclo [4. 3. 0] non-5-eno



1,8-Diazabicyclo [5. 4. 0] undec-5-eno (DBU)



1,5,7-Triazabicyclo [4. 4. 0] dec-5-eno

20

y los biciclo mono y di-aza compuestos:



Quinuclidina



1,4-Diazabicyclo [2. 2. 2] octano

5 Los compuestos que contienen nitrógeno también incluyen las poliaminas alifáticas: dietilentriamina, trietilentetraamina, dietilaminopropilamina; las poliaminas aromáticas: bencildimetilamina, m-xilenodiamina, diaminodifenilamina y quinoxalina; y las poliaminas alicíclicas: isoforonadiazina y mentenodiazina.

10 Los ejemplos de aún otros compuestos que contienen nitrógeno incluyen imidazoles, tales como isoimidazol, imidazol, imidazoles sustituidos con alquilo, tales como 2-etil-4-metilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, butilimidazol, 2-heptadecenil-4-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-undecenilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 2-fenilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-propil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 1-guanaminoetil-2-metilimidazol y productos de adición de un imidazol y metilimidazol y productos de adición de imidazol y ácido trimelítico, 2-n-heptadecil-4-metilimidazol y similares, en los que generalmente cada sustituyente alquilo contiene hasta aproximadamente 17 átomos de carbono y de forma deseable hasta aproximadamente 6 átomos de carbono, imidazoles sustituidos con arilo, tales como fenilimidazol, bencilimidazol, 2-metil-4,5-difenilimidazol, 2,3,5-trifenilimidazol, 2-estirilimidazol, 1-(dodecibencil)-2-metilimidazol, 2-(2-hidroxil-4-t-butilfenil)-4,5-difenilimidazol, 2-(2-metoxifenil)-4,5-difenilimidazol, 2-(3-hidroxifenil)-4,5-difenilimidazol, 2-(p-dimetilaminofenil)-4,5-difenilimidazol, 2-(2-hidroxifenil)-4,5-difenilimidazol, di(4,5-difenil-2-imidazol)-benceno-1,4,2-naftil-4,5-difenilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 2-p-metoxiestirilimidazol, y similares, en los que generalmente cada sustituyente arilo contiene hasta aproximadamente 10 átomos de carbono y de forma deseable hasta aproximadamente 8 átomos de carbono. Los ejemplos disponibles en el mercado incluyen EPI-CURE P-101, EPI-CURE P-104 y EPI-CURE P-301, todos los cuales están disponibles en el mercado en Resolution Performance Products, o AJICURE PN-23 y AJICURE MY-24, cada uno de los cuales está disponible en el mercado en Ajinomoto Fine Chemicals, Tokio, Japón, que por supuesto se pueden usar.

30 Bis(para-amino-ciclohexil)metano es un compuesto que contiene nitrógeno particularmente deseable para su uso en el presente documento [(PACM) N° CAS 1761-71-3, disponible en el mercado en Air Products], y OMICURE 33DDS, 3,3'-diaminodifenil-sulfona, N° CAS 599-61-1, disponible en el mercado en CVC Specialty Chemical.

35 Otros compuestos que contienen nitrógeno deseables para su uso en el presente documento incluyen 4,4'-diaminodifenilsulfona, dicianidamida, y 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) y polímeros de melamina-formaldehído que incluyen los RESIMENE 745, RESIMENE 747 y RESIMENE AQ 7550 disponibles en el mercado en Solutia, St. Louis, Missouri.

40 Por supuesto, también son deseables las combinaciones de estos compuestos diversos que contienen nitrógeno para su uso en las composiciones de la presente invención.

El agente de curado para la resina epoxi se usa por lo general en una cantidad que proporciona de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 100 % de equivalentes de amina en comparación con los equivalentes de epoxi, siendo particularmente deseables de aproximadamente un 65 a aproximadamente un 100 % de equivalentes de amina en comparación con los equivalentes de epoxi.

45 Se incluye un catalizador, tal como uno basado en urea, para fomentar el curado de las resinas epoxi. Cuando el catalizador es uno basado en urea, el catalizador se puede seleccionar entre 2,4-tolueno bis(dimetil urea) (N° CAS 17526-94-2), disponible en el mercado en CVC Specialty Chemical con el nombre comercial 'OMICURE U-24; bisurea cicloalifática, disponible en el mercado en CVC Specialty Chemical con el nombre comercial OMICURE U-35; 4,4-metilenbis(fenildimetil-urea) (N° CAS 10097-09-3), disponible en el mercado en CVC Specialty Chemical con el nombre comercial OMICURE U-52; y combinaciones de los mismos. Otros catalizadores útiles incluyen ácidos

toluenosulfónicos bloqueados con amina, tales como los ácidos p-toluenosulfónicos bloqueados con amina disponibles en el mercado con los nombres comerciales NACURE 2500, NACURE 2547 y NACURE XC-2211 de King Industries.

- 5 Las benzoxazinas, cuando se usan, se puede polimerizar generalmente por exposición a condiciones de temperatura elevada, tales como una temperatura de aproximadamente 120 a 260 °C. La temperatura y/o el tiempo se puede reducir, si la benzoxazina se inicia mediante iniciadores catiónicos, tales como ácidos de Lewis, y otros iniciadores catiónicos conocidos, tales como haluros metálicos tales como AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , SnCl_4 , SbCl_4 , ZnCl_2 , TiCl_5 , WCl_6 , VCl_4 , PCl_3 , PF_5 , SbCl_5 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$, y PCl_5 ; derivados organometálicos tales como RAlCl_2 , R_2AlCl , y R_3Al , en los que R es un hidrocarburo tal como alquilo de 1 a 8 átomos de carbono; compuestos de metaloporfirina tales como cloruro de ftalocianina aluminio; tosilato de metilo, triflato de metilo, y ácido triflico; y oxihaluros tales como POCl_3 , CrO_2Cl , SOCl_2 , y VOCl_3 . Otros iniciadores incluyen HClO_4 y H_2SO_4 . Los iniciadores de ácido de Lewis a menudo se usan con un dador de protones o cationes tal como agua, alcohol, y/o ácidos orgánicos, tales como ácidos orgánicos de alqueno, que también son catalizadores eficaces para el curado de monómeros y oligómeros de benzoxazina. Debido a esta capacidad para curar en el intervalo de temperatura indicado, las benzoxazinas son elecciones adecuadas para la composición de imprimación de la invención, particularmente para composiciones de imprimación de servicio a 250 °F (121 °C).

20 En una realización más, el inhibidor de la corrosión comprende preferentemente

- i. una o más de una sal orgánica de cinc, una sal de alquilamonio o sal de cicloalquilamonio de un mercapto y/o tiocompuesto o un derivado sustituido con alquilo del mismo; y/o
 ii. la combinación de un inhibidor de la corrosión anódico y un inhibidor de la corrosión catódico, con la condición de que el inhibidor de la corrosión anódico no sea cromato, y/o
 25 iii. uno o más de un ingrediente activo.

El ingrediente activo se selecciona entre el grupo de compuestos anticorrosión que consiste en inhibidores de la corrosión solubles en agua, agentes que forman complejos con cobre, pigmentos anticorrosión o pigmentos que contienen plomo, fosfatos, wolframato, circonato o hierro y combinaciones de los mismos.

30 Preferentemente, el ingrediente activo se selecciona entre, pero no se limita a, arilo sustituido o sin sustituir, heteroarilo, tales como ácido 4-amino-salicílico, ácido 5-amino-salicílico, derivados del ácido fosfónico y difosfónico, tales como sal de tetrasodio de ácido hidroxietano-1,1-difosfónico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{P}_2\text{Na}_4$), ácido hidroxietano-1,1-difosfónico ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2$), y sal de disodio de ácido hidroxietano-1,1-difosfónico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7\text{P}_2$), disponibles en el mercado con los nombres comerciales Turpinal® 4NL, SL, 2NZ, 4NP de Dequest o Cognis de Solutia, ésteres del ácido gálico, tales como ácidos tánicos unidos a glucosa, $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$, disponibles en el mercado en Sigma-Aldrich, una mezcla de 5-nonilsalicilaldoxima y oxima de 2-hidroxi-5-nonilacetofenona en hidrocarburo o queroseno, tal como Lix 973N-C, disponible en el mercado de Cognis, derivados de imidazol, tales como 2-etil-4-metilimidazol, derivados de triazol, tales como metil-1H-benzotriazol o derivados de glucosa o fructosa o $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, pigmentos que contienen plomo, tales como Ca_2PbO_4 , $\text{PbSiO}_3 \cdot 3 \text{PbO}/\text{SiO}_2$, $2 \text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, pigmentos que contienen fosfatos, tales como fosfatos de cinc $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, polifosfatos, tales como $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, fosfatos de cromo tales como $\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pigmentos que contienen wolframato o circonato o hierro, tales como $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Zn}(\text{Mg})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ u otros pigmentos tales como $\text{Zn}(\text{Ca},\text{Al})$ -polifosfato/ $\text{Ba}(\text{Zn},\text{Mg},\text{Al})$ -metaborato o mezclas de Ca/Zn /fosfato/fosfito/borato y combinaciones de los mismos.

45 El inhibidor de la corrosión se basa preferentemente en una o más de una sal orgánica de cinc, una sal de alquilamonio o sal de cicloalquilamonio de mercapto y/o tiocompuesto o un derivado sustituido con alquilo del mismo.

50 En otra realización, el inhibidor de la corrosión comprende la combinación de un inhibidor de la corrosión anódico y un inhibidor de la corrosión catódico, con la condición de que el inhibidor de la corrosión anódico no sea cromato, y una o más de una sal orgánica de cinc, una sal de alquilamonio o sal de cicloalquilamonio de un mercapto y/o tiocompuesto o un derivado sustituido con alquilo del mismo, un ejemplo del cual está disponible en el mercado con el nombre comercial WAYNCOR® 204.

55 Como se ha indicado anteriormente, se usa preferentemente la sal orgánica de cinc, pero también se puede usar otra sal metálica en su lugar, tal como de magnesio, calcio, y similares.

60 Preferentemente, los inhibidores de la corrosión, cuando se proporcionan como partículas sólidas y/o líquidas, tienen un tamaño de partícula que es menor que el espesor de la capa de imprimación de un revestimiento y proporcionan menos superficie de corrosión. Tales inhibidores de la corrosión son preferentemente pigmentos anticorrosión con un tamaño de partícula preferentemente inferior a 5 μm . Desde un punto de vista de la distribución del tamaño de partícula, preferentemente un 95 % de los pigmentos tienen un tamaño de partícula inferior a 5 μm , más preferentemente a 3 μm y lo más preferentemente un 99 % de las partículas tienen un tamaño de partícula inferior a 2 μm , tal como se mide por dispersión de luz dinámica con un analizador de partícula ultrafina microtrac UPA 150 de Honeywell.

65

- Los pigmentos de corrosión de ese tipo son preferentemente pigmentos anticorrosión o pigmentos que contienen plomo, por ejemplo Ca_2PbO_4 , $\text{PbSiO}_3 \cdot 3 \text{ PbO/SiO}_2$, $2 \text{ PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, pigmentos que contienen fosfatos, tales como fosfatos de cinc $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, polifosfatos, tales como $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, fosfatos de cromo tales como $\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pigmentos que contienen wolframato o circonato o hierro, tales como $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Zn}(\text{Mg})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ u otros pigmentos tales como $\text{Zn}(\text{Ca,Al})$ -polifosfato/ $\text{Ba}(\text{Zn,Mg,Al})$ -metaborato o una mezcla de Ca/Zn /fosfato/fosfito/borato, molibdato de cerio, tungstato de estroncio o Wayncor® 204, y similares. Además, el pigmento molido puede ser cualquier pigmento, tal como pigmentos de color amarillo como Amarillo Diarilida DCC1202, que está disponible en el mercado en Dominion Colour Corp.
- El inhibidor de la corrosión anódico tiene una carga negativa, y cuando se coloca en una celda electroquímica migra hacia el ánodo. El inhibidor de la corrosión anódico de acuerdo con la presente invención se selecciona preferentemente entre óxidos de vanadio, molibdeno, tungsteno, y circonio. Por supuesto, las combinaciones de estos óxidos también se pueden usar como el inhibidor de la corrosión anódico.
- El inhibidor de la corrosión catódico tiene una carga positiva, y cuando se coloca en una celda electroquímica migra hacia el cátodo. El inhibidor de la corrosión catódico es preferentemente un catión de un elemento de tierras raras, cuyos ejemplos incluyen compuestos de neodimio, cerio y lantano, tales como fosfato de cerio. Por supuesto, las combinaciones de estos elementos de tierras raras también se pueden usar como el inhibidor de la corrosión catódico.
- El inhibidor de la corrosión anódico se usa habitualmente en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 15 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos de la composición de imprimación.
- El inhibidor de la corrosión catódico se usa habitualmente en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos de la composición de imprimación.
- Cuando el inhibidor de la corrosión anódico y el inhibidor de la corrosión catódico se combinan, en algunas ocasiones el vanadio, molibdeno, circonio y tungsteno del inhibidor de la corrosión anódico y el elemento de las tierras raras del inhibidor de la corrosión catódico se pueden disociar de sus respectivos contraiones y asociar entre sí. Por lo tanto, dentro del alcance de la presente invención se contempla la combinación del inhibidor de la corrosión anódico y el inhibidor de la corrosión catódico como un compuesto iónico individual, tal como por ejemplo molibdato de cerio.
- El componente de inhibidor de la corrosión está formado además por una o más de una sal orgánica de cinc, una sal de alquilamonio o sal de cicloalquilamonio de un mercapto y/o tiocompuesto o un derivado sustituido con alquilo del mismo, un ejemplo del cual está disponible en el mercado con el nombre comercial WAYNCOR 204. WAYNCOR 204, un producto cuya descripción se hace a modo de ejemplo en el documento de Patente de Estados Unidos N° 6.139.610 (Sinko), es una composición de inhibidor de la corrosión para aplicación a un substrato metálico que incluye un componente de polímero orgánico formador de película y una fase dispersa de pigmento de un híbrido individual que contiene componentes de fase sólida orgánicos e inorgánicos que forman una interfase a un nivel microcristalino, que son inseparables mediante procedimientos de separación física y que presentan un comportamiento monofásico. La fase sólida inorgánica incluye un catión seleccionado entre Zn, Al, Mg, Ca, Sr, Ti, Zr, Ce, y Fe y un anión seleccionado entre fosfatos, polifosfatos, fosfitos, molibdatos, silicatos, y cianamidas. La fase orgánica incluye sales de cinc o alquilamonio de mercapto y tiocompuestos orgánicos o sus derivados sustituidos con alquilo, tales como mercaptobenzotiazol, mercaptotiazolina, mercaptobenzimidazol, mercaptoimidazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 5,5-ditio-bis(1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tione, mercaptobenzoxazol, mercaptotiazol, mercaptotriazol, mercaptopirimidina, mercaptopiridina, mercaptoquinolina, alquil y cicloalquil mercaptanos, ditiocarbamatos de N-alquilo o N-cicloalquilo, ditiocarbonatos de O-alquilo o O-cicloalquilo, ditiolfosfatos de O,O-dialquilo y O,O-dicicloalquilo. El documento de Patente de Estados Unidos N° 6.139.610 se incorpora de forma expresa en el presente documento por referencia.
- En una realización deseable, el inhibidor de la corrosión incluye uno o más de cianamida de cinc, fosfato de cinc, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolato de cinc, molibdato de cinc y fosfato de cerio, y más particularmente cualquiera de la combinación de molibdato de cerio, cianamida de cinc, fosfato de cinc y 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolato de cinc, o la combinación de molibdato de cinc, cianamida de cinc, fosfato de cerio y 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolato de cinc. La invención también incluye el inhibidor de la corrosión que se describe de ese modo.
- En una realización preferente, los inhibidores de la corrosión de una sal orgánica de cinc, una sal de alquilamonio o una sal de cicloalquilamonio de mercapto y/o tiocompuesto o un derivado sustituido con alquilo del mismo y/o la combinación de inhibidor de la corrosión catódico y anódico proporciona un tamaño de partícula que es menor que el espesor de la capa de imprimación de un revestimiento. Desde un punto de vista de la distribución del tamaño de partícula, preferentemente un 95 % de los pigmentos tienen un tamaño de partícula inferior a 5 m, más preferentemente a 3 m y lo más preferentemente un 99 % de las partículas tienen un tamaño de partícula inferior a 2 m, tal como se mide por dispersión de luz dinámica con un analizador de partícula ultrafina microtrac UPA 150 de

Honeywell. Los inhibidores de la corrosión de ese tipo son preferentemente pigmentos, tales como Wayncor® 204 o molibdato de cerio. Los pigmentos de corrosión de ese tamaño están disponibles a través de una molienda fina.

5 Las partículas micromolidas, como se ha indicado anteriormente, aumentan la dispersión de las partículas en las imprimaciones, reduciéndose de ese modo la sedimentación de las partículas. Las dispersiones con Wayncor® 204 micromolido o cerio tienen un rendimiento de sedimentación más lento en comparación con las dispersiones de Wayncor® 204 o molibdato de cerio sin moler. Cuando se agitan las dispersiones y se observa posteriormente la sedimentación, las dispersiones de partículas micromolidas proporcionan un rendimiento de sedimentación que es preferentemente superior o igual a 15 horas, más preferentemente superior o igual a 24 horas. Mientras que las dispersiones con partículas sin moler muestran sedimentación en 10 minutos.

15 El inhibidor de la corrosión se puede usar en una cantidad de aproximadamente un 0,001 a aproximadamente un 15 % en peso, tal como de aproximadamente un 0,5 a un 15 % en peso, de forma deseable de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 7 % en peso, basado en la composición total de imprimación.

Además, se puede incluir una diversidad de otros aditivos, tales como tensioactivos, que incluyen, pero no se limitan a, agentes humectantes, agentes de dispersión, agentes de molienda, y antiespumantes.

20 Ejemplos de los tensioactivos incluyen los disponibles en Air Products con el nombre comercial SURFYNOL, tales como 2205, 420, 440, 465, 485, FS-80, FS-85, DF-37, TG, y GA; los disponibles en BYK-Chemie, tales como los de nombre comercial BYK, tales como BYK-019, BYK-021, BYK-022, BYK-023, BYK-024, BYK-025, BYK-028, BYK-044, BYK-151, BYK-155, BYK-156, BYK-345, BYK-346, BYK-348, BYK-380, BYK-381, o el nombre comercial DISPERBYK, tal como DISPERBYK-181, DISPERBYK-183, DISPERBYK-184, DISPERBYK-185, DISPERBYK-190, DISPERBYK-191, y DISPERBYK-192; y los disponibles en la división Union Carbide de Dow Chemical con el nombre comercial TRITON, tales como TRITON X-100, X-114, X-305, X-405, y N-101.

25 Los aditivos también pueden incluir modificadores de la reología tales como los disponibles en Rheox con el nombre comercial BENTONE, tales como EW, LT, SD-1, y SD-2; en nombre comercial THIXCINE, tales como THIXCINE GR, THIXCINE R, y THIXATROL NR-22; o con el nombre comercial RHEOLATE, tales como 210, 255, 300, 310, 350, 2000, 2001, y 5000.

Otros aditivos que se pueden incluir de forma deseable en las composiciones de imprimación de la invención incluyen agentes de flujo acrílicos tales como COROC A-2678-M de Cook Composites y Polymers Company y MODAFLOW AQ-3025 de Solutia.

35 Los aditivos también pueden incluir antiespumantes tales como FOAMASTER EXP-63, FOAMASTER G, FOAMASTER H y FOAMASTER NS-1 de Henkel Corporation; y SURFYNOL DF, DF-62, DF-70, DF-75, DF-110D y DF-110L de Air Products.

40 Los aditivos también pueden incluir cargas tales como las diversas formas de sílice y alúmina; otros óxidos metálicos tales como óxido de titanio y óxidos de hierro; endurecedores; y colorantes tales como tintes y pigmentos para proporcionar un color deseado a la imprimación, tal como Diarilida Amarilla DCC1202.

45 La presente invención también incluye un sistema de unión basado en la composición de imprimación que se ha descrito anteriormente y un adhesivo, así como un ensamblaje de unión fabricado a partir de la misma. El ensamblaje unido incluye al menos dos sustratos alineados en una relación separada, teniendo cada uno de los cuales una superficie orientada hacia el interior y una superficie orientada hacia el exterior, y formándose una unión entre la superficie orientada hacia el interior de cada uno de los dos sustratos mediante la composición de imprimación curada y el adhesivo curado.

50 Los sustratos que se pueden beneficiar de la presente invención incluyen aleaciones de aluminio, tales como 2024T3 Bare y Clad, y Clad 6061 y 7075 o cualquier metal ligero. Otros sustratos que se pueden beneficiar incluyen magnesio, titanio, aleaciones de acero inoxidable, tales como AMS3SS, y aleaciones de alta resistencia desarrolladas recientemente para aplicaciones aeroespaciales estructurales.

55 La composición de imprimación de la invención se puede aplicar a tales sustratos mediante cualquiera de una diversidad de técnicas de revestimiento, que incluyen revestimiento por pulverización (convencional o electrostático), revestimiento por vertido, revestimiento por inmersión, cepillado, y similares. Una vez aplicada el sustrato, la composición de imprimación de la invención se puede secar al aire y a continuación el sustrato aplicado a la imprimación se coloca en un flujo de aire a través de un horno.

60 Por lo tanto, la invención también se refiere a un sustrato imprimado, tal como un sustrato metálico, que incluye la composición de imprimación de la invención aplicada al sustrato. El sustrato imprimado se puede usar junto con una composición de resina epoxi para su aplicación, estando la composición de resina epoxi en forma de una película.

65

Tal película adhesiva de epoxi cura habitualmente a una temperatura de 250 °F (121 °C) y proporciona un rendimiento de servicio en el intervalo de rendimiento de 180 °F a 250 °F (82 °C a 121 °C) o una película que cura a una temperatura de 350 °F (177 °C) y proporciona un rendimiento de servicio a 350 °F (177 °C) durante periodos de tiempo a 350 °F (177 °C) durante hasta aproximadamente 1.000 horas. Los ejemplos de tales películas adhesivas incluyen en el caso anterior EA9696 de Loctite Aerospace, Bay Point, California y AF163-2 de 3M, Minneapolis, Minnesota; los ejemplos de películas usadas en el último caso incluyen EA9657 de Loctite Aerospace, Bay Point, California y FM377 de Cytac Industries, Stamford, CT. Además, se pueden usar diversos adhesivos de pasta estructural con la composición de imprimación de la invención.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un ensamblaje de unión que incluye dos sustratos alineados en una relación separada, teniendo cada uno de los cuales una superficie orientada hacia el interior y una superficie orientada hacia el exterior, formándose una unión entre la superficie orientada hacia el interior de cada uno de los dos sustratos mediante la composición de imprimación de la invención y un adhesivo curado, tal como los adhesivos epoxi indicados anteriormente. En este aspecto, los sustratos pueden estar contruidos de metal o de un material compuesto.

La presente invención se observará totalmente cuando se visualice junto con los ejemplos.

Ejemplos

Se prepararon formulaciones de imprimación a partir de los componentes indicados en las cantidades que se enumeran en las tablas siguientes, estableciéndose las cantidades relativas de los componentes respectivos basándose en el porcentaje en peso.

Una vez que las composiciones de imprimación se prepararon de ese modo, se evaluó el rendimiento de cada una de tales composiciones para inhibir la corrosión de determinados sustratos, de acuerdo con la pulverización de sal de 1000 horas según la norma ASTM B117.

Toda la exposición a la niebla salina se llevó a cabo sobre paneles imprimados de aluminio descubierto y vestido 2024T3 y de aluminio descubierto 6061T6, cuyas superficies se prepararon usando anodizado convencional con ácido fosfórico. Cada uno de los paneles se imprimó con una composición de imprimación con un espesor en seco de 0,15 a 0,35 mils (3,81 a 8,89 μm) y se curó durante un periodo de tiempo de 45 minutos a una temperatura de 350 °F (177 °C). Se hicieron marcas en los paneles secos usando un molino de precisión hasta una profundidad de 3/1.000 pulgadas (76 μm). Los paneles se expusieron a una niebla salina de 95 °F (35 °C)/5 % en una cámara de niebla salina comercial, en la que los paneles se colocaron verticalmente en bastidores de PVC durante la exposición. Todas las áreas sin imprimir se cubrieron usando cinta de plástico sensible a la presión antes de la exposición.

Los paneles se expusieron a 1.000 horas de dicha niebla salina, y se consideraron el picado, tinción y brillo de las marcas en la clasificación de la eficacia de los inhibidores de la corrosión para proteger el panel de aluminio de la corrosión. La escala de clasificación del panel se define como 1 siendo el mejor y 8 siendo el peor en la protección global. El picado y la tinción se clasificaron como ninguna, muy ligera, ligera, moderada y fuerte. La marca del panel se clasificó como porcentaje de brillo en el área de la marca siendo el área de la marca restante un porcentaje de grises sin precipitado de color blanco formado en la marca. La otra descripción de la marca es el porcentaje de color blanco precipitado formado en el área de la marca con el porcentaje de color grisáceo restante en color.

Se preparan composiciones de imprimación como se expone en las tablas 7 y 8 estableciéndose cantidades relativas de los componentes respectivos basándose en el porcentaje en peso. En las tablas 9 y 10, se identifica con precisión el inhibidor de la corrosión expuesto en las tablas 7 y 8. Las composiciones de imprimación de la tabla 10 se preparan con resinas epoxi de autoemulsión. Los ejemplos 21 a 31 de la tabla 8 son ejemplos comparativos.

La síntesis de la resina epoxi de autoemulsión se describe en el documento de Patente de Estados Unidos N° 6.506.821.

La síntesis de la resina epoxi de autoemulsión comprende en primer lugar la preparación de una resina sólida y, en segundo lugar, la preparación de la dispersión de la resina sólida:

Etapa 1:

Se mezclan conjuntamente 592,52 g (3,4 eq.) de DEN431 y 154,02 g (0,07 eq.) de Jeffamina M2070 y 172,98 (1,5 eq.) de bisfenol A y 0,69 g de trifetilfosfina y se calienta hasta 155 °C - 165 °C durante aproximadamente 2 horas. A continuación, la mezcla se enfría a aproximadamente < 130 °C y se añaden 125,48 g de etoxipropanol para homogeneizar la mezcla.

Etapa 2:

ES 2 523 645 T3

- 5 Se calientan 1045 g de la resina sólida obtenida a partir de la etapa 1 a 65 °C y se añaden 146,14 g de agua destilada calentada a 65 °C. La mezcla se agita durante 15 minutos. A continuación, la mezcla se enfría a 35 °C y se comprueba la inversión de la emulsión de A/O a O/A tomando una pequeña muestra de la emulsión y disolviendo la muestra en exceso de agua. Posteriormente, se añaden lentamente 457,30 g de agua destilada a temperatura ambiente hasta que la viscosidad de la mezcla disminuye. En ese momento, se añade rápidamente agua. A continuación, la mezcla se agita 15 minutos sin refrigeración adicional y el producto se filtra sobre un tamiz (1000 micrómetros).
- 10 Una vez se prepararon las composiciones de imprimación, se evaluó el rendimiento de cada una de tales composiciones de imprimación para inhibir la corrosión de determinados sustratos, de acuerdo con el ensayo de pulverización salina de 1000 horas según la norma ASTM B117 (como se ha descrito anteriormente, resultados en las Tablas 8 y 10), el ensayo de goteo y el ensayo de corrosión de la línea de unión y el ensayo con MEK de acuerdo con la norma AIM 10-01-001/AITM 5-0009.
- 15 El ensayo de goteo se llevó a cabo en un aluminio descubierto y vestido 2024T3 imprimado, tratado previamente. En el tratamiento previo, los paneles se desengrasaron, se oxidaron con Ridoline 1580 (60 °C, Ridoline al 6 % en agua desionizada, durante 5 minutos) y se sometieron a un baño desoxidante en HNO₃ al 15 % durante 10 segundos a temperatura ambiente. A continuación, cada uno de los paneles se imprimó con la composición de imprimación hasta un espesor de la capa de imprimación de 5 a 10 m a 120 °C durante 1 hora. Se hicieron marcas en los paneles usando un molino de precisión. A continuación, se aplicó una solución salina al 3 % sobre las marcas. Se evitó la deshidratación del goteo salino protegiendo la gota del aire libre. Por lo tanto, se fija un vidrio con algodón o un papel saturado en agua en la base del vidrio y se pone sobre la gota. La corrosión se determinó después de 1000 h. Los resultados se registran en la Tabla 8.
- 20
- 25 El ensayo con MEK se realizó en aluminio descubierto y vestido 2024T3 imprimado. A través de este medio, se empapó un hisopo con metil-etil-cetona (MEK) y se frotó con presión mecánica a través de una superficie imprimada curada. Para satisfacer los requisitos del ensayo con MEK, la superficie no se debe frotar después de 100 tratamientos dobles con el hisopo empapado. Los resultados se registran en las Tablas 8 y 10.
- 30 Se llevó a cabo un ensayo de corrosión de la línea de unión en aluminio vestido 2024T3 anodizado. Los paneles se unieron entre sí con un adhesivo de película epoxi (por ejemplo, el producto EA 9696.03NW de Henkel) mediante métodos conocidos con presión al vacío en una autoclave. La tasa de calentamiento fue de 1,5 K, comenzando a temperatura ambiente y calentando hasta 121 °C, punto en el que se mantuvo durante 90 minutos. A continuación, los paneles se expusieron a la niebla salina en una cámara de niebla salina. A continuación, los paneles se despedazaron y se determinó el área de la superficie corroída (después de 45, 90, 180 días). Los resultados se registran en las Tablas 11.
- 35
- En la tabla 12, se proporcionan algunos ejemplos más precisos de las presentes invenciones.
- 40 El aumento de la inhibición de la corrosión de una composición de imprimación se consigue a través de una molienda fina de las partículas y/o en combinación con uno o más de los tipos diferentes de inhibidores de la corrosión que se han descrito anteriormente y/o usando resinas epoxi de autoemulsión.

Tabla 7	
Componentes	Cantidad
Epoxi	32,6-33,2
Agente de curado	1,2-0,99
Tensioactivo	1,2-1,1
Colorante	0,3-0,2
Inhibidor de la corrosión	6,0-0,05
Carga inorgánica	0,09-0,07
Glicol éter PM	2,0-1,8
Ácido acético	0,25-0,1
Agua desionizada	ajustada a 100

Tabla 8

Componentes del inhibidor de la corrosión	Ejemplos										
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Molibdato de cerio	2,18	1,96	1,96	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18*
Wayncor 204	2,50	2,25	2,25	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50*
Ácido 4-amino-salicílico	-----	1,28	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Ácido 5-amino-salicílico	-----	-----	1,28	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Glucosa	-----	-----	-----	0,81	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Fructosa	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Turpinal	-----	-----	-----	-----	0,28	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Resorcina	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,68	-----	-----	-----	-----
5-metil-1H-benzotriazol	-----	-----	-----	-----	-----	0,28	-----	-----	-----	-----	-----
Tanino	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,33	-----	-----	-----
Lix973 NC	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,07	-----	-----
Imidazol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,99	-----
Aluminio Descubierta 2024T3											
Ensayo de goteo	descamación	ninguna	ligera	muy ligera	ninguna	descamación	muy ligera	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
Marca del panel	descamación	ninguna	ligera	muy ligera	ligera	muy ligera	-----	-----	-----	-----	ligera
Ensayo con MEK	ninguna	abrasión	abrasión	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
Aluminio Vestido 2024T3											
Ensayo de goteo	ligera	ninguna	ligera	descamación	ninguna	muy ligera	muy ligera	-----	ninguna	ninguna	ninguna
Marca del panel	descamación	ninguna	ligera	muy ligera	ligera	muy ligera	-----	-----	-----	-----	ninguna
Ensayo con MEK	ninguna	abrasión	abrasión	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna

* tamaño de partícula << 2 m

Tabla 9	
Componentes	Cantidad
Epoxi	21,44
Agente de curado	1,15
Tensioactivo	1,3-1,2
Colorante	0,23
Inhibidor de la corrosión	5,0-0,01
Carga inorgánica	0,09
Glicol éter PM	1,9-1,8
Ácido acético	0,65-0,2
Agua desionizada	ajustada a 100

Tabla 10								
Componentes del inhibidor de la corrosión	Ejemplos							
	32	33	34	35	36	37	38	39
Molibdato de cerio	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18*
Wayncor 204	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50*
Ácido 4-amino-salicílico	-----	-----	-----	0,02	-----	-----	0,01	0,01
Fructosa	-----	0,03	-----	-----	-----	-----	-----	-----
5-metil-1H-benzotriazol	-----	-----	-----	-----	-----	0,17	-----	-----
Imidazol	-----	-----	0,03	-----	0,07	-----	-----	-----
Aluminio Descubierta 2024T3								
Marca del panel	muy ligera	ligera	ninguna	ninguna	ninguna	ligera	-----	-----
Ensayo con MEK	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
Aluminio Vestido 2024T3								
Marca del panel	muy ligera	muy ligera	ligera	muy ligera	ligera	ligera	-----	-----
Ensayo con MEK	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna

* tamaño de partícula << 2 m

Tabla 11			
días	Ejemplos		
	32	38	39
45	0,6 %	0,2 %	0,6 %
90	3,9 %	6,8 %	2,9 %
180	18,1 %	9,0 %	10,4 %

Tabla 12					
Componentes	Ejemplos				
	22	34	35	36	31
Epi-Rez 3546	17,55	-	-	-	18,03
Epi-Rez 3522	6,81	-	-	-	6,80
Resina epoxi de autoemulsión	-	13,65	13,65	13,65	-
PZ 323	7,79	7,79	7,79	7,78	7,79
Tetremetil-decino-diol	1,18	1,25	1,25	1,21	1,20
Heloxi 505	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
Arcilla hectorita modificada	0,08	0,09	0,09	0,09	0,08
Pigmento amarillo	0,20	0,23	0,23	0,23	0,23
Waynoor 204	2,25	2,50	2,50	2,50	2,50*
Molibdato de cerio	1,96	2,19	2,19	2,18	2,18*
Glicol éter EM	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Ácido acético	0,20	0,61	0,61	0,20	0,20
Epicure P101	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87
Amicare OG1400	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
Ácido 4-amino-salicílico	1,28	-	0,02	-	-
Imidazol	-	0,03	-	0,07	-
Agua desionizada	ajustada a 100	ajustada a 100	ajustada a 100	ajustada a 100	ajustada a 100
* tamaño de partícula << 2 m					

Los ejemplos indican la mejora en la resistencia a la corrosión de los sustratos mediante la combinación sinérgica de diferentes inhibidores de la corrosión y/o las resinas epoxi de autoemulsión.

- 5 Preferentemente, se descubrió que la combinación de Wayncor® 204, molibdato de cerio y uno o más de un ingrediente activo era más eficaz que Wayncor® 204 y la combinación de los propios inhibidores de la corrosión anódico y catódico.
- 10 Mediante la molienda de Wayncor® 204 y el inhibidor de la corrosión anódico/catódico y/o el reemplazo de la resina epoxi por resinas epoxi de autoemulsión, aumentó la inhibición de la corrosión de las superficies metálicas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de imprimación de base acuosa, que comprende:
- 5 a. una composición de resina termoendurecible que comprende una resina epoxi de autoemulsión obtenible por reacción de (a) resina epoxi, (b) fenol polihídrico, y (c) un aducto de amina-epoxi, en la que el aducto de amina-epoxi es un producto de reacción de un poliepóxido aromático con una polioxialquilenamina
- b. un inhibidor de la corrosión
- c. agua; y
- 10 d. un agente de curado.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el inhibidor de la corrosión comprende
- 15 i. una o más de una sal orgánica de cinc, una sal de alquilamonio o una sal de cicloalquilamonio de un mercapto y/o tiocompuesto o un derivado sustituido con alquilo del mismo; y/o
- ii. la combinación de un inhibidor de la corrosión anódico y un inhibidor de la corrosión catódico, con la condición de que el inhibidor de la corrosión anódico no sea cromato, y/o
- 20 iii. uno o más de un ingrediente activo seleccionado entre el grupo de compuestos anticorrosión que comprende inhibidor de la corrosión soluble en agua, agentes que forman complejos con cobre o pigmentos anticorrosión o pigmentos que contienen plomo, fosfatos, wolframato, zirconato o hierro, y combinaciones de los mismos.
3. La composición de la reivindicación 2, en la que el tamaño de partícula de
- 25 i. una o más de una sal orgánica de cinc, una sal de alquilamonio o una sal de cicloalquilamonio de un mercapto y/o tiocompuesto o un derivado sustituido con alquilo del mismo; y/o
- ii. un inhibidor de la corrosión catódico y anódico; y/o
- 30 iii. uno o más del ingrediente activo
- es menor que la capa de imprimación de un revestimiento.
4. La composición de la reivindicación 3, en la que el tamaño de partícula de los inhibidores de la corrosión no es mayor de 5 µm.
5. La composición de la reivindicación 1, que está básicamente libre de disolventes orgánicos volátiles.
- 35 6. La composición de la reivindicación 1, que está básicamente libre de cromato.
7. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un catalizador.
- 40 8. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente de curado es un compuesto que contiene nitrógeno.
9. La composición de la reivindicación 8, en la que el compuesto que contiene nitrógeno es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina; diaril-p-fenilendiaminas mixtas; N,N'-difenil-p-fenilendiamina; N,N'-di-beta-naftil-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-p-toluenosulfonil-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-alquil-p-fenilendiaminas; dialquil-p-fenilendiaminas; N,N'-bis(1-ciclohexil-1-etil)-p-fenilendiamina; N,N'-di(sec-hexil)-p-fenilendiamina; N-(1,3-dimetilbutil)-N'-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina; N-(sec-hexil)-N'-(sec-alquil)-p-fenilendiaminas; N,N'-di(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina; 2,4,6-tris(N-alquil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina; N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina; y combinaciones de los mismos.
- 45 10. La composición de la reivindicación 8, en la que el compuesto que contiene nitrógeno es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en bis(para-amino-ciclohexil)metano, 3,3'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, dicianidamida, dietil tolueno diaminas, y 4,4',-metilenbis(ciclohexilamina).
- 55 11. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición de imprimación se puede almacenar a temperaturas ambiente durante un periodo de tiempo de hasta tres meses sin perder la capacidad de aplicarse a una superficie metálica.
- 60 12. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición de imprimación, cuando está curada, exhibe resistencia a los disolventes orgánicos.
13. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición de imprimación, cuando se aplica a las superficies metálicas, inhibe la corrosión y proporciona una resistencia de larga duración a las superficies frente a la corrosión.
- 65

14. Sustrato imprimado que comprende la composición de la reivindicación 1 y un sustrato, en el que la resina epoxi está en forma de una película.
- 5 15. El sustrato imprimado de la reivindicación 14, en el que el sustrato está construido de metal.
16. Método de preparación de una composición de imprimación de la reivindicación 1, que comprende al menos las etapas de:
- 10 a. proporcionar una composición de resina termoendurecible que comprende una resina epoxi de autoemulsión obtenible por reacción de (a) resina epoxi, (b) fenol polihídrico, y (c) un aducto de amina-epoxi, en la que el aducto de amina-epoxi es un producto de reacción de un poliepóxido aromático con una polioxialquilenamina;
- b. proporcionar un inhibidor de la corrosión que comprende
- 15 i. una o más de una sal orgánica del fin, una sal de alquilamonio o una sal de cicloalquilamonio de un mercapto y/o tiocompuesto o un derivado sustituido con alquilo del mismo; y/o
- ii. la combinación de un inhibidor de la corrosión anódico y un inhibidor de la corrosión catódico, con la condición de que el inhibidor de la corrosión anódico no sea cromato, y/o
- 20 iii. uno o más de un ingrediente activo seleccionado entre el grupo de compuestos anticorrosión que consiste en inhibidores de la corrosión solubles en agua, agentes que forman complejos con cobre, pigmentos anticorrosión o pigmentos que contienen plomo, fosfatos, wolframato, zirconato o hierro, y combinaciones de los mismos;
- c. proporcionar agua; y
- 25 d. proporcionar un agente de curado.
17. Un ensamblaje unido que comprende dos sustratos alineados en una relación separada, cada uno de los cuales tiene una superficie orientada hacia el interior y una superficie orientada hacia el exterior, formándose una unión entre la superficie orientada hacia el interior de cada uno de los dos sustratos mediante la composición de imprimación de la reivindicación 1 y un adhesivo de curado.
- 30 18. Productos de reacción de la composición de la reivindicación 1.
19. Un sistema de unión que comprende:
- 35 a. la composición de imprimación de acuerdo con la reivindicación 1; y
- b. un adhesivo.
20. El sistema de unión de la reivindicación 19, en el que el adhesivo está en forma de una película.
- 40 21. La composición de imprimación de la reivindicación 1, en la que los componentes a., b., y d. están dispersos en el componente c. en una cantidad de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 60 por ciento en peso.