

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 178**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/06** (2006.01)

**C09D 5/00** (2006.01)

**C09D 163/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2008 E 08804405 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2190900**

54 Título: **Composiciones de imprimación para sistemas de unión adhesivos y revestimientos**

30 Prioridad:

**21.09.2007 WO PCT/EP2007/008240**

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

**18.03.2016**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**BARRIAU, EMILIE;  
ROTH, MARCEL;  
SCHMIDT-FREYTAG, ULRIKE y  
KLOPHAUS, KATJA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 564 178 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 adhesivos y revestimientos

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a composiciones de imprimación para sistemas de unión adhesivos y revestimientos, que preferentemente están esencialmente libres de cromato. De forma significativa, las composiciones de imprimación de la invención comprenden una dispersión acuosa de al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante; al menos una composición de resina termoestable no autoemulsionante; agua; y al menos un agente de curado.

15 De forma convencional, la fuerza adhesiva se optimiza cuando las superficies de la estructura subyacente se han limpiado para retirar los contaminantes medioambientales, tales como suciedad, productos de oxidación, y otros restos, inmediatamente antes de la unión. No obstante, con muchos procesos de fabricación las operaciones de limpieza y unión con frecuencia se organizan para que estén muy separadas en el tiempo, tiempo durante el cual la superficie se puede volver a contaminar, reduciendo así la fuerza adhesiva de la unión a formar.

20 Para mitigar esta preocupación, la superficie limpia se puede imprimir con un imprimador. En el pasado, los imprimadores con frecuencia se han preparado a partir de uno o dos componentes de resinas termoestables, normalmente diluidos con disolventes orgánicos para permitir la aplicación por pulverización. Hace más de 40 años se propusieron los ésteres de epoxi líquidos para su uso en revestimientos, en composiciones que contienen agua o el propio éster de epoxi como vehículo de transporte, junto con acetato de polivinilo, poliacrílico, o poli(butadieno/estireno).

25 Uno de los ejemplos de estos imprimadores a base de disolventes orgánicos incluye la patente de Estados Unidos n.º 4.352.899 (Tada), en la que se describe una composición de revestimiento para sustratos metálicos de una resina epoxi, un compuesto de fósforo orgánico, polvo de cinc, y un compuesto de magnesio disperso en un medio líquido. Una parte del polvo de cinc se puede sustituir por un material electroconductor sólido. Estas composiciones se aplican a disolventes orgánicos, y las composiciones pueden contener diversos pigmentos que incluyen pigmentos de cromato.

35 En un esfuerzo por abordar las objeciones medioambientales y normativas respecto al uso de disolventes orgánicos, se han diseñado y desarrollado dos componentes de sistemas de imprimación en los que un componente es una dispersión de resina epoxi en agua, con un volumen reducido de disolvente o sin disolvente, junto con diversos inhibidores de la corrosión, principalmente aquellos a base de cromato, y el segundo componente es un catalizador de amina reducible en agua.

40 Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 5.416.090, 5.576.061, y 5.641.818, cada una que desvela un imprimador epoxi adhesivo acuoso esencialmente libre de VOC para promover la unión de un metal adherido a otros adherentes sin que se haya informado de pérdida en las propiedades físicas, en un entorno estable de almacenamiento, y que presenta resistencia al disolvente. El imprimador desvelado por estas patentes se prepara dispersando una o más resinas epoxi y un agente de curado sólido en agua de manera que el 100 % de las partículas sólidas de la resina epoxi y el agente de curado tienen un tamaño inferior a 30 µm.

45 Recientemente se han planteado problemas medioambientales y normativos adicionales acerca del 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 cocido sobre ellos para proteger los sustratos frente a la corrosión. Algunos de dichos revestimientos se aplican en procesos de revestimiento de bobinas metálicas convencionales, y deben ser suficientemente adherentes y flexibles para resistir la formación de grietas, de astillas y el desprendimiento. Un proceso que se ha utilizado para mejorar la resistencia a la corrosión de diversos sustratos metálicos en general supone la aplicación de dos revestimientos. El primer revestimiento está comprendido de un material, tal como goma de xantano, como vehículo para los demás ingredientes del revestimiento que incluyen un compuesto de cromo tal como trióxido de cromo y polvo de cinc. Durante el recocido, la goma de xantano contenida en el revestimiento se vuelve insoluble en agua. Sobre este revestimiento recocido se aplica un segundo revestimiento que comprende una resina rica en cinc. La patente de Estados Unidos n.º 4.026.710 (Kennedy) describe dichos procedimientos en dos etapas para mejorar la resistencia a la corrosión de un metal. En este caso, se usa un tensioactivo especial para conseguir que las resinas se dispersen en agua.

50 La patente de Estados Unidos n.º 3.713.904 (Bernath) describe composiciones para la producción de revestimientos protectores y resistentes a la corrosión sobre aluminio y aleaciones de aluminio, que están basadas en una resina orgánica, un compuesto inorgánico de cromo hexavalente, un componente oxidable, ácido fosfórico y cromato de estroncio. Durante 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 a continuación se calienta para oxidar una parte del cromo trivalente a cromo hexavalente dando lugar a un revestimiento de resina orgánica muy adherente.

5 La patente de Estados Unidos n.º 5.859.095 (Moyle) reivindica una composición acuosa de una resina epoxi emulsionable o dispersable en agua junto con trióxido de cromo, agua, ácido fosfórico y un lubricante de politetrafluoroetileno.

10 Una estrategia para la eliminación de cromato en envases inhibidores de la corrosión supone el uso de cinc. Los revestimientos ricos en cinc útiles para mejorar la resistencia a la corrosión se describen en la patente de Estados Unidos n.º 4.476.260 (Salensky). Estos revestimientos en general incluyen una mezcla de pigmento de cinc, resinas epoxi termoplásticas, un organosilano y opcionalmente trihidrato de aluminio y uno o más agentes dispersantes. Una composición de revestimiento por baño adecuada para su aplicación a acero al carbono estañado se describe en la patente de Estados Unidos 4.544.686 (Bromley), que incluye un medio transportador acuoso y un aglutinante. La composición de revestimiento por baño incluye un polímero acrílico termoestable, una resina epoxi y un catalizador ácido.

15 Además, la patente de Estados Unidos n.º 6.139.610 (Sinko) reivindica una composición que inhibe la corrosión para su aplicación a un sustrato metálico. Esta composición reivindicada es un polímero orgánico filmógeno que tiene disperso en el mismo una fase de pigmentación que inhibe la corrosión, que es una micropartícula orgánica/inorgánica híbrida de material compuesto formada de un compuesto inorgánico que inhibe la corrosión que está interconectada a nivel microscópico con micropartículas formadas de un compuesto orgánico que inhibe la corrosión. Estos compuestos orgánicos e inorgánicos se dice que se pueden identificar claramente mediante análisis espectroscópicos, pero físicamente están combinados en fases de componentes inseparables que tienen composiciones químicas diferentes.

20 La patente de Estados Unidos n.º 5.866.652 (Hager) se refiere a un revestimiento sobre una capa metálica de una aeronave. El revestimiento incluye una fase continua de un polímero orgánico o sol-gel, y una mezcla de sales libres de cromato dispersas a lo largo de toda la fase continua. La mezcla de sales libres de cromato incluye sales de carboxilato de metales de las tierras raras y sales de vanadato de metales alcalinos o alcalinotérreos; y una sal de borato de un metal alcalinotérreo. Se dice que el revestimiento protege enormemente la capa metálica de la corrosión por picadura después de 3000 horas de exposición a un pulverizador de una solución de cloruro sódico al 5 % en peso. Se dice que el revestimiento es resistente a la degradación por fluidos hidráulicos de la aeronave. Además, se dice que el revestimiento es capaz de soportar un impacto frontal de 50 pulgadas-libra por una máquina de ensayo Gardner de 160 libras de capacidad.

25 Las composiciones de imprimación acuosas que esencialmente contienen disolventes orgánicos no volátiles se describen en la patente de Estados Unidos n.º 5.461.090 (David). La composición también puede contener inhibidores de la corrosión no cromato, preferentemente tales como fosfato de cinc y molibdato de cinc.

30 Además, la patente de Estados Unidos n.º 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 el que el inhibidor de la corrosión anódico se selecciona entre compuestos de vanadio, molibdeno, wolframio y el inhibidor de la corrosión catódico se selecciona entre compuestos de cerio, neodimio, y praseodimio.

35 En la patente de Estados Unidos n.º 6.506.821 y en la publicación de patente internacional n.º WO 96/20971 se desvelan resinas epoxi curables auto-dispersables para revestimientos. En la patente de Estados Unidos n.º 6.506.821 (Huver) se pueden obtener composiciones de resina epoxi curable auto-dispersables mediante la reacción de 1,0 equivalentes 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, el aducto de amina-epoxi que es un producto de reacción de un poliepóxido aromático con una polialquilquilenamina. El poliepóxido aromático y la polioxilquilenamina se usan en una relación equivalente de 1:0,1 a 1:0,28.

40 En la patente de Estados Unidos n.º 5.648.409 (Katar) se preparan composiciones de resina epoxi curables auto-dispersables mediante la reacción de 1,0 equivalente de resina epoxi, de 0,1 a 1,0 equivalentes de un fenol polihídrico y de 0,005 a 0,5 equivalentes de un aducto de amina-epoxi, el aducto de amina-epoxi que es un producto de reacción de 1,0 equivalente de un poliepóxido aromático y de 0,3 a 0,9 equivalentes de una polialquilquilenamina.

45 La publicación de patente internacional n.º WO 07/008199 desvela composiciones de imprimación de base acuosa sin VOC que comprenden una composición de resina termoestable, un inhibidor de la corrosión, agua y un agente de curado para sistemas de unión adhesivos y revestimientos, en particular para inhibir la corrosión. Las composiciones de imprimación de la invención están esencialmente libres de cromato, pero siempre comprenden inhibidores de la corrosión, tales como sales orgánicas, pigmentos o inhibidores anódicos y catódicos. Preferentemente estos inhibidores tienen un tamaño de partícula que es inferior al espesor de la capa de imprimación de un revestimiento para proporcionar menos superficie de corrosión. La producción de partículas de este tamaño es cara y requiere aparatos especiales y personal formado.

Independientemente del estado de la tecnología, sería deseable crear un imprimador alternativo esencialmente libre de VOC para producir revestimientos protectores y resistentes a la corrosión y sistemas de unión adhesivos que se preparen con un componente esencialmente sin cromato; están esencialmente libres de inhibidores de la corrosión adicionales o únicamente comprenden una cantidad reducida de dichos inhibidores de la corrosión y aun así inhiben la corrosión; se pueden adaptar fácilmente a diferentes perfiles de aplicación y cuando se curan, presentan resistencia a disolventes orgánicos y a la corrosión, de forma que el usuario final dispone de diversas fuentes comerciales de imprimadores avanzados entre las cuales elegir.

Además, sería deseable proporcionar un revestimiento, un imprimador o una composición sellante para su aplicación a superficies metálicas para proteger las superficies expuestas frente a la corrosión.

#### Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición de imprimación de base acuosa, que comprende:

- a. al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante que se puede obtener mediante la reacción de (a) una resina epoxi, (b) un 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. al menos una composición de resina de base epoxi termoestable no autoemulsionante en la que la resina epoxi se selecciona entre derivados de poliglicidilo de compuestos fenólicos, preferentemente seleccionados entre derivados de poliglicidilo de novolacas de fenol-formaldehído;
- c. agua; y
- d. al menos un agente de curado;

en la que la relación ponderal de la al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante a la al menos una composición de resina a base de epoxi termoestable no autoemulsionante oscila entre 99,9:0,1 y 60:40.

Preferentemente, la presente invención proporciona una composición de imprimación esencialmente libre de VOC. Las composiciones de imprimación de la presente invención, cuando se aplican a superficies metálicas, inhiben la corrosión y proporcionan una resistencia de larga duración a las superficies frente a la corrosión. Preferentemente, la composición se prepara sin componente de cromato y como tal está esencialmente libre de cromato y se puede adaptar fácilmente a diferentes aplicaciones. Cuando se cura, la composición de imprimación presenta resistencia a disolventes orgánicos y a la corrosión. La composición de imprimación también se usa para preparar un ensamblaje de dos sustratos unidos por el imprimador y un adhesivo curado.

La composición de imprimación de base acuosa en su sentido más amplio está comprendida de una dispersión acuosa de al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante; al menos una composición de resina termoestable no autoemulsionante; agua; y al menos un agente de curado.

El término "composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante" en el contexto de la presente invención se refiere a una composición que puede comprender una o varias resinas epoxi termoestables autoemulsionantes. El término "composición de resina de base epoxi termoestable no autoemulsionante" en el contexto de la presente invención se refiere a una composición que puede comprender una o varias resinas epoxi termoestables no autoemulsionantes. Una "composición de imprimación de base acuosa" en el contexto de la presente invención puede comprender ingredientes adicionales además de la al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante, la al menos una resina epoxi termoestable no autoemulsionante, el al menos un agente de curado y agua.

La al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante que está basada en una polioxialquilenamina preparada mediante la reacción de (a) 1,0 equivalentes reactivos de una resina epoxi, (b) de 0,01 a 1,0 equivalentes reactivos aproximadamente (por ejemplo, de 0,4 aproximadamente a 0,6 equivalentes reactivos aproximadamente o de 0,65 aproximadamente a 0,95 equivalentes reactivos aproximadamente) de un fenol polihídrico, y (c) de 0,005 a 0,5 equivalentes reactivos aproximadamente de un aducto de amina-epoxi, en la que el aducto de amina-epoxi se forma tras la puesta en contacto de 1,0 equivalente de un poliepóxido aromático y entre 0,3 y 0,9 equivalentes reactivos aproximadamente de una polioxialquilenamina. La preparación de dichas resinas epoxi curables autoemulsionantes se describe en detalle, por ejemplo, en la columna 2, línea 46 a línea 55, columna 5, línea 29 a línea 46, y ejemplos 1 a 4 de la patente de Estados Unidos n.º 6.506.821, que se incorpora en el presente documento por referencia.

La expresión resina epoxi "autoemulsionante" en el contexto de la presente invención significa que dicha resina epoxi forma espontáneamente emulsiones estables en agua sin el uso de aditivos adicionales, tales como aditivos emulsionantes. Preferentemente el término emulsión estable como se usa en el presente documento se refiere a una emulsión en la que al menos el 99 % en peso, preferentemente el 100 % en peso de la resina epoxi autoemulsionante, en base a la cantidad total de la resina epoxi curable autoemulsionante, no se decanta en el fondo y forma un precipitado sólido a temperatura ambiente durante un periodo de seis meses o después de cuatro semanas a 40 °C.

5 La resinas epoxi curables autoemulsionantes se describen en detalle en la patente de Estados Unidos n.º 5.565.505 (véase, por ejemplo, columna 2, línea 66 a columna 3 línea 12 y ejemplos 1 a 4) presentada el 14 de junio de 1994 (que es una continuación en parte del n.º de serie de Estados Unidos 08/086.288, presentada el 30 de junio de 1993) por J. Papalos et al., titulada "Self-Dispersing Curable Epoxy Resins, Dispersions Made Therewith, and Coating Compositions Made Therefrom".

10 La sustitución de resinas epoxi convencionales por resinas epoxi autoemulsionantes proporciona menos moléculas libres y reduce la difusión de agua hacia la capa de imprimación, con lo que se reduce el hinchamiento de la capa de imprimación. Además, en un esfuerzo por preservar el medioambiente, el uso de la resina epoxi autoemulsionante mejora la reticulación en el curado y reduce la necesidad de emulsionantes adicionales.

15 Las resinas epoxi autoemulsionantes se pueden obtener proporcionando primero una resina epoxi sólida, a continuación proporcionando una dispersión de esta resina epoxi sólida, en la que la dispersión de la resina epoxi sólida preferentemente comprende menos del 10 %, más preferentemente menos de 5 % y lo más preferentemente esencialmente nada de disolvente orgánico. De forma deseable, la resina epoxi sólida se dispersa en agua.

20 Preferentemente la al menos una composición de resina epoxi autoemulsionante actúa como emulsionante para la al menos una composición de resina a base de epoxi no autoemulsionante, formando gotas estables como estructuras agregadas.

25 Diferentes resinas a base de epoxi no autoemulsionantes se pueden encapsular dentro de dicha estructura agregada, haciendo que el sistema se pueda adaptar fácilmente a diferentes perfiles de aplicación. Cuando se cura, la composición de resina epoxi no autoemulsionante mejora las propiedades anticorrosivas de la formulación y reduce la necesidad de inhibidores de la corrosión adicionales. Para diversas aplicaciones como por ejemplo revestimientos interiores, se puede aplicar una composición de imprimación de la invención que no comprende inhibidores de la corrosión adicionales a las superficies expuestas, aun así protegiendo de forma suficiente dichas superficies expuestas frente a la corrosión.

30 Además, se mejoran las propiedades mecánicas de la formulación curada, en lo que respecta a flexibilidad, resistencia a la luz UV, adhesión y resistencia al rayado mediante la al menos una composición de resina no autoemulsionante.

35 La dispersión acuosa incluye entre el 1 aproximadamente y el 60 % en peso aproximadamente, tal como entre el 10 aproximadamente y el 25 % en peso aproximadamente del imprimador disperso, con la fase acuosa que representa el resto.

40 Preferentemente, la dispersión acuosa se puede almacenar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo de hasta tres meses para sistemas 1 K y de hasta dos horas para sistemas 2 K sin ninguna pérdida apreciable de la capacidad para su aplicación a una superficie a unir, tal como una superficie metálica. En una realización preferida de la presente invención, la composición de imprimación de base acuosa de la presente invención se cura en 1 segundo a 14 días aproximadamente a una temperatura dentro del intervalo de 15 °C aproximadamente a 250 °C aproximadamente. Cuando se cura, el imprimador presenta una resistencia excelente a disolventes orgánicos y a la corrosión.

45 Descripción detallada de la invención

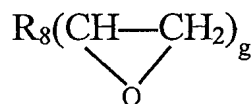
Como se ha indicado anteriormente, la composición de imprimación de base acuosa de la invención comprende:

- 50 a. al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante que se puede obtener mediante la reacción de (a) una resina epoxi, (b) un 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. al menos una composición de resina de base epoxi termoestable no autoemulsionante en la que la resina epoxi se selecciona entre derivados de poliglicidilo de compuestos fenólicos, preferentemente seleccionados entre derivados de poliglicidilo de novolacas de fenol-formaldehído;
- 55 c. agua; y
- d. al menos un agente de curado;

60 en la que la relación ponderal de la al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante a la al menos una composición de resina a base de epoxi termoestable no autoemulsionante oscila entre 99,9:0,1 y 60:40.

65 La al menos una resina epoxi autoemulsionante es una resina epoxi curable autoemulsionante a base de una polioxialquilenamina preparada mediante la reacción de una resina epoxi, un fenol polihídrico y un aducto de amina-epoxi, en la que el aducto de amina-epoxi se forma tras la puesta en contacto de un poliepóxido aromático y una polioxialquilenamina. La preparación de dichas resinas epoxi curables autoemulsionantes se describe en detalle, por ejemplo, en la columna 2 línea 46 a línea 55, columna 5 línea 29 a línea 46 y ejemplos 1 a 4 de la patente de Estados Unidos n.º 6.506.821.

La resina epoxi para su puesta en práctica en esta invención puede incluir uno o más poliglicidiléteres de fenoles polihídricos que tienen dos o más grupos epóxido y uno o más anillos aromáticos de seis carbonos presentes en la molécula, tal y como se representa por la fórmula estructural:



en la que  $R_g$  representa un "g" que equivale a un radical orgánico  $C_6-C_{50}$  que comprende al menos un anillo aromático de seis carbonos (por ejemplo, cuando g es 2,  $R_2$  puede ser  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{X}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{X}-\text{O}-\text{CH}_2-$  o  $R_5$  puede ser  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{X}-\text{CH}_2-\text{X}-\text{O}-\text{CH}_2-$  en la que X representa un grupo fenilo), y "g" es igual o superior a 2 pero inferior o igual a 6.

Las técnicas para preparar dichas resinas epoxi son conocidas en la materia, e incluyen los compuestos de reacción que tienen 2 o más grupos hidroxilo con epiclorhidrina en presencia de un catalizador adecuado. Resinas epoxi adecuadas están disponibles en el mercado en diversas 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 novolacas de fenol-formaldehído, estas últimas que 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 novolacas de epoxi de tipo bisfenol A disponibles en Resolution Performance Products.

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

Ejemplos de resinas epoxi adecuadas son:

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 epiclorhidrina o beta-metilepiclorhidrina, 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) poliglicidiléteres o poli(beta-metilglicidilo) que se pueden obtener por reacción de un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo fenólicos libres con epiclorhidrina o beta-metilepiclorhidrina, respectivamente, en condiciones alcalinas, o en presencia de un catalizador ácido y con tratamiento alcalino subsiguiente.

Los compuestos epoxi de este tipo se pueden obtener a partir 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 en novolacas que se pueden obtener mediante la condensación de aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, cloral o furfuraldehído, con fenoles, tales como fenol, o con fenoles que están sustituidos en el núcleo por átomos de haluro o grupos alquilo  $C_1-C_{18}$  (preferentemente  $C_1-C_9$ ), tales como, por ejemplo, 4-clorofenol, 2-metilfenol o 4-ter-butilfenol, o por condensación con bisfenoles, de la manera descrita anteriormente.

Preferentemente se usan resinas epoxi que tienen un contenido en epoxi de entre 2 y 10 equivalentes/mol y que son éteres de glicidilo o ésteres de glicidilo de compuestos aromáticos o alquilaromáticos. Las resinas epoxi especialmente preferidas son poliglicidiléteres de bisfenoles, tales como, por ejemplo, de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A) o bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F), o novolacas formadas mediante la reacción de formaldehído con un fenol, con los poliglicidiléteres a base de bisfenol A que son deseables en particular. Las resinas epoxi preferidas tienen un peso equivalente de epóxido inferior a 400 g/equivalente aproximadamente, por ejemplo, entre 100 g/equivalente aproximadamente y 350 g/equivalente aproximadamente, más preferentemente entre 150 g/equivalente aproximadamente y 225 g/equivalente aproximadamente, por ejemplo, DER 331 disponible en Dow Chemical a 182 g/equivalente aproximadamente.

El reactivo fenol polihídrico comprende uno o más compuestos que cada uno tiene una pluralidad de grupos hidroxilo unidos covalentemente a uno o más anillos aromáticos de seis carbonos. El reactivo de fenol polihídrico puede contener sustituyentes tales como alquilo, arilo, sulfido, sulfonilo, halo, y similares. El fenol polihídrico está

representado por la fórmula estructural:  $R_9(OH)_h$  en la que  $R_9$  representa un radical orgánico "h" que equivale a  $C_6-C_{50}$  que comprende al menos un anillo aromático de seis carbonos, y "h" representa un número de grupos hidroxilo fenólicos, en la que "h" es igual o superior a 2 pero inferior o igual a 6.

5 Las técnicas para preparar compuestos de fenol polihídricos adecuados son conocidas en la materia. Los compuestos de fenol polihídricos adecuados están disponibles en el mercado en Dow Chemical Company, Midland Michigan, y Shell Chemical Company, Houston, Texas.

10 Ejemplos ilustrativos 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 de novolaca de fenol-formaldehído, tetrabromobisfenol A, 4,4'-dihidroxi-difenilciclohexina, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-difenilpropano, 4,4'-dihidroxi-benzofenol, bis-(4-hidroxifenil)-1,1'-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1,1'-isobutano, bis-(4-hidroxifenil)-éter y similares. Los fenoles dihidricos más preferidos son 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A) y bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F).

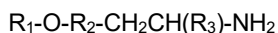
15 El reactivo de polioxialquilenamina comprende uno o más aminocompuestos en los que el aminocompuesto comprende tanto un grupo amina como una cadena poliéter esencialmente soluble en agua.

20 El reactivo de polioxialquilenamina en soluble o al menos parcialmente soluble en agua. Las técnicas para preparar reactivos de polioxialquilenamina adecuados son conocidas en la materia, incluyen la reacción de un grupo hidroxilo que contiene un iniciador con óxido de etileno y/u óxido de propileno, seguido de la conversión de los grupos hidroxilo terminales resultantes en aminas

25 Las polialquilenaminas ilustrativas comprenden miembros seleccionados del grupo que consiste en poliéter aminas que contienen grupos amino primarios unidos al extremo de un esqueleto de poliéter, basado en óxido de propileno, óxido de etileno u óxido de etileno y óxido de propileno mixtos, en el que la relación molecular de óxido de propileno a óxido de etileno es de 9:1, 3:19, 29:6 o 10:31 y el peso molecular de la polialquilenamina es de hasta 5000.

30 Entre las polioxialquilenaminas disponibles en el mercado adecuadas para su uso en la presente invención está la marca Jeffamine de polioxialquilenaminas disponibles en Huntsman, tales como Jeffamine M-600, M-1000, M-2005, M-2070.

35 Las polioxialquilenaminas de esta invención tienen la fórmula estructural



40 en la que  $R_1$ , designa un radical orgánico monovalente seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos  $C_1$  a  $C_{12}$  alifáticos, alicíclicos o aromáticos, 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 del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos  $C_1$  a  $C_4$ , "a" designa un número de grupos etoxi ( $CH_2-CH_2-O$ ), "b" designa un 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 igual o superior a 10 pero inferior o igual a 200, y en la que la secuencia de grupos etoxi y etoxi monosustituídos dentro de una cadena de polioxialquileno puede ser completamente aleatoria y/o puede haber bloques de grupos etoxi y/o etoxi monosustituídos, y  $R_3$  designa H o un radical orgánico monovalente seleccionado entre hidrocarburos alifáticos  $C_1$  a  $C_4$ .

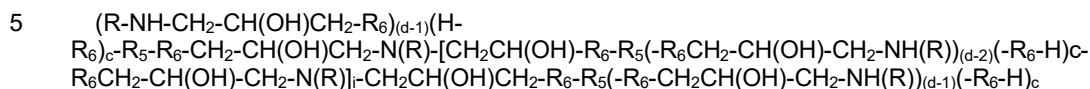
50 En ciertas realizaciones, la polioxialquilenamina forma un aducto con un poliepóxido aromático y el aducto se hace reaccionar con una resina epoxi. En estas realizaciones, las polioxialquilenaminas preferidas tienen  $R_1$ ,  $R_3$  y  $R_4$  cada una de ellas iguales a metilo, y bien (i) una relación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

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





Si el aducto se forma haciendo reaccionar 1,0 equivalente de un poliepóxido aromático con más de 1,0 equivalente aproximadamente (preferentemente entre 1,01 aproximadamente y 2,5 equivalentes reactivos aproximadamente) de una polioxialquilenammina, el aducto tendrá la fórmula estructural:



en la que "i" indica un número de unidades de repetición en la que "i" es igual o superior a cero (0) pero inferior o igual a 50 aproximadamente, normalmente entre 10 aproximadamente y 20 aproximadamente.

Preferentemente, la al menos una resina epoxi termoestable autoemulsionante de la presente invención es un bisfenol A autoemulsionante que opcionalmente está modificado con resina epoxi de fenol-formaldehído, resina epoxi de fenol-formaldehído modificada con bisfenol F, en la que el fenol-formaldehído preferentemente es una resina de novolaca epoxi, una resina de novolaca epoxi cresol, una resina de novolaca epoxi fenol, y similar.

Las resinas epoxi termoestables autoemulsionantes se pueden obtener suministrando en primer lugar una resina epoxi sólida, a continuación suministrando una dispersión de esta resina epoxi sólida, en la que la dispersión de la resina epoxi sólida preferentemente comprende menos el 10 %, más preferentemente menos del 5 % y lo más preferentemente esencialmente nada de disolvente orgánico. De forma deseable, la resina epoxi sólida se dispersa en agua.

En una realización deseable de la presente invención se forma una estructura agregada, tal como una estructura agregada micelar, mediante la al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante de la presente invención y la al menos una composición de resina epoxi termoestable no autoemulsionante de la presente invención. El tamaño de partícula de dicha estructura agregada se encuentra dentro del intervalo de 5 nm aproximadamente a 1  $\mu$ m aproximadamente, preferentemente de 50 nm a 500 nm aproximadamente y lo más preferentemente de 150 nm aproximadamente a 200 nm aproximadamente. El tamaño de partícula se puede determinar mediante difracción láser usando un Mastersizer 2000 (nombre comercial, producido por Malvern instruments Ltd, cálculos según Mie).

El término "tamaño de partícula" como se usa en la presente invención se refiere al diámetro  $d_{0,5}$ .  $d_{0,5}$  representa un diámetro de partícula que define que el 50 % de las partículas son más grandes que este, y otros 50 % de las partículas son más pequeñas que este.

Diferentes resinas a base de epoxi termoestables no autoemulsionantes de la presente invención se pueden encapsular dentro de dicha estructura agregada, haciendo que el sistema se pueda adaptar fácilmente a diferentes perfiles de aplicación de forma que el usuario final tenga una amplia variedad de imprimadores avanzados entre los que elegir. Cuando se cura, la al menos una composición de resina a base de epoxi termoestable no autoemulsionante mejora las propiedades anticorrosivas de la formulación y reduce la necesidad de inhibidores de la corrosión adicionales. Para diversas aplicaciones, por ejemplo revestimientos interiores, se puede aplicar una composición de imprimación de base acuosa de la invención que no comprenda inhibidores de la corrosión adicionales a las superficies expuestas, aun así protegiendo de forma suficiente dichas superficies expuestas frente a la corrosión. Además, se mejoran las propiedades mecánicas del producto curado de la composición de base acuosa de la invención, en lo que respecta a la flexibilidad, resistencia a la luz UV, adhesión y resistencia al rayado mediante la composición de resina de base epoxi no autoemulsionante.

La resina de base epoxi no autoemulsionante incluye resinas epoxi multifuncionales, tales como poliglicidiléteres de pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-difenil metano (o bisfenol F, tales como RE-303-S o RE-404-S disponibles en el mercado en Nippon Kayaku, Japón), 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano (o bisfenol A), 4,4'-dihidroxi-difenilmetilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenilciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, y tris(4-hidroxifenil)metano; los productos de cloración y bromación de los difenoles mencionados anteriormente; poliglicidiléteres de novolacas; poliglicidiléteres de difenoles obtenidos mediante la esterificación de éteres de difenoles obtenidos mediante las sales de esterificación de un ácido hidrocarboxílico aromático con un dihaloalcano o dihalodialquiléter; poliglicidiléteres de polifenoles obtenidos mediante la condensación de fenoles y halógeno parafinas de cadena larga que contienen al menos dos átomos de halógeno; resina de novolaca epoxi fenol; resina de novolaca de epoxi cresol; y sus combinaciones.

Entre las resinas epoxi disponibles en el mercado adecuadas como resinas a base de epoxi no autoemulsionantes para su uso en la presente invención se encuentran los 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.; y BREN-S de Nippon Kayaku, Japón. Otras resinas epoxi adecuadas incluyen derivados de poliglicidilo de novolacas de fenol-formaldehído, estas últimas que están disponibles en el mercado con los nombres comerciales DEN 431, DEN 438, y DEN 439 en Dow Chemical Company y una dispersión acuosa ARALDITE PZ 323 en 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 novolacas de epoxi de tipo bisfenol A disponibles en Resolution Performance Products. Se pueden usar los modificadores epoxi o fenoxi funcionales para mejorar la adhesión, flexibilidad y dureza tales como la marca HELOXY de modificadores epoxi 67, 71, 84, y 505, y la marca EPI-REZ de dispersiones acuosas tales como EPI-REZ 3519 de Resolution Performance Products o la marca PAPHEN de resinas fenoxi acuosas, tales como PKHW-34 y PKHW-35 de Phenoxy Specialties para mejorar el rendimiento. Cuando se usan, los modificadores epoxi a fenoxi funcionales se pueden usar en una cantidad de 1:1 aproximadamente a 5:1 aproximadamente con respecto a la resina curable térmicamente.

10 Naturalmente, también son deseables para su uso en la presente invención combinaciones de las diferentes resinas epoxi.

Con frecuencia la resina epoxi es una resina epoxi a base de epíclorhidrina de bisfenol A. La resina epoxi de forma deseable incluye como se ha indicado anteriormente una resina epoxi a base de epíclorhidrina bisfenol A. La resina epoxi también puede ser una mezcla de resinas epoxi sólidas, una de las cuales que tiene una función epoxi de 5,5 aproximadamente o inferior y otra de las cuales que tiene una función epoxi de 6 o inferior. La resina epoxi también puede ser una mezcla de resinas epoxi líquidas con una función epoxi de 2 a 4.

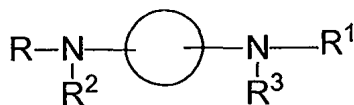
De forma deseable, la resina epoxi dentro de la dispersión acuosa debe comprender entre el 30 y el 60 % en peso de una resina epoxi sólida que tiene una función epoxi de entre 1,8 y 4 y un peso equivalente epoxi ("PEE") de entre 100 y 200; entre el 40 y el 70 % en peso de una resina epoxi que tiene una función epoxi de entre 1,8 y 4 aproximadamente y un peso equivalente epoxi de entre 200 aproximadamente y 800 aproximadamente; y entre el 5 y el 20 % en peso aproximadamente de una resina epoxi sólida que tiene una función epoxi de 1,8 o superior y que tiene un peso equivalente epoxi de entre 1000 aproximadamente y 8000 aproximadamente – tal que el porcentaje en peso total sea del 100 % en base al peso total del componente epoxi. DEN 431, DEN 438, DEN 439, EPON 828, EPON 1002 y EPON 1007 son elecciones particularmente deseables para su uso como resinas termoestables no autoemulsionantes.

La composición polimérica de base acuosa incluye entre el 5 aproximadamente y el 90 % en peso aproximadamente, tal como entre el 20 % en peso aproximadamente y el 70 % en peso aproximadamente, de la al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante y entre el 0,5 % en peso aproximadamente y el 60 % en peso aproximadamente tal como el 1 aproximadamente y el 20 % en peso aproximadamente, de la al menos una composición de resina a base de epoxi termoestable no autoemulsionante.

35 Preferentemente, la relación ponderal de la al menos una composición de resina termoestable autoemulsionante y la al menos una composición de resina termoestable no autoemulsionante oscila entre 99:1 y 80:20, más preferentemente entre 95:5 y 85:15.

Preferentemente, para la composición de imprimación curable se puede seleccionar al menos un agente de curado entre diferentes clases de compuestos que contienen nitrógeno. Una de dichas clases de compuestos que contienen nitrógeno incluye los que tienen al menos dos grupos funcionales amina disponibles para la reacción.

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

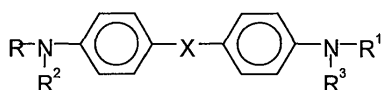


I

45 R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-12</sub>, alqueno C<sub>1-12</sub>, ciclo o bicicloalquilo C<sub>5-12</sub>, arilo C<sub>6-18</sub>, y sus derivados, y

50 o es arileno C<sub>6-18</sub>, y sus derivados, y sus versiones oxidadas. Preferentemente, al menos uno de R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, y R<sup>3</sup> es hidrógeno.

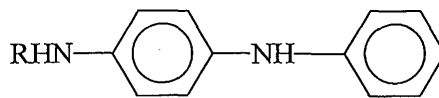
Dentro de la estructura I hay diferentes materiales que se pueden usar en el presente documento, por ejemplo, las diaminas aromáticas representadas mediante las estructuras II:



II

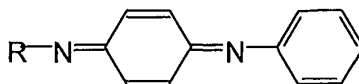
55 en la que X es CH<sub>2</sub>, CR<sub>2</sub>, NH, NR, O, S, o SO<sub>2</sub>; y R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, y R<sup>3</sup> son como se ha descrito anteriormente.

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



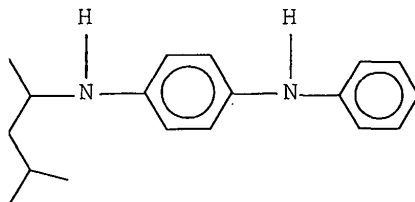
**III**

- 5 en la que R es como se ha descrito anteriormente. Además, la versión oxidada (mostrada a continuación como estructura IIIa) de la estructura III también está dentro del ámbito de la invención.



**IIIa**

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



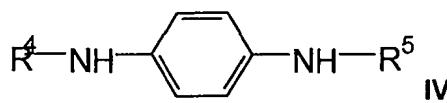
**IIIb**

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

- Otros ejemplos específicos dentro 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-toluensulfonyl-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 sus combinaciones. Véanse patentes de Estados Unidos n.º 4.297.269 (Merten), 5.126.385 (Wheeler) y 5.068.271 (Wheeler).

25

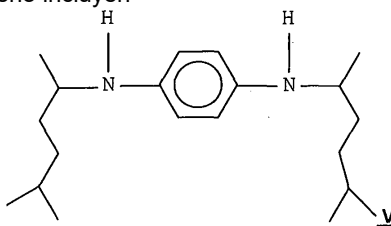
Materiales más específicos dentro de la estructura I además incluyen aquellos dentro de la estructura IV



**IV**

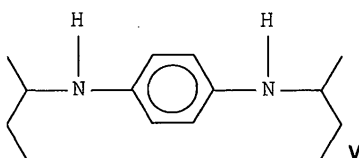
- 30 en la que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son hidrógeno, alquilo C<sub>5-12</sub>, cicloalquilo C<sub>5-8</sub>, fenilalquilo C<sub>7-15</sub>, o arilo C<sub>6-10</sub>, con o sin sustitución con uno o dos grupos C<sub>1-4</sub>.

Otros compuestos que contienen nitrógeno incluyen

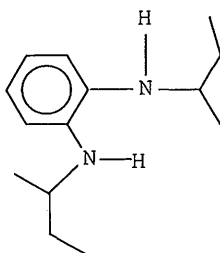


**V**

35



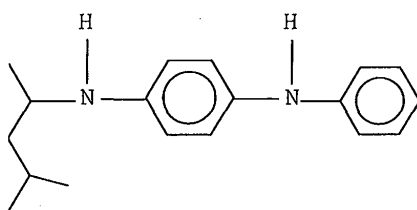
**VI**



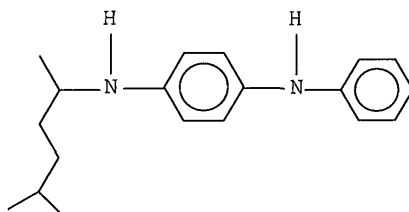
VII

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.

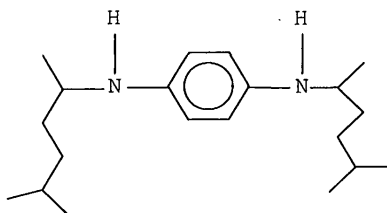
Otros aceleradores del curado de fenilendiamina disponibles en el mercado incluyen los disponibles en el mercado en Flexsys con el nombre comercial SANTOFLEX, tales como SANTOFLEX 77PD y SANTOFLEX 715 PD, este último que es una mezcla de



N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (n.º CAS 793-24-8) (también denominado SANTOFLEX 6PPD o FLEXZONE 7, dependiendo del proveedor),



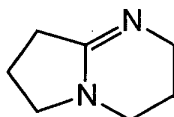
N-fenil-N'-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (n.º CAS 3081-01-4), y



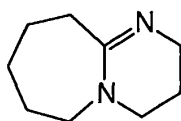
N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (n.º CAS 3081-14-9) (también denominado FLEXZONE 4L o SANTOFLEX 77PD, de nuevo dependiendo del proveedor). Las fenilendiaminas disponibles en el mercado se pueden obtener con uno o más de los siguientes nombres comerciales: SUMILIZER en Sumitomo, tales como BPA, BPA-M1, 4A, y 4M, y UOP en Crompton, tales 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 trialquilo, tales como trietil toluendiaminas (n.º CAS 68479-98-1), disponibles en el mercado con el nombre comercial ETHACURE 100 en Albemarle Corporation.

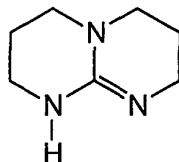
Los compuestos que contienen nitrógeno también incluyen aza compuestos (tales como di-aza compuestos o tri-aza compuestos), cuyos ejemplos incluyen:



1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno

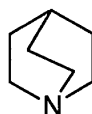


1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-eno (DBU)

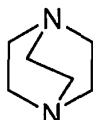


1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno

y los biciclo mono- y di-aza compuestos:



Quinuclidina



1,4-Diazabicyclo[2.2.0]octano

Los compuestos que contienen nitrógeno además incluyen las poliaminas alifáticas: dietilentriamina, trietilentetraamina, dietilaminopropilamina; las poliaminas aromáticas: bencil dimetilamina, m-xilendiamina, diaminodifenilamina y quinoxalina; y las poliaminas alicíclicas: isoforondiamina y mentendiamina.

Ejemplos de otros compuestos que contienen nitrógeno adicionales que naturalmente se pueden usar incluyen imadazoles, 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 un imidazol y ácido trimelítico, 2-n-heptadecil-4-metilimidazol y similares, en general en el que cada sustituyente alquilo contiene hasta 17 átomos de carbono aproximadamente y de forma deseable hasta 6 átomos de carbono, imadazoles 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 general en el que cada sustituyente arilo contiene hasta 10 átomos de carbono aproximadamente y de forma deseable hasta 8 átomos de carbono aproximadamente. Ejemplos disponibles en el mercado incluyen EPI-CURE P-101, EPI-CURE P-104 y EPI-CURE P-301, todos ellos que están disponibles en el mercado en Resolution Performance Products, o AJICURE PN-23 y AJICURE MY-24, cada uno de ellos que está disponible en el mercado en Ajinomoto Fine Chemicals, Tokio, Japón.

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

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

Otros compuestos que contienen nitrógeno preferidos para su uso en el presente documento se obtienen mediante la reacción de diaminas aromáticas, preferentemente xilendiamina, con epiclorhidrina, disponible en el mercado en Cognis con el nombre comercial Waterpoxy 801 o en Mitsubishi con el nombre comercial Gaskamine-328.

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

Otro agente de curado para la composición de imprimación curable preferentemente se puede seleccionar del grupo que consiste en poliaminas que incluyen las disponibles en el mercado Waterpoxy 603, Waterpoxy 751 en Cognis, Alemania.

5 El al menos un agente de curado para la resina epoxi normalmente se usa en una cantidad que produzca del 25 aproximadamente a 100 % de equivalentes de amina aproximadamente en cooperación con los equivalentes epoxi, prefiriéndose en particular del 65 aproximadamente al 100 % equivalentes de amina aproximadamente en comparación con los equivalentes epoxi.

10 En una realización preferida, la composición de imprimación de base acuosa además comprende al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en catalizadores, espesantes, emulsionantes, agentes endurecedores, promotores de la adhesión, agentes humectantes, pigmentos, colorantes y/o sus combinaciones.

15 Para promover el curado de las resinas epoxi preferentemente se puede incluir un catalizador, tal como uno a base de urea. Cuando el catalizador es uno a base de urea, el catalizador se puede seleccionar entre 2,4-tolueno bis(dimetil urea) (n.º 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(fenildimetilurea) (n.º CAS 10097-09-3), disponible en el mercado en CVC Specialty Chemical con el nombre comercial OMICURE U-52; y sus combinaciones. Otros catalizadores  
20 útiles incluyen ácidos toluensulfónicos bloqueados con amina, tales como los ácidos para-toluensulfónicos bloqueados con amina disponibles en el mercado con los nombres comerciales NACURE 2500, NACURE 2547 y NACURE XC-2211 en King Industries.

25 En una realización preferida adicional de la invención la composición de imprimación de base acuosa además comprende al menos un inhibidor de la corrosión que comprende preferentemente

- 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 uno de sus derivados sustituidos con alquilo; y/o
- ii la combinación de un inhibidor de la corrosión anódico y un inhibidor de la corrosión catódico, a condición de que el  
30 inhibidor de la corrosión anódico no sea cromato, y/o
- iii uno o más de un ingrediente activo.

35 En una realización deseable de la composición de imprimación de base acuosa la al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante, la al menos una composición de resina a base de epoxi termoestable no autoemulsionante, el al menos un agente de curado y el al menos un inhibidor de la corrosión se dispersan en agua en una cantidad del 1 al 80 % en peso aproximadamente, preferentemente del 10 al 55 % en peso aproximadamente.

40 El ingrediente activo mencionado anteriormente preferentemente se selecciona del grupo de compuestos anticorrosivos que consisten en inhibidores de la corrosión solubles en agua, agentes de complejación de cobre, pigmentos anticorrosivos o pigmentos que contienen plomo, fosfatos, wolframato, circonato o hierro y sus combinaciones.

45 Lo más preferentemente, el ingrediente activo se selecciona entre, pero no está limitado a, arilo sustituido o no sustituido, heteroarilo, tal como ácido 4-aminosalicílico, ácido 5-aminosalicílico, derivados del ácido fosfónico y difosfónico, tal como ácido hidroxietano-1,1-difosfónico tetrasódico ( $C_2H_4O_7P_2Na_4$ ), ácido hidroxietano-1,1-difosfónico ( $C_2H_3O_7P_2$ ), ácido hidroxietano-1,1-difosfónico disódico ( $C_2H_5Na_2O_7P_2$ ), disponibles en el mercado con los nombres comerciales Turpinal<sup>®</sup> 4NL, SL, 2NZ, 4NP en Solutia's Dequest o Cognis, ésteres del ácido gálico, tales como ácidos tánicos unidos a glucosa,  $C_{76}H_{52}O_{46}$ , disponibles en el mercado en Sigma-Aldrich, una mezcla de 5-  
50 nonilsalicilaldoxima y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonoxima en hidrocarburo o queroseno, tales como Lix 973N-C, disponibles en el mercado en Cognis, derivados de imidazol, como 2-etil-4-metilimidazol, derivados de triazol, como metil-1H-benzotriazol o derivados de glucosa o fructosa o  $K_3[Fe(CN)_6]$ , pigmentos que contienen plomo, tales como  $Ca_2PbO_4$ ,  $PbSiO_3 \cdot 3 PbO/SiO_2$ ,  $2 PbO \cdot PbHPO_3 \cdot 0,5 H_2O$ , pigmentos que contienen fosfatos, tales como fosfatos de cinc  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot x H_2O$ , polifosfatos, tales como  $Al(H_2PO_4)_3$ , fosfatos de cromo tales como  $CrPO_4 \cdot 3H_2O$ , pigmentos  
55 que contienen wolframato o circonato o hierro, tales como  $2 CaO \cdot Fe_2O_3$ ,  $CaO \cdot Fe_2O_3$ ,  $Zn(Mg)O \cdot Fe_2O_3$  u otros pigmentos tales como Zn(Ca,Al)-polifosfato/Ba(Zn,Mg,Al)-metaborato o mezclas de Ca/Zn/fosfato/fosfito/borato y sus combinaciones.

60 El al menos un inhibidor de la corrosión preferentemente es a base de 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 uno de sus derivados sustituidos con alquilo.

65 En otra realización preferida el al menos un inhibidor de la corrosión comprende la combinación de un inhibidor de la corrosión anódico y el inhibidor de la corrosión catódico, a 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 una sal de cicloalquilamonio de un mercapto y/o tiocompuesto o uno de sus derivados sustituidos con alquilo, uno de cuyos ejemplos está disponible en el mercado con el nombre comercial WAYNCOR<sup>®</sup> 204.

Como se ha indicado anteriormente, preferentemente se usa la sal orgánica de cinc, pero en su lugar también se pueden usar otras sales metálicas, tales como magnesio, calcio, y similares.

5 Preferentemente, el al menos un inhibidor de la corrosión, cuando se proporciona en forma de partículas sólidas y/o líquidas, tienen un tamaño de partícula que es inferior al espesor de la capa de imprimación de un revestimiento y proporciona menos superficie de corrosión. Dichos inhibidores de la corrosión preferentemente son pigmentos anticorrosivos.

10 Los pigmentos corrosivos de este tipo preferentemente son pigmentos anticorrosivos o pigmentos que contienen plomo, por ejemplo,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{PbSiO}_3 \cdot 3 \text{ PbO/SiO}_2$ ,  $2 \text{ PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ , 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  $\text{Zn}(\text{Ca},\text{Al})$ -polifosfato/ $\text{Ba}(\text{Zn},\text{Mg},\text{Al})$ -metaborato o mezclas de  $\text{Ca}/\text{Zn}$ /fosfato/fosfito/borato, molibdato de cerio, wolframato de estroncio o Wayncor<sup>®</sup> 204, y similares. Además, el pigmento molido puede ser cualquier pigmento, tal como pigmentos amarillos como DCC1202 Diarilide Yellow, que está disponible en el mercado en Dominion Colour Corp.

20 El inhibidor de la corrosión anódico lleva una carga negativa, y cuando se pone en una celda electroquímica migra hacia el ánodo. El inhibidor de la corrosión de acuerdo con la presente invención preferentemente se selecciona entre óxidos de vanadio, molibdeno, wolframio, y circonio. Naturalmente, también se puede usar como inhibidor de la corrosión anódico combinaciones de estos óxidos.

25 El inhibidor de la corrosión catódico lleva una carga positiva, y cuando se pone en una celda electroquímica migra hacia el cátodo. El inhibidor de la corrosión catódico preferentemente es un catión de un elemento de las tierras raras, cuyos ejemplos incluyen compuestos de neodimio, cerio y lantano, tales como fosfato de cerio. Naturalmente, como inhibidor de la corrosión catódico también se puede usar combinaciones de estos elementos de las tierras raras.

30 El inhibidor de la corrosión anódico normalmente se usa en una cantidad dentro del intervalo del 1 aproximadamente al 15 % en peso aproximadamente en base al peso total del contenido en sólidos de la composición de imprimación.

35 El inhibidor de la corrosión catódico normalmente se usa en una cantidad dentro del intervalo del 1 aproximadamente al 10 % en peso aproximadamente en base al peso total del contenido en sólidos de la composición de imprimación.

40 Cuando el inhibidor de la corrosión anódico y el inhibidor de la corrosión catódico se combinan, con frecuencia el vanadio, molibdeno, circonio y wolframio del inhibidor de la corrosión anódico y los elementos de las tierras raras del inhibidor de la corrosión catódico se pueden disociar de sus respectivos contraiones y se pueden asociar entre sí. Así, dentro del ámbito de la presente invención se contempla la combinación del inhibidor de la corrosión anódico y el inhibidor de la corrosión catódico como compuesto iónico individual, tal como, por ejemplo, molibdato de cerio.

45 El componente inhibidor de la corrosión preferido además comprende 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 uno de sus derivados sustituidos con alquilo, uno de cuyos ejemplos está disponible en el mercado con el nombre comercial WAYNCOR 204. WAYNCOR 204, un producto cuya descripción se ejemplifica en la patente de Estados Unidos n.º 6.139.610 (Sinko), es una composición inhibidora de la corrosión para su aplicación a un sustrato metálico que incluye un componente polimérico orgánico filmógeno y una fase de pigmento dispersa de un híbrido unitario estable que contiene constituyentes en fase sólida orgánicos e inorgánicos interconectados a nivel microcristalino, que no se pueden separar mediante procedimientos de separación físicos 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 de alquilamonio de mercapto y tiocompuestos orgánicos y sus derivados sustituidos con alquilo, tales como mercaptobenzotiazol, mercaptotiazolina, mercaptobencimidazol, mercaptoimidazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 5,5-ditio-bis(1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tione), mercaptobenzoxazol, mercaptotiazol, mercaptotriazol, mercaptopiridina, mercaptopiridina, mercaptoquinolina, alquil- y ciclo-alquil mercaptanos, N-alquil- o N-cicloalquil-ditiocarbamatos, O-alquil u O-cicloalquil-ditiocarbonatos, O,O-dialquil- y O,O-dicicloalquil-ditiofosfatos. La patente de Estados Unidos n.º 6.139.610 se incorpora expresamente en el presente documento por referencia.

60 En una realización deseable de la invención el al menos un 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 en particular cualquier 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 engloba el inhibidor de la corrosión como se ha descrito.

65 En una realización preferida el al menos un inhibidor de la corrosión de una sal orgánica de cinc, una sal de alquilamonio o una sal de cicloalquilamonio de un mercapto y/o tiocompuesto o de uno de sus derivados sustituidos

con alquilo y/o la combinación de un inhibidor de la corrosión catódico y anódico y/o los ingredientes activos proporciona un tamaño de partícula dentro del intervalo de 5 nm aproximadamente a 100 µm aproximadamente. El tamaño de partícula se puede medir mediante difracción de luz dinámica mediante un analizador de partículas ultrafino microtrac UPA 150 de Honeywell en el que el término "tamaño de partícula" se define como anteriormente.

5 En una realización deseable adicional el al menos un inhibidor de la corrosión de una sal orgánica de cinc, una sal de alquilamonio y una sal de cicloalquilamonio de un mercapto y/o tiocompuesto o uno de sus derivados sustituidos con alquilo y/o la combinación de un inhibidor de la corrosión catódico y anódico y/o los ingredientes activos proporcionan un tamaño de partícula que es inferior al espesor de la capa de imprimación de un revestimiento.  
10 Desde el punto de vista de la distribución del tamaño de partículas que depende del perfil de aplicación, preferentemente el 95 % de las partículas tienen un tamaño de partícula inferior a 50 µm, más preferentemente a 30 µm y lo más preferentemente el 99 % de las partículas tienen un tamaño de partícula inferior a 25 µm, o para otras aplicaciones, preferentemente el 95 % de los pigmentos tienen un tamaño de partícula inferior a 6 µm, más preferentemente a 5 µm y lo más preferentemente el 99 % de las partículas tienen un tamaño de partícula inferior a 4 µm, como se mide mediante difracción de luz dinámica mediante un analizador de partículas ultrafino microtrac UPA 150 de Honeywell en el que el término "tamaño de partícula" se define como anteriormente. Los inhibidores de la corrosión de este tipo preferentemente son pigmentos, tales como Wayncor<sup>®</sup> 204 o molibdato de cerio. Los pigmentos de la corrosión de este tamaño están disponibles mediante molienda fina.

20 Las partículas micromolidas, como se ha indicado anteriormente, potencian la dispersabilidad de las partículas en las imprimaciones, de forma que se reduce la sedimentación de las partículas. Las dispersiones con Wayncor<sup>®</sup> 204 o cerio micromolido tienen un comportamiento de sedimentación más lento en comparación con dispersiones de Wayncor<sup>®</sup> 204 o molibdato de cerio no molidas. Cuando las dispersiones se agitan y posteriormente se observa la sedimentación, las dispersiones de partículas micromolidas proporcionan un comportamiento de sedimentación que preferentemente es igual o superior a 15 horas, más preferentemente igual o superior a 24 horas. Sin embargo las dispersiones de partículas no molidas presentan sedimentación en 10 minutos.

El al menos un inhibidor de la corrosión se puede usar en una cantidad del 0,001 aproximadamente al 20 % en peso aproximadamente, tal como del 0,5 al 15 % en peso aproximadamente, de forma deseable del 1 aproximadamente al 10 % en peso aproximadamente, preferentemente del 1 aproximadamente al 8 % en peso aproximadamente, en base a la composición de imprimación total.

Además, se puede incluir una variedad de otros aditivos, tales como tensioactivos, que incluyen pero no están limitados a agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes de molienda, y antiespumantes.

35 Ejemplos de 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 que tienen el nombre comercial BYK, 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, 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.

45 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; con el 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 de forma deseable se pueden incluir en las composiciones de imprimación de la invención incluyen agentes de fluidificación acrílicos tales como COROC A-2678-M de Cook Composites y Polymers Company y MODAFLOW AQ-3025 de Solutia.

Los aditivos también pueden incluir agentes 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.

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, como DCC1202 Diarilide Yellow.

60 En una realización preferida, la composición de imprimación de base acuosa de la presente invención es auto-estable durante un periodo de tiempo de hasta tres meses para sistemas 1 K y de hasta 2 horas para sistemas 2 K a temperatura ambiente sin pérdida de capacidad para su aplicación a una superficie, preferentemente a una superficie metálica. La composición de imprimación de base acuosa de la invención preferentemente se cura en 1 segundo aproximadamente a 14 días aproximadamente dentro del intervalo de temperatura de 15 °C aproximadamente a 250 °C aproximadamente y cuando se cura presenta resistencia a disolventes orgánicos.



El objeto de la invención también incluye el producto de curado de la composición de imprimación de base acuosa de la invención.

5 La composición de imprimación de base acuosa de la invención y/o el producto de curado de la composición de imprimación de base acuosa de la presente invención se pueden usar para la inhibición de la corrosión sobre superficies metálicas y/o para suministrar una resistencia de larga duración frente a la corrosión a superficies metálicas.

10 La invención también se refiere al uso de la composición de imprimación de base acuosa de la invención como imprimación para sistemas de unión adhesivos sobre superficies metálicas y/o como imprimación para revestimientos sobre superficies metálicas.

15 Para diversas aplicaciones, por ejemplo revestimientos de interior, el producto curado de la composición de imprimación de base acuosa de la invención preferentemente no se tiene que revestir con una cubierta superior adicional. Las propiedades anticorrosivas de dicho producto curado son suficientes para proteger las superficies metálicas expuestas frente a la corrosión. La imprimación se puede usar ella misma para aplicaciones de revestimiento como cubierta superior.

20 Las superficies metálicas que se pueden beneficiar de la presente invención incluyen aluminio o aleaciones de aluminio, tales como 2024T3 no revestido y revestido, y revestido 6061 y 7075 o cualquier metal ligero. Otras superficies que se pueden beneficiar incluyen acero, acero galvanizado, hierro, hierro galvanizado, cobre, cinc, acero chapado con aleación de cinc, acero laminado en frío, acero laminado con Zn/Mg, magnesio, sus aleaciones con titanio, aleaciones de acero inoxidable, tales como AMS3SS, y aleaciones de alta resistencia desarrolladas recientemente para aplicaciones aeroespaciales estructurales.

25 La composición de imprimación de base acuosa de la invención se puede aplicar a dichas superficies mediante cualquiera de una variedad de técnicas de revestimiento, incluyendo revestimiento por pulverización (convencional o electrostática), revestimiento por vertido, revestimiento por inmersión, cepillado, y similares. Una vez aplicada al sustrato, la composición de revestimiento de base acuosa de la invención se puede secar al aire y a continuación el sustrato aplicado a la imprimación se puede poner en un horno de corriente de aire.

30 Así, la invención también se refiere a un sustrato imprimado que comprende al menos un producto curado de la composición de imprimación de base acuosa de la invención y un sustrato, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en acero, acero galvanizado, hierro, hierro galvanizado, aluminio, cobre, cinc, acero laminado con aleación de cinc, acero laminado en frío, acero laminado con Zn/Mg, titanio, cadmio, magnesio, y sus aleaciones.

35 En una realización preferida, el producto curado de la composición de imprimación de base acuosa forma una película sobre dicho sustrato imprimado y el espesor de la capa de dicha película está dentro del intervalo de 10  $\mu\text{m}$  aproximadamente y 50  $\mu\text{m}$  aproximadamente, preferentemente entre 15  $\mu\text{m}$  aproximadamente y 25  $\mu\text{m}$  aproximadamente. El espesor de la capa se determinó de acuerdo con la norma ISO 2808.

El sustrato imprimado se puede usar junto con una composición de resina epoxi para su aplicación, composición de resina epoxi que se encuentra en forma de película.

45 Dicha película adhesiva epoxi se cura de forma convencional a una temperatura de 120 °C y proporciona un rendimiento de servicio en el intervalo de rendimiento de 80 °C a 120 °C o una película que se cura a una temperatura de 175 °C y proporciona un rendimiento de servicio a 175 °C durante periodos de tiempo a 175 °C de hasta 1000 horas aproximadamente. Ejemplos de dichas películas adhesivas incluyen en el caso anterior EA9696 de Loctite Aerospace, Bay Point, California y AF163-2 de 3M, Minneapolis, Minnesota; ejemplos de películas usadas en este último caso incluyen EA9657 de Loctite Aerospace, Bay Point, California y FM377 de Cytac Industries, Stamford, CT. Además, con la composición de imprimación de la invención se pueden usar diversos adhesivos de pasta estructurales.

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

60 La invención también se refiere a un ensamblaje revestido que comprende al menos una composición de imprimación de base acuosa, un sustrato y una cubierta superior.

65 Los sustratos mencionados anteriormente pueden estar contruidos de metales, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en acero, acero galvanizado, hierro, hierro galvanizado, aluminio, cobre, cinc, acero laminado con aleación de cinc, acero laminado en frío, acero laminado con Zn/Mg, titanio, cadmio, magnesio, y sus aleaciones, o un material compuesto.

La presente invención se apreciará con mayor profundidad cuando se considere junto con los ejemplos.

### Ejemplos

5 Se prepararon formulaciones de imprimación a partir de los componentes indicados en las cantidades enumeradas en la tabla 1, con las cantidades relativas de los respectivos componentes que se exponen en base al porcentaje en peso.

10 La síntesis de las resinas epoxi termoestables autoemulsionantes se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6.506.821.

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

15 Etapa 1

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

Etapa 2:

25 1045 g de la resina sólida obtenida en la etapa 1 se calienta a 65 °C y se añaden 146,14 g a 65 °C de agua destilada caliente. La mezcla se agitó durante 15 minutos. A continuación la mezcla se enfría a 35 °C y se comprueba la inversión de la emulsión de agua/aceite a aceite/agua tomando una pequeña muestra de la emulsión y disolviendo la muestra en agua en exceso. A continuación, se añaden lentamente 457,30 g de agua destilada a temperatura ambiente hasta que disminuye la viscosidad de la mezcla. En ese momento se añadió rápidamente el agua. A continuación, la mezcla se agitó durante 15 minutos sin enfriamiento adicional y el producto denominado EM 186 se filtra sobre un tamiz (1000 micras). Dependiendo de la cantidad de agua añadida a la mezcla de reacción el contenido de sólidos de EM 186 es del 40 al 50 por ciento en peso aproximadamente.

35 La formulación de imprimación de base acuosa indicada en la tabla 1 se puede preparar con agua desionizada como sigue:

40 Agua desionizada que comprende al menos una composición de resina epoxi autoemulsionante se puso en un recipiente que contiene un mezclador y se agitó con alta cizalladura. Se añadió al menos una composición de resina epoxi no autoemulsionante al recipiente y la mezcla se agitó durante 1 a 10 minutos. Opcionalmente se añadieron al menos un inhibidor de la corrosión y/o aditivos seleccionados del grupo que consiste en antiespumantes, catalizadores, espesantes, emulsionantes, agentes de endurecimiento, promotores de la adhesión, agentes humectantes, pigmentos, colorantes y/o combinaciones de los mismos. Después de agitar de 1 a 60 minutos, se añadió el agente de curado y la mezcla se agitó opcionalmente durante 1 a 60 minutos más.

45 La Tabla 1 muestra las diferentes formulaciones de imprimación.

50 La composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante EM 186 se preparó como se ha descrito anteriormente. DEN 431 y DEN 438 son derivados de novolacas de fenol-formaldehído, disponibles en el mercado en Dow Chemical Company y se usaron como se comercializan en agosto de 2006. Adeka EP49 10N es una resina epoxi modificada, disponible en el mercado en Asahi Denka Europe GmbH y se usó como se comercializa en agosto de 2006. El agente de curado se selecciona de un grupo que consiste en Waterpoxy® 751, Waterpoxy® 760 y Waterpoxy® 801 y sus mezclas. Waterpoxy® 751 es un aducto de epoxi-amina, disponible en el mercado en Cognis Deutschland GmbH y se usó como se comercializa en agosto de 2006. Waterpoxy® 760 es un agente de curado a base de amina en solución acuosa, disponible en el mercado en Cognis Deutschland GmbH y se usó como se comercializa en agosto de 2006. Waterpoxy® 801 se obtiene por la reacción de diaminas aromáticas con epiclorhidrina, disponible en el mercado en Cognis Deutschland GmbH y se usó como se comercializa en agosto de 2006. Molywhite 101 es un compuesto de molibdato básico de cinc, disponible en el mercado en Molywhite Pigments Group y se usó como se comercializa en agosto de 2006. Molywhite 501 es un pigmento de molibdato de calcio, disponible en el mercado en Molywhite Pigments Group y se usó como se comercializa en agosto de 2006. Molywhite MZAP contiene fósforo-molibdato básico de calcio y cinc, disponible en el mercado en Molywhite Pigments Group y se usó como se comercializa en agosto de 2006. Shieldex son pigmentos anticorrosivos a base de gel de sílice amorfa sometida a intercambio de iones de calcio, disponible en el mercado en W.R. Grace & Co y se usaron como se comercializa en agosto de 2006. Wayncor 204 ya se ha descrito anteriormente.

65 La composición de imprimación de base acuosa de la invención se aplica a una superficie de metal y se cura a 80 °C durante 40 minutos.

## ES 2 564 178 T3

Una vez preparadas las composiciones de imprimación, se evaluó el rendimiento de cada una de estas composiciones de imprimación en la inhibición de la corrosión sobre ciertos sustratos, de acuerdo con el ensayo de niebla salina ISO 7253 y el ensayo de MEK. Los resultados también se registran en la Tabla 1.

5 El ensayo de niebla salina ISO 7253 se realizó sobre aluminio no revestido y revestido imprimado 2024T3, acero laminado en frío (CRS) y ZE (acero galvanizado electrónicamente).

10 El ensayo de MEK se realizó sobre aluminio no revestido y revestido imprimado 2024T3, CRS y ZE. En este, se empapó un algodón con metil-etil-cetona (MEK) y se frotó con presión mecánica por toda la superficie imprimada curada. Para cumplir los requisitos del ensayo de MEK la superficie no debe frotar después de 100 frotamientos dobles con el algodón empapado.

Tabla 1a

FORMULACIONES										ENSAYOS			
Resina autoemulsionante	Resina no autoemulsionante		Pigmento que inhibe la corrosión	Aditivo	Agua desionizada	Sustrato	MEK [d <sup>r</sup> ]	SST					
	p. (g)	p. (g)							p. (g)	p. (g)			
EM-186	27	0,0	19	0	0	0	0	54	Al2024 Revestido	-	-		
EM-186	27	0,0	19	0	0	0	0	54	Al2024 No revestido	-	-		
EM-186	27	0,0	19	0	0	A	0,5	53,5	Al2024 Revestido	-	-		
EM-186	27	0,0	19	0	0	A	0,5	53,5	Al2024 No revestido	-	-		
EM-186	33	0,0	10	0	0	A	0,5	56,5	Al2024 Revestido	n.d.	-		
EM-186	33	0,0	10	0	0	A	0,5	56,5	Al2024 No revestido	n.d.	-		
EM-186	34	0	7,5	0	0	A	0,6	57,9	CRS	n.d.	-		
EM-186	34	0	7,5	0	0	A	0,6	57,9	ZE	n.d.	-		
EM-186	33	DEN 431	10	0	0		0	56,7	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	33	DEN 431	10	0	0		0	56,7	Al2024 No revestido	+	+		
EM-186	31	DEN 431	11	0	0		0	54,5	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	31	DEN 431	11	0	0		0	54,5	Al2024 No revestido	+	+		
EM-186	31	DEN 431	11	0	0		0	52,6	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	31	DEN 431	11	0	0		0	52,6	Al2024 No revestido	+	+		
EM-186	28	DEN 438	18	0	0		0	53,7	Al2024 Revestido	+	n.d.		
EM-186	28	DEN 438	18	0	0		0	53,7	Al2024 No revestido	+	n.d.		

Tabla 1b

FORMULACIONES												ENSAYOS			
Resina autoemulsionante	p. (g)	Resina no autoemulsionante		Agente de curado	Pigmento que inhibe la corrosión		Aditivo		Agua desionizada	Sustrato	MEK [dr]	SST			
		p. (g)	DEN		p. (g)	10	p. (g)	0					p. (g)	0	p. (g)
EM-186	33	DEN 438	0,3	10	0	0	0	0	56,7	Al2024 Revestido	+	+			
EM-186	33	DEN 438	0,3	10	0	0	0	0	56,7	Al2024 No revestido	+	+			
EM-186	32	DEN 438	1,7	10	0	0	0	0	56,3	Al2024 Revestido	+	+			
EM-186	32	DEN 438	1,7	10	0	0	0	0	56,3	Al2024 No revestido	+	+			
EM-186	31	DEN 438	3,5	11	0	0	0	0	54,5	Al2024 Revestido	+	+			
EM-186	31	DEN 438	3,5	11	0	0	0	0	54,5	Al2024 No revestido	+	+			
EM-186	29	DEN 438	5,1	13	0	0	0	0	52,9	Al2024 Revestido	+	-			
EM-186	29	DEN 438	5,1	13	0	0	0	0	52,9	Al2024 No revestido	+	-			
EM-186	33	DEN 438	5,8	7,2	0	0	0	0	54	Al2024 Revestido	+	+			
EM-186	33	DEN 438	5,8	7,2	0	0	0	0	54	Al2024 No revestido	+	+			
EM-186	32	DEN 431	1,7	11	0	0	A	0,5	54,8	Al2024 Revestido	+	+			
EM-186	32	DEN 431	1,7	10	0	0	A	0,5	55,8	Al2024 No revestido	+	+			

Tabla 1c

FORMULACIONES										ENSAYOS			
Resina autoemulsionante	Resina no autoemulsionante			Agente de curado	Pigmento que inhibe la corrosión		Aditivo	Agua desionizada	Sustrato	MEK [dl]	SST		
	p. (g)		p. (g)			p. (g)						p. (g)	
EM-186	31	DEN 431	1,6	10		0	B	54,4	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	31	DEN 431	1,6	10		0	B	54,4	Al2024 No revestido	+	+		
EM-186	32	DEN 431	3,4	10		0	B	52,6	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	32	DEN 431	3,4	10		0	B	52,6	Al2024 No revestido	+	+		
EM-186	31	DEN431/DEN43 8 (1:1)	1,6	10		0	A	54,4	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	31	DEN431/DEN 438 (1:1)	1,6	10		0	A	54,4	Al2024 No revestido	+	+		
EM-186	32	DEN431/DEN 438 (1:1)	3,4	10		0	A	52,6	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	32	DEN431/DEN 438 (1:1)	3,4	10		0	A	52,6	Al2024 No revestido	+	+		
EM-186	31	DEN431/Adeka EP49 10N (1:1)	1,6	10		0	A	54,4	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	31	DEN431/Adeka EP49 10N (1:1)	1,6	10		0	A	54,4	Al2024 No revestido	+	+		
EM-186	32	DEN431/Adeka EP49 10N (1:1)	3,4	10		0	A	52,6	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	32	DEN431/Adeka EP49 10N (1:1)	3,4	10		0	A	52,6	Al2024 No revestido	+	+		
EM-186	32	DEN431/Adeka EP49 10N (1:1)	5,3	11		0	A	51,2	Al2024 Revestido	+	+		

Tabla 1d

FORMULACIONES										ENSAYOS			
Resina autoemulsionante	Resina no autoemulsionante		Agente de curado		Pigmento que inhibe la corrosión		Aditivo		Agua desionizada		Sustrato	MEK [df]	SS T
	p. (g)		p. (g)		p. (g)		p. (g)		p. (g)				
EM-186	32	DEN431/Adeka EP49 10N (1:1)	5,3	11	0	A	0,5	51,2	Al2024 No revestido	+	+		
EM-186	32	DEN 431	1,7	10	Wayncor 204	A	0,5	55,5	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	32	DEN 431	1,7	10	Wayncor 204	A	0,5	55,5	Al2024 No revestido	+	+		
EM-186	32	DEN 431	1,7	10	Molywhite 101	A	0,5	55,5	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	32	DEN 431	1,7	10	Molywhite 101	A	0,5	55,5	Al2024 No revestido	+	+		
EM-186	32	DEN 431	1,7	10	Molywhite 501	A	0,5	55,5	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	32	DEN 431	1,7	10	Molywhite MZAP	A	0,5	55,5	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	32	DEN 431	1,7	10	Molywhite MZAP	A	0,5	55,5	Al2024 Revestido	+	+		
EM-186	31	DEN 431	3,4	11	Shieldex	A	0,5	54	ZE	+	+/-		
EM-186	31	DEN 431	3,4	11	Shieldex	A	0,5	54	ZE	+	+/-		

ensayo de niebla salina sobre CRS, ZE como sustratos imprimados: > 500 h = +, 250h = +/-, < 250h = -  
ensayo de niebla salina en Al2024 como sustrato imprimado: > 1000h = +, < 1000h = -  
ensayo de MEK: > 100 frotamientos dobles + =, < 100 frotamientos dobles = -  
+ = esencialmente ninguna corrosión, - = corrosión  
El Aditivo A y el Aditivo B comprenden un agente tensioactivo  
n.d. no determinado

La Tabla 1 muestra el rendimiento de diferentes composiciones de imprimación en la inhibición de la corrosión sobre determinados sustratos. Las composiciones de imprimación de base acuosa de la invención que comprenden al menos una composición de resina epoxi no autoemulsionante sorprendentemente ofrecen una mejora significativa en la resistencia a la corrosión, incluso a bajas concentraciones.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de imprimación de base acuosa, que comprende:
- 5 a. al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante que se puede obtener mediante la reacción de (a) una resina epoxi, (b) un 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 polioxialquilamina;
- 10 b. al menos una composición de resina de base epoxi termoestable no autoemulsionante en la que la resina epoxi se selecciona entre derivados de poliglicidilo de compuestos fenólicos, preferentemente seleccionados entre derivados de poliglicidilo de novolacas de fenol-formaldehído;
- c. agua; y
- d. al menos un agente de curado;
- 15 en la que la relación ponderal de la al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante a la al menos una composición de resina a base de epoxi termoestable no autoemulsionante oscila entre 99,9:0,1 y 60:40.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el al menos un agente de curado es un compuesto que contiene nitrógeno o una mezcla de diferentes compuestos que contienen nitrógeno.
- 20 3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 5, que está esencialmente libre de cromato y/o que está esencialmente libre de disolventes orgánicos volátiles.
4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la al menos una composición de resina epoxi termoestable autoemulsionante y la al menos una composición de resina termoestable no autoemulsionante forman una estructura agregada y el tamaño de partícula de dicha estructura agregada se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 1  $\mu$ m, preferentemente de aproximadamente 50 nm a 500 nm y, lo más preferentemente, de aproximadamente 150 nm a aproximadamente 200 nm.
- 25 5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que además comprende al menos un inhibidor de la corrosión que comprende
- 30 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 uno de sus derivados sustituidos con alquilo; y/o
- 35 ii. la combinación de un inhibidor de la corrosión anódico y un inhibidor de la corrosión catódico, a condición de que el inhibidor de la corrosión anódico no sea cromato, y/o
- iii. uno o más de un ingrediente activo seleccionado del grupo de compuestos anticorrosivos que consisten en inhibidores de la corrosión solubles en agua, agentes de complejación de cobre, pigmentos anticorrosivos o pigmentos que contienen plomo, fosfatos, wolframato, circonato o hierro, y sus combinaciones.
- 40 6. La composición de la reivindicación 5, en la que el tamaño de partícula del al menos un inhibidor de la corrosión es inferior que la capa de imprimación de un revestimiento.
7. El producto curado de la composición de imprimación de base acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 45 8. Un sustrato imprimado que comprende al menos una composición curada de la reivindicación 7 y un sustrato, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en acero, acero galvanizado, hierro, hierro galvanizado, aluminio, cobre, cinc, acero laminado con aleación de cinc, acero laminado en frío, acero laminado con Zn/Mg, titanio, cadmio, magnesio y sus aleaciones.
- 50 9. Un ensamblaje revestido que comprende al menos un sustrato, o un producto curado de acuerdo con la reivindicación 7 y una cubierta superior.
10. 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, que forma una unión entre la superficie orientada hacia el interior de cada uno de los sustratos mediante la composición de imprimación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y un adhesivo curado.
- 55 11. Uso de una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como imprimación para los sistemas de unión adhesivos sobre superficies metálicas y/o como imprimación para revestimientos sobre superficies metálicas.