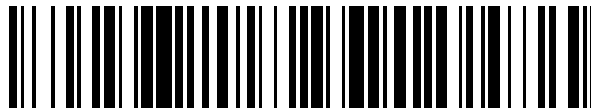


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 511**

51 Int. Cl.:

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2010 PCT/US2010/029146**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2010 WO10117757**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 10723423 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2414467**

54 Título: **Imprimaciones no cromadas basadas en agua para aplicaciones de unión estructural**

30 Prioridad:

31.03.2009 US 165209 P

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

04.10.2017

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORP (100.0%)
300 Delaware Avenue
Wilmington, Delaware 19801, US**

72 Inventor/es:

**SHAH, KUNAL GAURANG y
KOHLI, DALIP, KUMAR**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 635 511 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

Imprimaciones no cromadas basadas en agua para aplicaciones de unión estructural

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 Realizaciones de la presente invención tratan de formulaciones de imprimación inhibitoras de la corrosión no cromadas que son útiles para aplicaciones de unión estructural. Más particularmente, se proporcionan formulaciones de imprimación inhibitoras de la corrosión no cromadas, que incluyen un inhibidor de la corrosión orgánico y/o inorgánico liberable.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 La corrosión de piezas metálicas unidas es un problema importante en la industria aeroespacial y otras de alto rendimiento. Históricamente, las imprimaciones cromadas se han usado para proteger a los metales de la corrosión. Sin embargo, debido a las nuevas regulaciones de REACH y OSHA, el uso de cromatos será restringido para 2010 en la industria aeroespacial, entre otras.

- 15 El mecanismo de protección frente a la corrosión de los cromatos está bien documentado en la bibliografía. La Patente de EE. UU. N° 5.951.747 presenta que los cromatos realizan las cuatro funciones siguientes para tener una excelente protección frente a la corrosión sobre diversas aleaciones metálicas:

a) Se libera fácilmente desde la matriz polimérica a la zona de corrosión;

- 20 b) El ion cromato se adsorbe fácilmente sobre el metal puro. Esto altera la distribución espacial de carga en la interfase metal-imprimación, disminuyendo el punto isoeléctrico de la capa protectora de óxido metálico, que se forma naturalmente sobre el metal activo. Esta repele los iones corrosivos y desplaza el potencial de corrosión del metal hasta un estado más noble;

c) Forma una capa adherente de óxido de cromo en zonas catódicas y bloquea una reacción de corrosión adicional; y

- 25 d) Ayuda a neutralizar la acidez creciente en la interfase metal-electrolito disminuyendo así la corrosión. Incrementar la acidez acelera la corrosión exponencialmente.

- 30 Han estado bajo evaluación varios inhibidores de la corrosión no cromados tales como fosfosilicatos de cinc, fosfato de molibdeno y cinc, borosilicato cálcico, vanadato sódico, fosfato de estroncio, etc. La mayoría de estos inhibidores son pasivos (no se pueden filtrar como cromatos) y proporcionan protección frente a la corrosión mediante un método de oxidación sacrificial. También se divulgan formulaciones de imprimación basadas en epoxi relevantes en el documento EP-A-1524332. Inhibidores de la corrosión orgánicos convencionales se analizan en Kuznetsov Y.L y cols., "Organic Inhibitors of Corrosion of Metals," Pleumb Pub Corp., 1996. La patente de EE. UU. N° 6.933.046 presenta que un mecanismo a través del cual las especies orgánicas previenen la corrosión es al reaccionar con un sustrato metálico, la película de óxido o los productos de corrosión para formar una película adherente para prevenir la corrosión adicional. También presenta que los inhibidores de la corrosión altamente eficaces interactúan con el metal mediante adsorción química.

- 35 Una desventaja importante de estos inhibidores de la corrosión orgánicos se refiere a la interacción de los grupos funcionales usados para formar uniones adherentes fuertes sobre un sustrato metálico con la formulación de imprimación. Debido a esta interacción, la vida útil y la cinética de curado de la imprimación se pueden ver afectadas, lo que limita el transporte del inhibidor de la corrosión dentro de un revestimiento a la zona de corrosión. Otra desventaja con muchos inhibidores de la corrosión orgánicos es su comportamiento de corrosión impredecible cuando se usan con formulaciones de imprimación inhibitoras de la corrosión basadas en epoxi para prevenir la corrosión sobre un material altamente corrosivo tal como Al-2024.

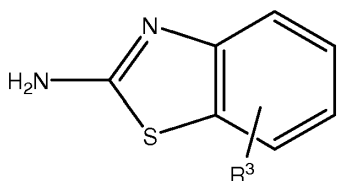
- 45 Así, inhibidores de la corrosión no cromados que se comportan de forma similar a las imprimaciones de cromato para la aplicación a uniones estructurales en industrias de alto rendimiento tales como la aeroespacial requieren una mejora adicional. La identificación de inhibidores de la corrosión orgánicos para el uso en formulaciones de imprimación que tuvieran una vida útil suficiente y una cinética de curado adecuada, mientras que mantuvieran la corrosión y el transporte del inhibidor dentro de un revestimiento a la zona de corrosión, sería un avance útil en la técnica.

Sumario

Se ha descubierto ahora que ciertos compuestos orgánicos y/o inorgánicos son útiles como inhibidores de la corrosión activos para el uso en formulaciones de imprimación inhibidoras de la corrosión no cromadas basadas en agua en aplicaciones de unión estructural.

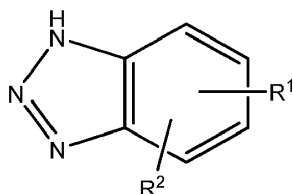
5 En un aspecto, la invención proporciona una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada que tiene una resina epoxídica; un agente de curado que comprende una temperatura de curado mayor de 149°C (300°F); un organosilano que comprende un grupo hidrolizable; y un material inhibidor de la corrosión que comprende uno o más inhibidores de la corrosión activos elegidos de:

10 a) un compuesto basado en aminobenzol que tiene la fórmula:



en la que R³ se elige de H, C_nH_{2n+1} y OC_nH_{2n+1};

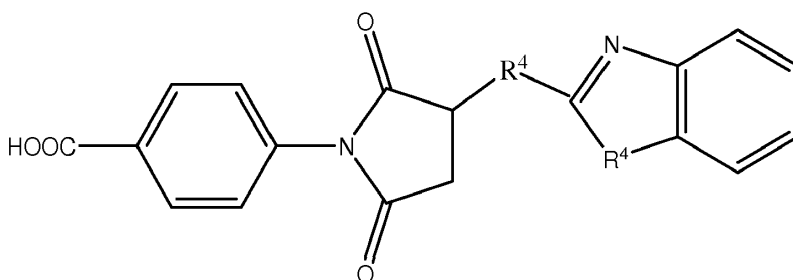
b) un compuesto basado en benzotriazol que tiene la fórmula



15 en la que R¹ se elige de H, C_nH_{2n+1}, COOH y OH;

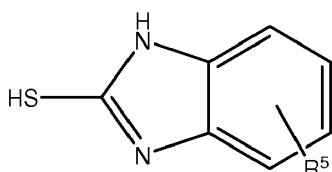
en la que R² se elige de H y C_nH_{2n+1};

(c) un compuesto basado en fenilmaleimida que tiene la fórmula:



en la que cada R⁴ se elige independientemente de: S, NH y O; y

20 d) un compuesto basado en mercaptobenzimidazol que tiene la fórmula:



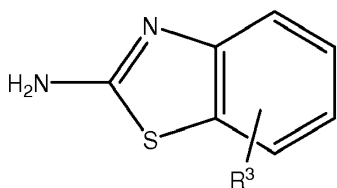
en la que R^5 se elige de: H, C_nH_{2n+1} , COOH y OH; y

en la que n es un número entero; y

en donde el inhibidor de la corrosión está anclado covalentemente en una especie reactiva orgánica o inorgánica cuando se elige de (a), (b)(c) o (d).

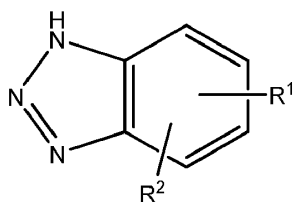
- 5 En otro aspecto, la invención proporciona una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada que tiene una resina epoxídica; un agente de curado; un organosilano que comprende un grupo hidrolizable; y un material inhibidor de la corrosión que comprende un primer y un segundo inhibidor de la corrosión activo elegido de:

a) un compuesto basado en aminobenzotiazol que tiene la fórmula:



- 10 en la que R^3 se elige de H, C_nH_{2n+1} y OC_nH_{2n+1} ;

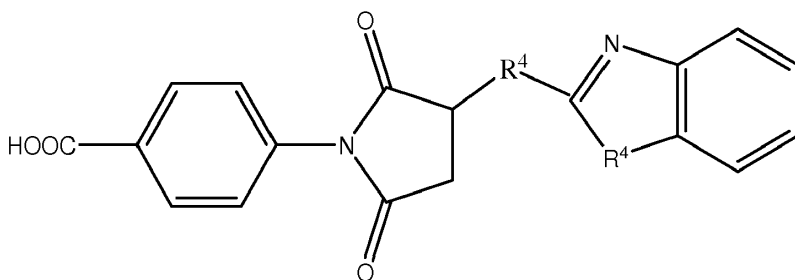
(b) un compuesto basado en benzotriazol que tiene la fórmula:



en la que R^1 se elige de: H, C_nH_{2n+1} , COOH y OH;

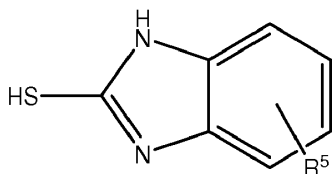
en la que R^2 se elige de H y C_nH_{2n+1} ;

- 15 (c) un compuesto basado en fenilmaleimida que tiene la fórmula:



en la que cada R^4 se elige independientemente de: S, NH y O; y

(d) un compuesto de mercaptobenzotiazol que tiene la fórmula:



en la que R^5 se elige de: H, C_nH_{2n+1} , COOH y OH; y

en la que n es un número entero; y

en la que el inhibidor de la corrosión está anclado covalentemente sobre una especie reactiva orgánica o inorgánica cuando se elige de (a), (b)(c) o (d).

- 5 En otro aspecto, la invención proporciona una estructura que incluye una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada como la descrita en la presente adherida a un sustrato metálico opcionalmente tratado.

Estos y otros objetivos, características y ventajas de esta invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de los diversos aspectos de la invención tomados junto con los Ejemplos adjuntos.

10 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 ilustra el comportamiento de corrosión según una prueba de corrosión con punta trazadora de 2000 h (por ASTM B117). (A) Imprimación no cromada ("NC") con inhibidores de la corrosión activos; (B) Imprimación cromada basada en agua.

- 15 La Figura 2 ilustra una comparación de imprimación cromada frente a no cromada (con inhibidores de la corrosión pasivos) sobre un tratamiento superficial con FPL después de una exposición a niebla salina. (A) Imprimación NC con inhibidores de la corrosión pasivos; (B) Imprimación cromada basada en agua.

La Figura 3 ilustra el comportamiento de corrosión de imprimación BR[®]6700-1 y BR[®]6800 con inhibidores de la corrosión NC (activos) liberables. (A) BR[®]6800 con inhibidores de la corrosión activos; (B) BR[®]6700-1 con inhibidores de la corrosión activos.

- 20 La Figura 4a ilustra el comportamiento de corrosión de BR[®]6800 (imprimación NC con inhibidores de la corrosión pasivos) con adhesivo FM 365, después de 1000 h de exposición a niebla salina (100% de corrosión).

La Figura 4b ilustra el comportamiento de corrosión de BR[®]6750 (imprimación cromada) con adhesivo FM 365, después de 1000 h de exposición a niebla salina (0% de corrosión).

- 25 La Figura 4c ilustra el comportamiento de corrosión de BR[®]6700-1 (reformulado con inhibidores de la corrosión NC liberables) con adhesivo FM 365, después de 1000 h de exposición a niebla salina (5% de corrosión).

La Figura 4d ilustra el comportamiento de corrosión de BR[®]6800 (reformulado con inhibidores de la corrosión NC liberables) con adhesivo FM 365, después de 1000 h de exposición a niebla salina (3% de corrosión).

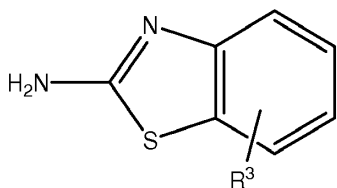
Descripción detallada

- 30 Según se resume anteriormente, la presente invención se basa al menos en parte en el uso de inhibidores de la corrosión orgánicos y/o inorgánicos para el uso como parte de una formulación de imprimación no cromada basada en agua para aplicaciones de unión estructural, que se dirige a la necesidad, que aborda la necesidad de los principales fabricantes de equipos originales aeroespaciales OEMs debido a las nuevas regulaciones de OSHA y REACH que limitan el uso de cromatos.

- 35 Los inhibidores de la corrosión no cromados presentes en las formulaciones de imprimación según la invención poseen un comportamiento de corrosión comparable a los cromatos para sustratos muy corrosivos, tales como Al-2024. El tipo de inhibidor o inhibidores de la corrosión, la combinación de inhibidores de la corrosión, la cantidad de inhibidores de la corrosión en la formulación de la imprimación, el tipo de agentes de curado usados en la formulación de imprimación y el pH de la formulación de imprimación según se describe en la presente son factores que se ha encontrado que afectan al comportamiento de corrosión de modo que se pueda alcanzar un
40 comportamiento de corrosión comparable a los cromatos.

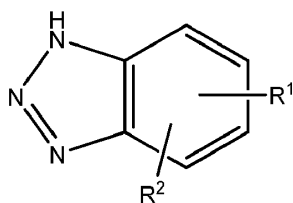
- En un primer aspecto, la invención proporciona una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada que tiene una resina epoxídica; un agente de curado que comprende una temperatura de curado mayor de 149°C (300°F); un organosilano que comprende un grupo hidrolizable; y un material inhibidor de la corrosión que
45 comprende uno o más inhibidores de la corrosión activos elegidos de:

a) un compuesto basado en aminobenzotiazol que tiene la fórmula:



en la que R^3 se elige de H, C_nH_{2n+1} y OC_nH_{2n+1} ;

(b) un compuesto basado en benzotriazol que tiene la fórmula

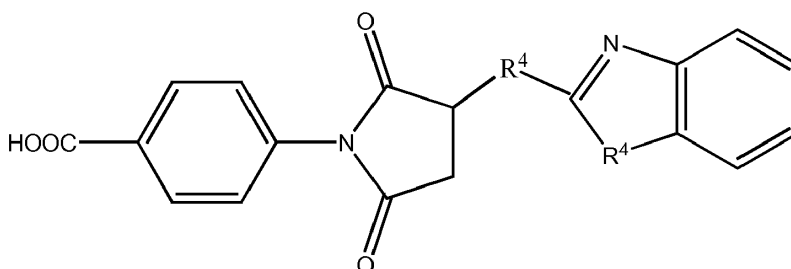


5

en la que R^1 se elige de H, C_nH_{2n+1} , COOH y OH;

en la que R^2 se elige de H y C_nH_{2n+1} ;

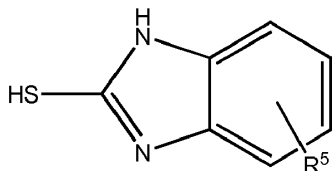
(c) un compuesto basado en fenilmaleimida que tiene la fórmula:



10

en la que cada R^4 se elige independientemente de: S, NH y O; y

(d) un compuesto de mercaptobenzotiazol que tiene la fórmula:



en la que R^5 se elige de: H, C_nH_{2n+1} , COOH, y OH; y

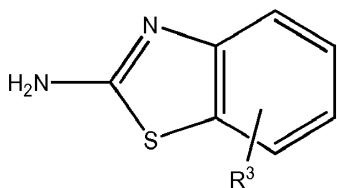
en la que n es un número entero; y

15

en la que el inhibidor de la corrosión está anclado covalentemente en una especie reactiva orgánica o inorgánica elegida de (a), (b), (c) o (d).

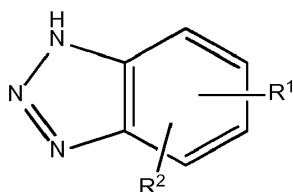
En otro aspecto, la invención proporciona una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada que tiene una resina epoxídica; un agente de curado; un organosilano que comprende un grupo hidrolizable; y un material inhibidor de la corrosión que comprende un primer y un segundo inhibidor de la corrosión activo elegida de:

a) un compuesto basado en aminobenzotiazol que tiene la fórmula:



en la que R^3 se elige de H, C_nH_{2n+1} y OC_nH_{2n+1} ;

b) un compuesto basado en benzotriazol que tiene la fórmula:

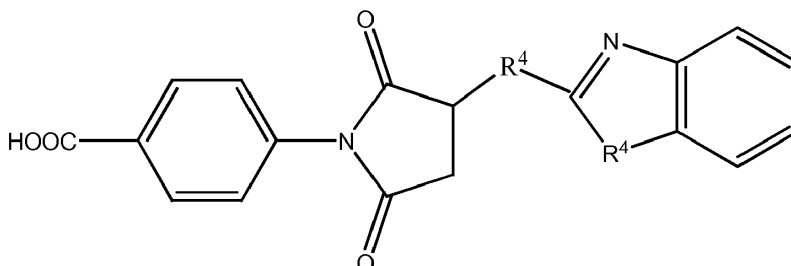


5

en la que R^1 se elige de: H, C_nH_{2n+1} , COOH y OH;

en la que R^2 se elige de H y C_nH_{2n+1} ;

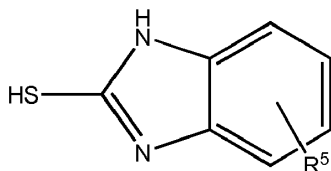
(c) un compuesto basado en fenilmaleimida que tiene la fórmula:



10

en la que cada R^4 se elige independientemente de: S, NH y O; y

(d) un compuesto de mercaptobenzimidazol que tiene la fórmula:



en la que R^5 se elige de: H, C_nH_{2n+1} , COOH y OH; y

en la que n es un número entero; y

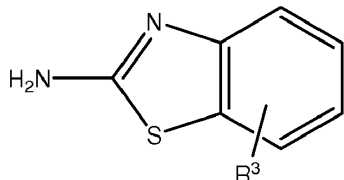
15 en la que el inhibidor de la corrosión está anclado covalentemente sobre una especie reactiva orgánica o inorgánica cuando se elige de (a), (b), (c) o (d)

En ciertas realizaciones, n es un número entero que varía de 1 a 10, y se elige de uno cualquiera de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10.

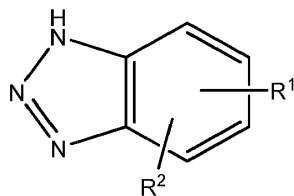
En otro aspecto, la invención proporciona una estructura que incluye una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada como la descrita en la presente adherida a un sustrato metálico opcionalmente tratado.

5 En algunas realizaciones, la formulación de imprimación contiene un solo inhibidor de la corrosión. En ciertas realizaciones, el inhibidor de la corrosión es un compuesto basado en aminobenzotiazol. En otras realizaciones, el inhibidor de la corrosión es un compuesto basado en carboxibenzotriazol. En otras realizaciones adicionales, el inhibidor de la corrosión es un compuesto basado en fenilmaleimida.

10 Según se usa en la presente, el término "compuesto basado en aminobenzotiazol" se refiere a compuestos que tienen un estructura central de un anillo bencénico condensado a un anillo de aminotiazol, tal como



De forma similar, según se usa en la presente, el término "compuesto basado en benzotriazol" se refiere a compuestos que tienen una estructura central de un anillo bencénico condensado a un anillo de triazol, tal como



15 Basándose en lo anterior, un ejemplo de un "compuesto basado en carboxibenzotriazol" se referiría por lo tanto a un compuesto como el representado anteriormente con un grupo carboxilo como un sustituyente en el anillo bencénico.

20 En algunas realizaciones, las formulaciones de imprimación que comprenden una combinación de inhibidores de la corrosión adheridos a especies reactivas orgánicas o inorgánicas funcionalizadas que incluyen un compuesto basado en aminobenzotiazol tal como 2-amino-6-metilbenzotiazol y un compuesto basado en fenilmaleimida tal como una 4-carboxifenilmaleimida tiolada tendrán un comportamiento de corrosión comparable a formulaciones de imprimación inhibidoras de la corrosión que contienen cromato cuando se usen sobre sustratos corrosivos, tales como Al-2024. Un ejemplo de tal formulación de imprimación puede comprender una resina epoxídica tal como ECN 25 1400 (disponible de Huntsman) o una combinación de resinas epoxídicas que incluyen una resina epoxídica de novolaca tal como Epirez 5003 (disponible de Huntsman), una resina epoxídica de bis A tal como XU 3903 (disponible de Resolution Performance Products) y/o una resina epoxídica de bis A sólida tal como DER 669 (disponible de Dow); un agente de curado tal como bis(3-aminopropil)-piperacina ("BAPP") (disponible de BASF); un organosilano que tiene un grupo hidrolizable tal como Z-6040 (un gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano disponible de Dow Corning, Midland, Mich.); y un material inhibidor de la corrosión tal como uno que incluye un inhibidor de la corrosión liberable basado en especies reactivas orgánicas y/o inorgánicas funcionalizadas que contiene aminometilbenzotiazol y 4-carboxifenilmaleimida tiolada.

35 En otras realizaciones, la combinación de inhibidores de la corrosión y/o la cantidad de inhibidores de la corrosión presentes en una formulación de imprimación afectan al comportamiento de corrosión y/o la idoneidad de la formulación de imprimación. En una realización, las formulaciones de imprimación que incluyen una combinación de un compuesto basado en aminobenzotiazol tal como un 2-amino 6-metilbenzotiazol y un compuesto basado en carboxibenzotriazol cada uno adherido a una especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada tendrán un comportamiento de corrosión comparable a formulaciones de imprimación inhibidoras de la corrosión que contienen cromato cuando se usen sobre sustratos corrosivos, tales como Al-2024. En otra realización, el componente de compuesto basado en aminometilbenzotiazol tal como a 2-amino-6-metilbenzotiazol estará presente en una cantidad de aproximadamente 10% en peso o menos de la formulación de imprimación, tal como aproximadamente 7,5-5%, de modo que la cantidad no haga que la formulación de imprimación se gelifique desventajosamente. Una 40 formulación de imprimación según se describe en la presente puede incluir una resina epoxídica tal como ECN 1400 (disponible de Huntsman) o una combinación de resinas epoxídicas incluyendo una resina epoxídica de novolaca tal como Epirez 5003 (disponible de Huntsman), una resina epoxídica de bis A tal como XU 3903 (disponible de Resolution Performance products) y/o una resina epoxídica de bis A sólida tal como DER 669 (disponible de Dow); un agente de curado tal como BAPP (disponible de BASF) y/o tolueno-2,4-bis(N,N'-dimetilurea); un organosilano que tiene un grupo hidrolizable tal como Z-6040 (un gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano de Dow Corning, Midland, Mich.); y un material inhibidor de la corrosión tal como uno que comprende un inhibidor de la corrosión liberable basado en especies reactivas orgánicas y/o inorgánicas funcionalizadas que contiene aminometilbenzotiazol y 45 carboxibenzotriazol.

En otras realizaciones, las formulaciones de imprimación que incluyen una combinación de un inhibidor de la corrosión orgánico y/o inorgánico, por ejemplo que comprende un metavanadato sódico, y un compuesto basado en carboxibenzotriazol adheridos a una especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada tendrán un comportamiento de corrosión comparable a formulaciones de imprimación inhibitoras de la corrosión que contienen cromato cuando se usen sobre sustratos corrosivos, tales como Al-2024. Una formulación de imprimación puede comprender una resina epoxídica tal como ECN 1400 (disponible de Huntsman) o una combinación de resinas epoxídicas que incluyen una resina epoxídica de novolaca tal como Epirez 5003 (disponible de Huntsman), una resina epoxídica de bis A tal como XU 3903 y/o una resina epoxídica de bis A sólida tal como DER 669 (disponible de Dow); un agente de curado tal como BAPP y/o tolueno-2,4-bis(N,N'-dimetilurea); un organosilano que tiene un grupo hidrolizable tal como Z-6040 (un gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano de Dow Corning, Midland, Mich.); y un material inhibidor de la corrosión tal como un inhibidor de la corrosión liberable basado en especies reactivas orgánicas y/o inorgánicas funcionalizadas que contiene un anión de vanadato sódico y carboxibenzotriazol.

Además, la temperatura de curado puede afectar a la capacidad de una formulación de imprimación de la invención para alcanzar el comportamiento de corrosión similar de formulaciones de imprimación que contienen cromato cuando se use sobre sustratos corrosivos, tales como Al-2024. Así, en algunas realizaciones, las formulaciones de imprimación pueden tener un agente de curado capaz de alcanzar una temperatura de curado mayor de 149°C (300°F) en combinación con un inhibidor de la corrosión adherido a una especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada que incluye un compuesto basado en fenilmaleimida tal como una 4-carboxifenilmaleimida tiolada, que pueden tener un comportamiento de corrosión comparable a formulaciones de imprimación inhibitoras de la corrosión que contienen cromato. Una formulación de imprimación puede incluir una resina epoxídica tal como ECN 1400 (disponible de Huntsman) o una combinación de resinas epoxídicas incluyendo una resina epoxídica de novolaca tal como Epirez 5003 (disponible de Huntsman), una resina epoxídica de bis A tal como XU 3903 (disponible de Resolution Performance products) y/o una resina epoxídica de bis A sólida tal como DER 669 (disponible de Dow); un agente de curado que cura a 149°C (300°F) o más tal como BAPP (disponible de BASF); un organosilano que tiene un grupo hidrolizable tal como Z-6040 (un gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano de Dow Corning, Midland, Mich.); y un material inhibidor de la corrosión tal como un inhibidor de la corrosión liberable basado en especies reactivas orgánicas y/o inorgánicas funcionalizadas que contiene 4-carboxifenilmaleimida tiolada.

Realizaciones adicionales de formulaciones de imprimación que incluyen un agente de curado capaz de alcanzar una temperatura de curado mayor de 149°C (300°F) pueden incluir un inhibidor de la corrosión adherido a una especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada que comprende un compuesto basado en carboxibenzotriazol que tiene un comportamiento de corrosión comparable a formulaciones de imprimación inhibitoras de la corrosión que contienen cromato. Una formulación de imprimación puede incluir, por ejemplo, una resina tal como ECN 1400 (disponible de Huntsman) o una combinación de resinas epoxídicas incluyendo una resina epoxídica de novolaca tal como Epirez 5003 (disponible de Huntsman), una resina epoxídica de bis A tal como XU 3903 (disponible de Resolution Performance products) y/o una resina epoxídica de bis A sólida tal como DER 669 (disponible de Dow); un agente de curado que cura a 149°C (300°F) o más tal como BAPP y/o tolueno-2,4-bis(N,N'-dimetilurea); un organosilano que tiene un grupo hidrolizable tal como Z-6040 (un gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano de Dow Corning, Midland, Mich.); y un material inhibidor de la corrosión tal como un inhibidor de la corrosión liberable basado en especies reactivas orgánicas y/o inorgánicas funcionalizadas que contiene carboxibenzotriazol.

En otra realización en la que el tipo y/o la cantidad del inhibidor de la corrosión representa un papel en el comportamiento de corrosión, una formulación de imprimación puede incluir un inhibidor de la corrosión adherido a una especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada que incluye un compuesto basado en benzotriazol tal como a carboxibenzotriazol en una concentración suficiente para alcanzar al menos 90% de fallo cohesivo, que puede tener un comportamiento de corrosión comparable a formulaciones de imprimación inhibitoras de la corrosión que contienen cromato. Una formulación de imprimación puede comprender una resina tal como ECN 1400 (disponible de Huntsman) o una combinación de resinas epoxídicas incluyendo una resina epoxídica de novolaca tal como Epirez 5003 (disponible de Huntsman), una resina epoxídica de bis A tal como XU 3903 (disponible de Resolution Performance products) y/o una resina epoxídica de bis A sólida tal como DER 669 (disponible de Dow); un agente de curado tal como BAPP y/o tolueno-2,4-bis(N,N'-dimetilurea); un organosilano que tiene un grupo hidrolizable tal como Z-6040 (un gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano de Dow Corning, Midland, Mich.); y un material inhibidor de la corrosión tal como un inhibidor de la corrosión liberable basado en especies reactivas orgánicas y/o inorgánicas funcionalizadas que contiene carboxibenzotriazol.

En otras realizaciones, el pH de una formulación de imprimación puede afectar a la capacidad de una formulación de imprimación para alcanzar el comportamiento de corrosión de formulaciones de imprimación que contienen cromato cuando se use sobre sustratos corrosivos, tales como Al-2024. Sin embargo, simplemente manteniendo la formulación de imprimación a un pH adecuado, por ejemplo un pH neutro, al usar un tampón, por ejemplo, no será necesario alcanzar el comportamiento de corrosión de formulaciones de imprimación que contienen cromato. En ciertas realizaciones, algunas formulaciones de imprimación que incluyen una combinación particular de agentes de curado que es capaz de mantener un pH neutro adecuado de aproximadamente 6-8, tales como BAPP y/o tolueno-2,4-bis(N,N'-dimetilurea), alcanzan el comportamiento de corrosión de formulaciones de imprimación que contienen cromato. En otras realizaciones, algunas formulaciones de imprimación que incluyen una especie reactiva orgánica

y/o inorgánica funcionalizada como un portador son capaces de mantener un pH adecuado, y alcanzan el comportamiento de corrosión de formulaciones de imprimación que contienen cromato. Una formulación de imprimación puede incluir una resina epoxídica tal como ECN 1400 (disponible de Huntsman) o una combinación de resinas epoxídicas incluyendo una resina epoxídica de novolaca tal como Epirez 5003 (disponible de Huntsman), una resina epoxídica de bis A tal como XU 3903 (disponible de Resolution Performance products) y/o una resina epoxídica de bis A sólida tal como DER 669 (disponible de Dow); un agente de curado tal como BAPP y/o tolueno-2,4-bis(N,N'-dimetilurea); un organosilano que tiene un grupo hidrolizable tal como Z-6040 (un gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano de Dow Corning, Midland, Mich.); y un material inhibidor de la corrosión tal como un inhibidor de la corrosión liberable basado en especies reactivas orgánicas y/o inorgánicas funcionalizadas que contiene carboxibenzotriazol y metavanadato sódico.

En otras realizaciones, el tipo de inhibidor de la corrosión puede afectar a la capacidad de una formulación de imprimación para alcanzar el comportamiento de corrosión de formulaciones de imprimación que contienen cromato cuando se use sobre sustratos corrosivos, tales como Al-2024. En una realización, una formulación de imprimación que incluye un inhibidor de la corrosión adherido a una especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada que comprende un compuesto de mercaptobenzoimidazol tal como mercaptobenzoimidazol tendrá un comportamiento de corrosión comparable a formulaciones de imprimación inhibidoras de la corrosión que contienen cromato. Una formulación de imprimación puede comprender una resina tal como ECN 1400 (disponible de Huntsman) o una combinación de resinas epoxídicas incluyendo una resina epoxídica de novolaca tal como Epirez 5003 (disponible de Huntsman), una resina epoxídica de bis A tal como XU 3903 (disponible de Resolution Performance products) y/o una resina epoxídica de bis A sólida tal como DER 669 (disponible de Dow); un agente de curado que cura a 149°C (300°F) o más tal como BAPP (disponible de BASF) y/o tolueno-2,4-bis(N,N'-dimetilurea); un organosilano que tiene un grupo hidrolizable tal como Z-6040 (un gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano de Dow Corning, Midland, Mich.); y un material inhibidor de la corrosión tal como inhibidor de la corrosión liberable basado en especies reactivas inorgánicas u orgánicas funcionalizadas que contiene carboxibenzotriazol.

También se contemplan versiones de compuestos orgánicos de baja volatilidad (baja VOC) de las formulaciones de imprimación descritas en la presente. Generalmente, las formulaciones de imprimación que tienen una baja VOC tienen 250 g o menos de VOC por litro de formulación de imprimación. En ciertas realizaciones, las formulaciones de imprimación según la presente invención contendrán 0 gramos de VOC por litro de formulación.

Estas realizaciones se describen en la presente con mayor detalle y se ilustran en los Ejemplos.

El término "cromato", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica e incluye inhibidores de la corrosión de cromato tales como cromato de estroncio, cromato de bario, cromato de cinc o cromato cálcico. Los inhibidores de la corrosión cromados liberan cromo hexavalente (Cr^{6+}), un carcinógeno humano, y se deben evitar.

El término "imprimación", según se usa en la presente tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica e incluye una composición que proporciona suficiente adherencia entre un sustrato metálico y un adhesivo estructural. También estabiliza la capa de óxido metálico sobre el sustrato metálico y protege de la corrosión provocada, por ejemplo, por ambientes calientes y/o húmedos y de niebla salina (según ASTM B117).

Ejemplos de sustratos metálicos que son adecuados para el uso con una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada descrita en la presente incluyen aleaciones de titanio, aleaciones de aluminio, tales como Al-2024, Al-6061, Al-7075, o aleaciones de aluminio-litio. Las formulaciones de imprimación inhibidoras de la corrosión de los ejemplos se prueban usando Al-2024, que es uno de los materiales más corrosivos. Así, si una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión es eficaz para prevenir la corrosión de Al-2024, también será eficaz para sustratos menos corrosivos.

El término "imprimaciones no cromadas", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica e incluye imprimaciones no cromadas basadas en agua, tales como BR[®]6700-1 o BR[®]6800 (disponibles de Cytec Engineered Materials, Tempe AZ). Convencionalmente, BR[®]6700-1 y BR[®]6800 incluyen inhibidores de la corrosión pasivos (no filtrables), que no obtienen comportamiento de corrosión que sea comparable con cromatos sobre, por ejemplo sustratos metálicos que tienen diversos pretratamientos superficiales. Las imprimaciones no cromadas comprenden generalmente al menos una resina termoestable, al menos un agente de curado y al menos un promotor de la adherencia. En algunas realizaciones, las imprimaciones no cromadas basadas en agua convencionales, BR[®]6700-1 y BR[®]6800, se han reformulado para excluir inhibidores de la corrosión pasivos (no filtrables) e incluyen inhibidores de la corrosión no cromados liberables que dan como resultado imprimaciones que se comportan comparablemente con imprimaciones basadas en agua y basadas en disolvente que contienen cromatos sobre diversos sustratos. Estas composiciones se pueden denominar "BR[®]6700-1 reformulado" o "BR[®]6800 reformulado".

El término "resina epoxídica", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica y es una resina termoestable que incluye las resinas epoxídicas divulgadas en las Patentes de EE. UU. N° 6.475.621 y 5.576.061, que se incorporan en la presente mediante referencia.

Realizaciones de resinas epoxídicas incluyen resinas epoxídicas sólidas convencionales que tienen funcionalidades, de al menos aproximadamente 1,8, o al menos aproximadamente 2 funcionalidades y que no contienen sustancialmente grupos iónicos o éster, según se describe en Epoxi Resins, Lee y Neville, McGraw-Hill, Capítulos 1 a 4. En algunos aspectos, las resinas epoxídicas son éteres glicidílicos sólidos opcionalmente extendidos en la cadena de fenoles, tales como resorcinol y los bisfenoles, p. ej., bisfenol A, bisfenol F, y similares. También son adecuados los derivados glicidílicos sólidos de aminas aromáticas y aminofenoles, tales como N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano. En otros aspectos, las resinas epoxídicas son resinas epoxídicas de novolaca sólidas y resinas de éter diglicidílico sólido de bisfenol A ("DGEBA"). En ciertas realizaciones, las resinas epoxídicas están en forma sólida, o producen una composición sólida cuando se mezclan con otras resinas epoxídicas. En otras realizaciones, las resinas epoxídicas tienen un peso equivalente de epoxi (EEW) de aproximadamente 145-5000, prefiriéndose un peso equivalente de aproximadamente 300-750, y siendo lo más preferido un peso equivalente de 325. Ejemplos incluyen una resina epoxídica de novolaca (tal como EpiRez 5003 (disponible de Huntsman)) y una resina epoxídica de bis A (tal como XU-3903), o una resina epoxídica de bis A sólida (tal como DER 669) (disponible de Dow).

Más particularmente, ejemplos de resinas epoxídicas comerciales adecuadas son Epi-Rez[®] SU-8 (disponible de Shell Chemical Co.), una resina epoxídica polimérica con una funcionalidad media de aproximadamente 8, punto de fusión (de Durran) de 82°C, y un peso equivalente de epoxi (EEW) de 215 disponible de Shell Chemical Co.; DER 669 (disponible de Dow), una resina epoxídica sólida de alto peso molecular que tiene un punto de reblandecimiento de Durran de 135°C a 155°C y un peso equivalente de epoxi de 3500-5500 disponible de the Dow Chemical Company; Epi-Rez[®], 522-C, una resina epoxídica de DGEBA sólida que tiene un peso equivalente de epoxi de 550-650 y un punto de fusión de Durran de 75°C a 85°C, disponible de Shell Chemical Co.; y resinas epoxídicas sólidas de novolaca ECN 1273, 1280 y 1299 que tienen funcionalidades epoxi de 3,8 a 5,4, pesos equivalentes de epoxi de 225 a 235 y puntos de fusión de 73°C a 99°C, disponibles de Ciba-Geigy. Estas resinas se suministran generalmente en forma sólida y trituradas hasta un tamaño de partícula particular, o se suministran como una dispersión acuosa. Por ejemplo, ECN-1299 está disponible como una dispersión acuosa de Ciba-Geigy como ECN-1440, y Epi-Rez[®] 522C está disponible de Shell Chemical Co. como dispersión epoxídica 35201. Las resinas epoxídicas están presentes habitualmente en una cantidad de aproximadamente 20-60% en peso total de la formulación de imprimación de la formulación de imprimación inhibidora de la corrosión.

Resinas de comonomero epoxídico adecuadas se divulgan en el tratado Handbook of Epoxi Resins, McGraw-Hill, Inc., 1967. Ejemplos de estas resinas son los éteres bisglicidílicos de los bisfenoles, particularmente bisfenol A, bisfenol F y bisfenol S. También son adecuadas las diversas resinas de tipo novolaca fenólicas y cresólicas, así como las diversas glicidoxiaminas y aminofenoles, particularmente N,N,N',N'-tetraquis(glicidil)-4,4'-diaminodifenilmetano y N,N,O-tris(glicidil)-4-aminofenol. También son adecuadas resinas epoxídicas basadas en los éteres glicidílicos de los diversos dihidroxi-naftalenos y dicitlopentadienos fenolados.

La resina fenólica puede comprender resina fenólica de tipo novolaca (la llamada resina fenólica de tipo novolaca aleatoria) en la que la relación de unión o-metileno a p-metileno es menor de 1,0 y/o una resina fenólica tipo resol (tipo metilol o tipo éter de dimetileno). También se pueden usar mezclas de la resina fenólica de tipo novolaca ordinaria y/o la resina fenólica tipo resol.

Las resinas fenoxídicas son adecuadas para el uso como modificadores y endurecedores en la formulación de imprimación. Estas son del tipo basado en agua, y se pueden preparar según los procedimientos generales descritos en las Pat. de EE. UU. N° 4.355.122 y 4.638.038, cuyas divulgaciones se incorporan en la presente mediante referencia.

Polímeros de poliéter hidrosolubles adecuados para el uso como modificadores en la presente incluyen al menos uno de un polímero de poli(óxido de etileno) o poli(vinil-metil-éter). Los polímeros de poli(óxido de etileno) son muy conocidos y están disponibles comercialmente. Se preparan mediante métodos muy conocidos en la técnica y como los encontrados, por ejemplo, en la Pat. EE. UU. N° 3.417.064.

Las resinas epoxídicas emulsionadas se pueden usar como correaccionantes o modificadores en la presente invención. Estas emulsiones se pueden añadir a las composiciones de la presente invención en niveles de 1% a 10%. Resinas epoxídicas emulsionadas adecuadas están disponible comercialmente de Shell Chemical Co., Ciba-Geigy y Vianova. Algunos ejemplos incluyen ER 3510-W-60 y ER 3515-W-60 de Shell Chemical Co. o PY 323 de Ciba-Geigy.

En algunas realizaciones, la fase dispersada de la resina epoxídica comprende de 40 a aproximadamente 10 por ciento en peso y la fase continua acuosa comprende de 60 a aproximadamente 90 por ciento en peso, de las imprimaciones. La fase dispersada de la resina epoxídica puede comprender una dispersión de más de una resina epoxídica como una mezcla de partículas diferentes, o puede consistir en un solo tipo de partícula que contiene más de una resina epoxídica. Así, una resina epoxídica flexibilizadora tal como las resinas epoxídicas de bisfenol A o bisfenol F de peso molecular superior se puede combinar con una resina epoxídica muy resistente a la temperatura

tal como TGMDA y la mezcla se puede enfriar, triturar o dispersar de otro modo en partículas sólidas del tamaño requerido. Estas mismas resinas epoxídicas ventajosamente se podrían dispersar separadamente sin combinación.

5 También son adecuadas mezclas de resinas epoxídicas. En una realización, una mezcla comprende una resina epoxídica sólida que tiene una funcionalidad de aproximadamente 5,5 o menos y una resina epoxídica sólida que tiene una funcionalidad de aproximadamente 6 o más. Es adecuado el uso de resinas epoxídicas de funcionalidad superior, es decir, resinas epoxídicas que tienen una funcionalidad de cinco o más, en cantidades menores, por ejemplo menos de 40 por ciento en peso basado en la suma de los pesos de todas las resinas epoxídicas de la composición. Se ha encontrado inesperadamente que el uso de estas resinas epoxídicas de funcionalidad superior en estas cantidades menores incrementa la resistencia a disolventes de la imprimación curada sin disminuir sustancialmente las propiedades adhesivas. Una resina epoxídica de alta funcionalidad preferida es Epi-Rez[®]SU-8, una resina epoxídica sólida polimérica que tiene una funcionalidad media de ocho. Una realización particular incluye una mezcla de:

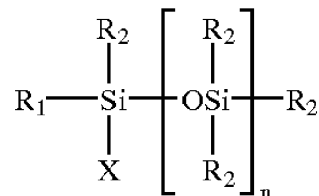
15 1) de 30 a 70 por ciento en peso de una resina epoxídica sólida que tiene una funcionalidad de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 4 y un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 400 a aproximadamente 800;

2) de 5 a 20 por ciento en peso de una resina epoxídica sólida que tiene una funcionalidad de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 4 y un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 2000 a aproximadamente 8000; y

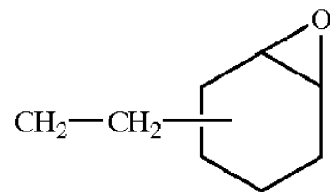
20 3) de 10 a 40 por ciento en peso de una resina epoxídica sólida que tiene una funcionalidad de aproximadamente 5 o más y que tiene un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 100 a aproximadamente 400, totalizando los porcentajes en peso 100 por cien basado en el peso total de la mezcla de resinas epoxídicas.

El término "organosilano que tiene un grupo hidrolizable", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica y puede comprender los organosilanos que tienen un grupo hidrolizable divulgados en la Patente de EE. UU. N° 6.475.621, que se incorpora en la presente mediante referencia.

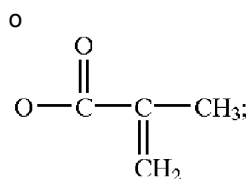
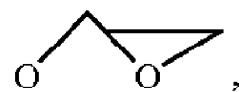
25 En una realización, el compuesto de organosilano usado en la formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada tiene grupos funcionales silano que pueden reaccionar o unirse al material que se va a unir a una superficie metálica. En ciertas realizaciones, los organosilanos tienen la siguiente fórmula:



30 en la que n es mayor de o igual a 0; en la que cada X es OH, OCH₃ y OCH₂H₅; en la que R₁ es CH=CH₂,



35 o CH₂-CH₂-CH₂-Y, en donde Y es NH₂, SH, OH, NCO, NH-CO-NH₂, NH-(CH₂)₃NH₂, NH-Arilo,



40 y en la que cada R₂ es alquilo, alcoxi, arilo sustituido o R₁.

Ejemplos de compuestos de organosilano comerciales adecuados disponibles de OSi Specialties Inc., Danbury, Conn. incluyen, pero no se limitan a, A-186, a beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano; A-187, un gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano; A-189, un gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano; A-1100, un gamma-aminopropiltrióxido de silano; A-1106, una solución de aminoalquilsilicona; A-1170, una bis-(gamma-trimetoxisililpropil)amina; Y-9669, un N-fenil-gamma-aminopropil-trimetoxisilano; Y-11777, una solución de aminoalquilsilicona/agua; y Y-11870, una solución de silano con funcionalidad epoxi. Otros organosilanos disponibles comercialmente adecuados incluyen, pero no se limitan a, Z-6040, un gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano de Dow Corning, Midland, Mich. y HS2759, un silano con funcionalidad epoxi acuoso; HS2775, una solución acuosa de aminosilano; y HS2781 una solución acuosa de silano oligomérico con grupos amino y vinilo, todos vendidos por Huls America Inc., Somerset, N.J. Otro ejemplo es el 3-glicidoxipropilmetoxisilano, que se vende bajo la marca comercial Z-6040.

Generalmente, los organosilanos están presentes en la formulación de imprimación inhibidora de la corrosión de la presente invención en cantidades que varían de aproximadamente 0,01 a 75 partes por cien partes de la resina epoxídica, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 30 partes por cien partes de la resina epoxídica, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 10 partes por cien partes de la resina epoxídica y lo más preferiblemente de aproximadamente 1 a 7 partes por cien partes de la resina epoxídica.

En algunas realizaciones, los organosilanos líquidos se añaden directamente a la composición acuosa de imprimación. A continuación, los organosilanos se dispersan en agua usando métodos convencionales. Por ejemplo, un método para dispersar los organosilanos en agua comprende sumergir los organosilanos en una solución acuosa de resina termoestable bajo agitación vigorosa. Los organosilanos también se pueden disolver o suspender inicialmente en un disolvente que sea miscible con agua. En el último caso, la solución de organosilano simplemente se añade al agua, sin agitación o mezclas excesivas. La solución acuosa de organosilano se mezcla a continuación con una composición acuosa termoestable.

El término "agente de curado epoxídico", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica e incluye agentes de curado sustancialmente insoluble en agua que son sólidos a temperatura ambiente. Ejemplos de estos agentes de curado son agentes de curado de amina aromática tales como 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2-bis(4-[4-aminofenoxi]fenil)propano y 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilsulfona. Agentes de curado adicionales son óxido de 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilo, óxido de 3,3- y 4,4'-diaminodifenilo, sulfuro de 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilo y 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilcetona. En algunas realizaciones, el agente de curado es 4,4'-[1,4-fenilen(1-metiletiliden)]-bis(bencenamina). También son adecuados oligómeros de poliarileno terminados en amino e hidroxilo en los que los grupos fenilo repetitivos están separados por grupos éter, sulfuro, carbonilo, sulfona, carbonato o similares. Ejemplos de estos agentes de curado son las poliarilensulfonas, poliarilenersulfonas, polietercetonas, polieteretercetonas terminadas en amino e hidroxilo, y variantes similares.

También son adecuados los oligómeros de poliarileno terminados en amino e hidroxilo en los que los grupos fenilo repetitivos están separados por grupos éter, sulfuro, carbonilo, sulfona, carbonato o similares. Ejemplos de estos agentes de curado son las poliarilensulfonas, poliarilenersulfonas, polietercetonas, polieteretercetonas terminadas en amino e hidroxilo, y variantes similares. Los agentes de curado están presentes habitualmente en cantidades de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 partes por cien de dicha resina termoestable.

Otras realizaciones de los "agentes de curado epoxídicos" incluyen una aminotriacina sustituida tal como 2-β-(2'-metilimidazolil-1 '1-etil-4,5-diamino-s-triacina, que es vendida bajo la marca comercial CUREZOL 2-Mz-Azine®; una poliamina modificada vendida bajo la marca comercial Ancamine 2014®; dicianadida (DICY), o un agente de curado insoluble en agua tal como un agente de curado basado en bis-urea (tal como Omicure 24) o tolueno-2,4-bis(N,N'-dimetilurea) (tal como Omicure U-24 de CVC chemicals); aductos de amina-epoxi y/o una amina aromática tal como bis(3-aminopropil)-piperacina (BAPP) (disponible de BASF).

Otros agentes de curado de diamina sólidos adecuados para el uso con la formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada de la presente invención incluyen 2,4-toluenodiamina, 1,4-fenilenodiamina, 2,2-bis(4-aminofenil)hexafluoropropano, 2,2-bis(3-amino-4-hidroxifenil)hexafluoropropano, óxido de 3,4'-diaminodifenilo, 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, o-toluidinosulfona y 4,4'-diaminobenzanilida. Se prefieren particularmente 9,10-bis(4-aminofenil)antraceno, 2,2-bis(4-[3-aminofenoxi]fenil)sulfona, 2,2-bis(4-[4-aminofenoxi]fenil)sulfona, 1,4-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, bis(4-[4-aminofenoxi]fenil)éter y 2,2-bis([4-(4-amino-2-trifluorofenoxi)]fenil)hexafluoropropano. También se incluye XU 95101, un agente de curado disponible comercialmente de Ciba-Geigy. Una realización de un agente de curado es 4,4'-[1,4-fenilen(1-metiletiliden)]-bis(bencenamina).

En algunas realizaciones, se utilizan agentes de curado de amina sólidos que tienen puntos de fusión por debajo de 240°C, o por debajo de 175°C. En otras realizaciones, se utilizan los agentes de curado de amina sólidos que tienen puntos de fusión por debajo de 149°C (300°F), o por debajo 104°C (220°F). Cuando se usan agentes de curado por debajo de 149°C (300°F), se requieren al menos dos inhibidores de la corrosión en las formulaciones de imprimación descritas en la presente. En otras realizaciones, se usan agentes de curado que tienen una temperatura de curado de 149°C (300°F) o mayor, por ejemplo, de 149-204°C (300-400°F), 163-191°C (325-375°F) o, por ejemplo,

aproximadamente 177°C (350°F), tal como BAPP (disponible de BASF). Cuando se usan agentes de curado que tienen una temperatura de curado de 149°C (300°F) o más, solo se requiere un inhibidor de la corrosión en las formulaciones de imprimación descritas en la presente, aunque se puede usar más de un inhibidor de la corrosión.

5 Los agentes de curado se pueden usar en cantidades de aproximadamente 1-10%, tales como aproximadamente 2-5% del peso total de la formulación de imprimación.

10 BR®6700 comprende Epirez 5003, XU-3903, DER 669 (disponible de Dow), amina 2MZ, Ancamine 2014, DICY y 3-glicidoxipropilmetoxisilano. Según se usa en la presente, tal como en los Ejemplos, BR®6700 se refiere en la mayoría de los casos a una versión reformulada del producto comercial en la que los inhibidores de la corrosión pasivos típicos encontrados en la formulación se reemplazan por los inhibidores de la corrosión descritos en la presente.

15 BR®6700-1 comprende Epirez 5003, XU-3903, DER 669 (disponible de Dow), BAPP, tolueno-2,4-bis(N,N'-dimetilurea, Mergal K10N (un conservante) y 3-glicidoxipropilmetoxisilano (Z-6040) (disponible de Dow Corning, Midland, Mich.). Según se usa en la presente, tal como en los Ejemplos, BR®6700-1 se refiere en la mayoría de los casos a una versión reformulada del producto comercial en la que los inhibidores de la corrosión pasivos típicos encontrados en la formulación se reemplazan por los inhibidores de la corrosión descritos en la presente.

20 BR®6800 comprende ECN 1400 (disponible de Huntsman), BAPP, Mergal K10N, y 3-glicidoxipropilmetoxisilano (Z-6040). Según se usa en la presente, tal como en los Ejemplos, BR®6800 se refiere en la mayoría de los casos a una versión reformulada del producto comercial en la que los inhibidores de la corrosión pasivos típicos encontrados en la formulación se reemplazan por los inhibidores de la corrosión descritos en la presente.

25 El término "inhibidor de la corrosión pasivo", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica. Los inhibidores de la corrosión pasivos no se filtran como los cromatos y proporcionan protección mediante métodos sacrificiales. Algunos inhibidores de la corrosión pasivos incluyen fosfosilicatos de cinc, fosfosilicato de estroncio y cinc, fosfosilicato de estroncio, fosfato de molibdeno y cinc, fosfato de cinc, borosilicato cálcico y fosfato de estroncio. En algunas realizaciones, la formulación de imprimación no incluye inhibidores de la corrosión pasivos.

30 El término "inhibidor de la corrosión activo", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica. Los inhibidores de la corrosión activos son los que se liberan en respuesta a un caso de corrosión, p. ej., con un cambio de pH. Una vez liberados, los inhibidores de la corrosión activos se filtran a la zona de corrosión y previenen la corrosión del sustrato.

35 El término "inhibidor de la corrosión orgánico", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones, los inhibidores de la corrosión orgánicos contienen grupos funcionales que se usan para formar uniones adherentes fuertes sobre un sustrato metálico pero no interactúan con la imprimación sin cromato. En otras realizaciones, el inhibidor de la corrosión sólo se libera sustancialmente en caso de corrosión. En otras realizaciones más, el inhibidor de la corrosión orgánico desplaza al agua de una superficie metálica formando de ese modo una película adherente. En algunas realizaciones, el inhibidor de la corrosión orgánico es soluble a lo largo de un amplio intervalo de pH y es capaz de filtrarse a la zona de corrosión. En otras realizaciones, los inhibidores de la corrosión están anclados químicamente a la superficie de una partícula que tiene una superficie de oxihidróxido de aluminio a través de un enlace carboxilato.

45 Los inhibidores de la corrosión orgánicos son generalmente moléculas de peso molecular bajo a moderado que principalmente previene la corrosión al reaccionar con la superficie del metal, su óxido o sus productos de corrosión para formar una película delgada. (Kuznetsov, Y. I., J. G. N. Thomas y A. D. Mercer, "Organic Inhibitors of Corrosion of Metals", Plenum Pub Corp. 1996.) Los inhibidores de la corrosión orgánicos altamente eficaces generalmente interactúan con el metal a través de adsorción química. La adsorción química implica la formación de un enlace coordinado entre las superficies metálicas y el inhibidor de la corrosión orgánico. La naturaleza del metal y la estructura del compuesto orgánico tienen un efecto decisivo sobre la resistencia del enlace y por lo tanto la eficacia del inhibidor de la corrosión orgánico. Los inhibidores de la corrosión orgánicos tienen generalmente átomos donantes tales como S, O y N que pueden donar electrones al metal, formando de ese modo el enlace coordinado. Siendo iguales todas las otras cosas, una densidad electrónica superior y polarizabilidades mayores conducen habitualmente a una mejor protección frente a la corrosión, según se sabe en la técnica. Debido a que la formación de la película es un proceso de adsorción química, la temperatura y la concentración de los inhibidores también son factores importantes para determinar la eficacia de los inhibidores de la corrosión orgánicos. Los inhibidores de la corrosión se pueden añadir directamente al revestimiento orgánico protector, y usar varios inhibidores de la corrosión diferentes puede producir un efecto sinérgico.

60 Ejemplos de inhibidores de la corrosión orgánicos útiles en las composiciones y los métodos descritos en la presente incluyen, pero no se limitan a, aminometilbenzotiazol, 4-carboxifenilmaleimida tiolada, 4- y/o 5-carboxibenzotiazol (CBT) y mercaptobenzimidazol (MBI).

65

El término "inhibidor de la corrosión inorgánico", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica e incluye compuestos inorgánicos similares a cromato (p. ej., molibdatos, vanadatos y manganatos) como los descritos en Cohen, S. M. "Replacements for Chromium Pretreatments on Aluminum," *Corrosion*, 51(1), 71-78, 1995. Un inhibidor de la corrosión inorgánico puede contener uno o más iones metálicos seleccionados del grupo que consiste en NaVO_3 , VO_4 , V_2O_7 , fosfato, fosfonato, molibdato, cerio y borato. Ejemplos de inhibidores de la corrosión inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, un anión metavanadato, tal como metavanadato sódico, una combinación de un molibdato y metavanadato, o cualesquiera combinaciones de molibdato, metavanadato, fosfato, fosfonato, cerio o borato.

El término "inhibidor de la corrosión organometálico", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica e incluye organofosfatos tales como fosfato de trifenilo o fosfato trifenilo; organotioles tales como triazoltiol; organonitratos tales como nitrato de metilo; un compuesto heterocíclico azufrado tal como 4-metil-2-imidazolidinotona; sulfuros tales como sulfuro de propargilo; o complejos de metal-organofósforo. Los inhibidores de la corrosión organometálicos u otros inhibidores de la corrosión se pueden usar en formulaciones de imprimación además de los inhibidores de la corrosión descritos en la presente.

Según se usa en la presente, un "anclaje" es un enlace químico con la superficie de una especie orgánica y/o inorgánica funcionalizada. Según se usa en la presente, los términos "partícula" o "una especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada" incluyen partículas orgánicas y/o inorgánicas a las que los inhibidores de la corrosión orgánicos y/o inorgánicos se pueden ligar y se pueden liberar en un episodio de corrosión, p. ej., un cambio en el pH. En una realización, la especie reactiva orgánica y/o inorgánica de anclaje incluye una partícula que tiene una especie de oxihidróxido de aluminio. El "oxihidróxido de aluminio", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica e incluye el oxihidróxido de aluminio descrito en la Pat. EE. UU. N° 6.933.046, que se incorpora mediante referencia en su totalidad. Por ejemplo, el oxihidróxido de aluminio incluye cualquier material que tenga una superficie que esté o pueda ser procesada para formar una superficie o capa de boehmita, incluyendo específicamente aluminio metálico, nitruro de aluminio, oxinitruro de aluminio (AlON), $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, alúminas de transición de fórmula general Al_2O_3 , boehmita ($\gamma\text{AlO}(\text{OH})$), pseudoboehmita ($\gamma\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde $0 < x < 1$), diásporo ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) y los hidróxidos de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) de bayerita y gibbsita.

En una realización, el oxihidróxido de aluminio puede incluir los de fórmula general $\gamma\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Cuando $x=0$ el material se denomina boehmita; cuando $x>0$ los materiales incorporan agua en su estructura cristalina y se conocen como pseudoboehmita. La boehmita y la pseudoboehmita también se describen como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ donde, cuando $z=1$, el material es boehmita y cuando $1 < z < 2$ el material es pseudoboehmita. Los materiales anteriores se diferencian de los hidróxidos de aluminio (p. ej., $\text{Al}(\text{OH})_3$, bayerita y gibbsita) y el diásporo ($\alpha\text{-AlOOH}$) por sus composiciones y estructuras cristalinas. Habitualmente, la boehmita está bien cristalizada con una estructura según el patrón de difracción de rayos X dado en el archivo de difracción del polvo de JCPDS-ICDD 21-1307, mientras que la pseudoboehmita no está tan bien cristalizada y generalmente presenta un patrón de XRD con picos ensanchados con intensidades inferiores. En ciertas realizaciones, la partícula orgánica y/o inorgánica funcionalizada es una arcilla elegida de boehmita, pseudoboehmita, laponita, montmorrillonita, y combinaciones de las mismas.

"Superficie" no indica necesariamente que esté presente una capa uniforme de material. Por ejemplo, puede haber porciones sin material, o la superficie puede ser irregularmente gruesa. Cuando un inhibidor de la corrosión está "anclado", "inertado", "ligado" o "anclado químicamente" mediante un enlace químico sobre una especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada, puede haber uno o más grupos intermedios entre el inhibidor de la corrosión y el enlace químico, o el inhibidor de la corrosión puede estar químicamente inertado directamente (es decir, un enlace) al grupo funcional anclado. Los grupos intermedios pueden ser bifuncionales, es decir, contienen un grupo reactivo diferente en cada extremo, o pueden ser difuncionales, es decir, contienen el mismo grupo reactivo en cada extremo. Un "inhibidor de la corrosión", según se usa en la presente, se refiere a un compuesto que tiene una estructura que incluye al menos una porción de mismo que reduce al menos un efecto de la corrosión.

En una realización, un inhibidor de la corrosión puede estar químicamente anclado directamente a la especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada a través de un grupo funcional. En una realización, el inhibidor de la corrosión contiene al menos un grupo ácido que se usa para anclar químicamente el inhibidor de la corrosión a la superficie de la especie funcionalizada/la partícula. Grupos ácidos ejemplares incluyen grupos ácido acrílico, grupos ácido fumárico, grupos ácido carboxílico, grupos ácido oxálico o grupos ácido carboxílico. En algunas realizaciones, todos los grupos ácidos son grupos ácido carboxílico. El grupo ácido, tal como el grupo ácido carboxílico, puede ser el grupo funcional principal del inhibidor de la corrosión que se absorbe químicamente a la superficie metálica para detener la corrosión, o la molécula o el grupo ácido, tal como el grupo ácido carboxílico, anclados, también pueden contener grupos funcionales adicionales que inhiben la corrosión.

En otra realización, el inhibidor de la corrosión puede estar químicamente inertado a la especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada a través de reacciones que injertan el inhibidor de la corrosión a carboxilatos que previamente se han anclado químicamente a la superficie de la especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada. En otra realización más, los inhibidores de la corrosión se pueden injertar químicamente a la especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada mediante una serie de reacciones. La serie de reacciones puede

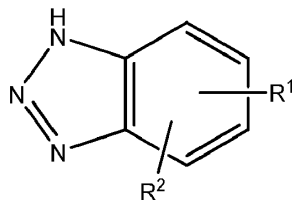
comprender reacciones secuenciales separadas con recuperación de productos intermedios, o una serie de reacciones en un solo recipiente en el que solamente se recupera el producto final.

5 El propósito de los métodos de anclaje superficial químico descritos es permitir el anclaje de diferentes inhibidores de la corrosión a la superficie de diversas especies reactivas orgánicas y/o inorgánicas funcionalizadas o anclar tanto inhibidores de la corrosión y como no inhibidores de la corrosión tales como agentes compatibilizadores a las superficie de las especies. Típicamente, hay un inhibidor de la corrosión por especie reactiva orgánica o inorgánica, aunque se pueden usar diferentes inhibidores de la corrosión y especies reactivas en las formulaciones de imprimación descritas en la presente. Las especies reactivas orgánicas y/o inorgánicas funcionalizadas modificadas
10 superficialmente resultantes se incorporan a continuación en un revestimiento protector aplicado a un sustrato tal como una superficie metálica. Los inhibidores de la corrosión anclados se liberan de la especie reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada mediante las condiciones fuertemente básicas que se encuentran después del inicio de la corrosión de metales tales como aluminio y hierro.

15 Concentraciones útiles de las especies/partículas orgánicas y/o inorgánicas funcionalizadas incluyen un intervalo que está entre 0,5 y 0,05 inhibidores de la corrosión por número de grupos reactivos superficiales en una especie funcionalizada orgánica y/o inorgánica. El intervalo de composición útil para los inhibidores de la corrosión anclados químicamente es de 2:1 (grupo funcional:inhibidor de la corrosión) a 100:1 (grupo funcional:inhibidor de la corrosión).

20 En ciertas realizaciones, el inhibidor de la corrosión orgánico y/o inorgánico puede estar soportado sobre una nanopartícula o una nanoestructura. El término "nanopartícula", según se usa en la presente tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica e incluye una partícula de aproximadamente 100 nanómetros (nm) de diámetro o menos. El término "nanoestructura", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica e incluye un andamiaje o una jaula que tiene
25 poro para aceptar inhibidores de la corrosión. La liberación de inhibidores de la corrosión se puede controlar al cambiar el tamaño de poro o la hidrofobia de la estructura de jaula. En una realización, las nanopartículas tienen diversas distribuciones de tamaño de partícula como es conocido en la técnica. En ciertas realizaciones, las nanopartículas o nanoestructuras se forman al hacer reaccionar las nanopartículas o nanoestructuras de partícula reactiva orgánica y/o inorgánica funcionalizada con un inhibidor de la corrosión orgánico y/o inorgánico usando un grupo ácido tal como ácido acrílico, ácido fumárico, ácido oxálico, o lisina. La liberación de inhibidores de la corrosión de la nanopartícula o nanoestructura se puede controlar al cambiar el pH. En algunas realizaciones, las nanopartículas son capaces de mantener un pH de aproximadamente 7.

35 En algunos aspectos, el inhibidor de la corrosión es un compuesto basado en benzotriazol tal como



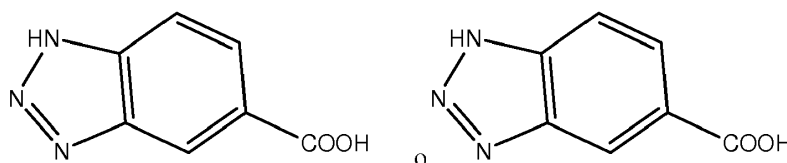
en el que R^1 es H, C_nH_{2n+1} , COOH o OH

en el que R^2 es H o C_nH_{2n+1} ; y

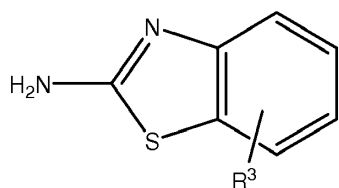
en el que n es un número entero tal como 1-10.

40 Ejemplos de C_nH_{2n+1} incluyen, pero no se limitan a, CH_3 , C_2H_5 o C_3H_7 y similares.

En una realización, el compuesto de benzotriazol es un carboxibenzotriazol que tiene la siguiente fórmula:



45 Otro ejemplo de un inhibidor de la corrosión es un compuesto basado en aminobenzotriazol de fórmula

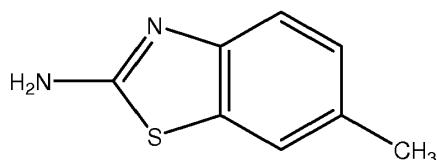


en la que R^3 es H, C_nH_{2n+1} o OC_nH_{2n+1} ; y

en la que n es un número entero tal como 1-10.

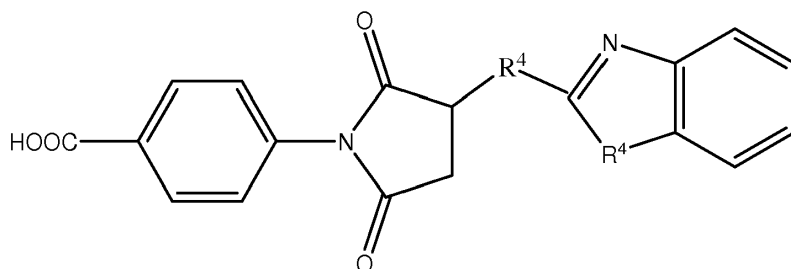
5 Ejemplos de C_nH_{2n+1} incluyen, pero no se limitan a, CH_3 , C_2H_5 o C_3H_7 y similares. Ejemplos de OC_nH_{2n+1} incluyen, pero no se limitan a, OCH_3 , OC_2H_5 o OC_3H_7 y similares.

En una realización, el compuesto basado en aminobenzotiazol compuesto es un 2-amino-6-metilbenzotiazol que tiene la siguiente fórmula:



10

Otro ejemplo de un inhibidor de la corrosión es un compuesto basado en fenilmaleimida tal como



15

en la que R^4 es independientemente S, NH u O. En una realización, cada R^4 es S, y por lo tanto se puede denominar una fenilmaleimida tiolada.

20 El término "comportamiento de corrosión", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica y mide el grado de metal corroído después de una exposición ambiental, por ejemplo, usando un software de formación de imágenes. ASTM B117 es una especificación para la exposición a niebla salina, esto es, las condiciones bajo las cuales se debe exponer la probeta para medir el comportamiento de corrosión. Las probetas expuestas bajo niebla salina según ASTM B117 se pueden usar para medir la corrosión mediante observación o al usar un software de perfilado de imágenes que cuantificará la superficie que tiene corrosión basándose en una fotografía de la muestra. Por ejemplo, el comportamiento de corrosión se puede medir como un porcentaje de corrosión después de 42 días de exposición a niebla salina. Un comportamiento de corrosión que es comparable al cromato significa que alrededor de al menos 90%, tal como al menos 95% o 97%, de la no se corroe después de la exposición. Así, un comportamiento de corrosión que es comparable al cromato puede significar aproximadamente menos de 10% de corrosión, y, en otras realizaciones, 5%, 4%, 3%, 2% o menos de

25

30 corrosión, tal como 1% - 2%. Las probetas se pueden elaborar usando ASTM D1002, una especificación para elaborar las muestras para realizar la prueba de comportamiento de corrosión. ASTM D1002 mide el comportamiento de corrosión y específicamente es una prueba de junta por cizalladura con solapamiento y mide la resistencia a la cizalladura de la junta adhesiva.

35 En otras realizaciones, los inhibidores de la corrosión orgánicos tienen uno o más de los siguientes atributos para la protección frente a la corrosión en una imprimación basada en agua para uniones estructurales:

- (a) la especie orgánica no interfiere con la formulación de imprimación;
- (b) el inhibidor de la corrosión sólo se libera en caso de corrosión;

(c) el inhibidor de la corrosión desplaza agua de una superficie metálica y forma una película adherente; y

(d) el inhibidor de la corrosión mantiene la solubilidad a lo largo de un amplio intervalo de pH y así se puede filtrar a la zona de corrosión.

5 La Patente de EE. UU. Número 6.933.046, que se incorpora en la presente mediante referencia, se refiere a inhibidores de la corrosión no cromados liberables. Sin embargo, no todos los inhibidores de la corrosión, tales como BR[®]6700-1 y BR[®]6800 reformulados, son adecuados para formulaciones de imprimación no cromadas (NC) basadas en agua. En algunas realizaciones, un inhibidor de la corrosión NC para imprimaciones basadas en agua se usa en la industria aeroespacial para aplicaciones de unión estructural. Ejemplos de aplicaciones de unión estructural son conocidos por los expertos normales en la técnica.

10 En algunas realizaciones, la formulación de imprimación tiene un pH neutro tal como 6-8 o 7-8. En otras realizaciones, en las que la formulación de imprimación inhibidora de la corrosión se usa con superficies tratadas con sol-gel, se puede usar un agente de curado adecuado que sea capaz de mantener la formulación de imprimación inhibidora de la corrosión a un pH neutro, tal como 6-8 o 7-8. Sin querer limitarse por una teoría, se cree que un pH alto polimeriza los organosilanos y también destruye la superficie tratada con sol-gel que contiene un organosilano. En otras realizaciones, tales como aquellas en las que la formulación de imprimación inhibidora de la corrosión se usa con superficies tratadas con anodización con ácido fosfórico (PAA) y anodización con ácido fosfórico (PSA), el pH puede ser neutro, tal como un pH de 6-8 o 7-8 o superior tal como un pH de 8-9. Aunque algunas formulaciones pueden trabajar a un pH ácido, un pH neutro proporciona una formulación de imprimación más adecuada universalmente.

15 El término "tratamiento superficial con sol-gel", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica e incluye la tecnología descrita en la Patente de EE. UU. Número 5.869.141. Sol-gel comprende un compuesto de organocirconio tal como tetra-n-propoxi-circonio-propoxi, un organosilano tal como 3-glicidoxipropilmetoxisilano, y puede comprender componentes adicionales tales como ácido acético y agua. Los tratamientos superficiales de sol-gel forman una interfase metal-imprimación. Superficies que reciben un tratamiento de sol-gel incluyen aleaciones de titanio, aleaciones de aluminio, tales como Al-2024, Al-6061, Al-7075, o aleaciones de aluminio-litio. Sol-gel se basa en un mecanismo de adherencia por unión química.

20 El tratamiento superficial también puede incluir anodización ácida de cromato (CAA), PAA o PSA, que son conocidas en la técnica y se basan en un mecanismo de adherencia por entrelazamiento mecánico. Superficies que reciben tratamiento por PAA o PSA incluyen aleaciones de aluminio, tales como Al-2024, Al-6061, Al-7075, o aleaciones de aluminio-litio.

25 Algunas realizaciones dan como resultado un comportamiento de corrosión tanto en la prueba de la punta trazadora (exposición de diez (10) semanas) y como en la prueba de cizalladura con solapamiento simple después de 1000 h de exposición a niebla salina que es comparable a imprimaciones cromadas. En algunos aspectos, los inhibidores de la corrosión NC liberables formados con un portador de nanopartículas o nanoestructura ayudan a mantener un pH neutro en la imprimación, tal como un pH de 6-8 o 7-8, haciendo a la formulación de imprimación compatible con diversos tratamientos superficiales descritos anteriormente. En algunos aspectos, el comportamiento mecánico y la cinética de curado no se ve afectado por la especie orgánica presente en los inhibidores de la corrosión.

30 El término "VOC" o "compuesto orgánico volátil", según se usa en la presente, tiene su significado ordinario que es conocido por los expertos en la técnica e incluye un compuesto químico orgánico que tiene una presión de vapor suficientemente alta bajo condiciones normales para vaporizarse significativamente y entrar en la atmósfera.

35 Los términos "alrededor de", "aproximadamente" y "sustancialmente", según se usan en la presente, representan una cantidad cercana a la cantidad indicada que todavía realiza la función deseada o alcanza el resultado deseado. Por ejemplo, los términos "alrededor de", "aproximadamente" y "sustancialmente" se pueden referir a una cantidad que está dentro de menos de 10% de, dentro de menos de 5% de, dentro de menos de 1% de, dentro de menos de 0,1% de y dentro de menos de 0,01 % de la cantidad indicada.

40 El término "al menos una porción de", según se usa en la presente, representa una cantidad de un total que comprende una cantidad del total que puede incluir el total. Por ejemplo, el término "una porción de" se puede referir a una cantidad que es mayor de 0,01% de, mayor de 0,1% de, mayor de 1% de, mayor de 10% de, mayor de 20% de, mayor de 30% de, mayor de 40% de, mayor de 50% de, mayor de 60%, mayor de 70% de, mayor de 80% de, mayor de 90% de, mayor de 95% de, mayor de 99% de, y 100% del total.

55

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ayudar a un experto en la técnica a entender mejor las realizaciones de la presente invención. Estos ejemplos están destinados a propósitos ilustrativos y no se debe considerar que limiten el alcance de las realizaciones de la presente invención o las reivindicaciones adjuntas a la misma.

5 Los Ejemplos 1-3 ilustran una comparación de formulaciones de imprimación que contienen a) inhibidores de la corrosión descritos en la presente, b) inhibidores de la corrosión que contienen cromato, o c) otros inhibidores de la corrosión que no contienen cromato.

Ejemplo 1

10 Síntesis de inhibidores de la corrosión activos

En un hervidor de polimerización de cuatro bocas de 250 ml equipado con agitador mecánico, condensador, embudo de goteo y entrada y salidas para N₂, se ponen diisocianato de metilendifenilo (250 g) y disolvente DMF. A continuación, 2-amino-6-metilbenzotiazol (328 g) disuelto en DMF se añade gota a gota al hervidor a través del embudo de goteo durante un período de 10-15 min. El contenido de sólidos total de la mezcla de reacción se fija hasta 35% en peso. La agitación de la mezcla de reacción a temperatura ambiente se continúa hasta que el pico de NCO a 2270 cm⁻¹ desaparecía en el espectro FTIR de la muestra tomada del hervidor de reacción cada 30 min. El producto final se pone en un molde de Teflon y se calienta en un horno de vacío a 60°C hasta que la mayoría del disolvente se retira. La temperatura se eleva adicionalmente hasta 120°C y se mantiene durante 3 h para retirar cantidades vestigiales de disolvente.

20 Una mezcla que contiene 55 g de ECN 1400 (de Huntsmann), 25 g de BAPP (de BASF), 20 g de una especie orgánica funcionalizada que contiene 2-amino-6-metilbenzotiazol (según se prepara anteriormente), 0,1% en peso de Mergal K10N (de Troy Chemicals) y 1% de agente de acoplamiento de silano Z-6040 (de Dow) se mezcla uniformemente a temperatura ambiente en agua destilada.

25 Ejemplo comparativo 1A

Se usa la misma mezcla que se muestra en el Ejemplo 1, excepto que los 20 g de especie orgánica funcionalizada (según se menciona anteriormente) que contiene 2-amino-6-metilbenzotiazol se reemplazan por 20 g de inhibidor de la corrosión no cromado basado en fosfato de cinc Halox Zplex 111 (de Halox).

Ejemplo comparativo 1B

30 Se usa la misma mezcla que se muestra en el Ejemplo 1, excepto que los 20 g de especie orgánica funcionalizada que contiene 2-amino-6-metilbenzotiazol se reemplazan por 20 g de cromatos de estroncio.

35 La formulación de imprimación del Ejemplo 1 y los Ejemplos comparativos 1a y 1b se rocía sobre aleación Al-2024 mordentada con FPL. Las imprimaciones se curan a 177°C (350°F) durante 1 h y se unen con adhesivo FM 365. Las probetas de la prueba de cizalladura con solapamiento simple (ASTM D1002) se exponen en una cámara de niebla salina (por ASTM B117) durante 42 días.

40 Los resultados de prueba que muestran la mejora inesperada en el comportamiento de corrosión observada con el uso de la especie orgánica funcionalizada que contiene 2-amino-6-metilbenzotiazol se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	% de corrosión después de 42 días de exposición a niebla salina - ASTM B117	% de retención de resistencia a la cizalladura con solapamiento después de 42 días de exposición a niebla salina
Ejemplo 1	5% de corrosión en probeta de cizalladura con solapamiento simple.	95%
Ejemplo comparativo 1a	100% de corrosión en probeta de cizalladura con solapamiento simple.	5%
Ejemplo comparativo 1b	0% de corrosión en probeta de cizalladura con solapamiento simple.	98%

Como se observa en la Tabla 1, la imprimación no cromada basada en agua con especie orgánica funcionalizada que contiene 2-amino-6-metilbenzotiazol muestra un comportamiento de corrosión comparable a los cromatos.

Ejemplo 2

Síntesis de inhibidores de la corrosión activos

5 Los ésteres de carboxibenzotriazol se preparan como se describe en la Patente de EE. UU. N° 6.495.712. En lugar de fenol, se usa otro alcohol tal como bis-fenol A.

10 Se usa la misma mezcla que se muestra en el Ejemplo 1, excepto que los 20 g de especie orgánica funcionalizada que contiene 2-amino-6-metilbenzotiazol se reemplazan por 20 g de ésteres de carboxibenzotriazol.

Se realizan pruebas de comportamiento de corrosión similares como se describe anteriormente con respecto al Ejemplo 1.

Ejemplo 3

15 Se usa la misma mezcla que se muestra en el Ejemplo 1, excepto que los 20 g de especie orgánica funcionalizada que contiene 2-amino-6-metilbenzotiazol se reemplazan por 10 g de especie orgánica funcionalizada que contiene 2-amino-6-metilbenzotiazol y 10 g de ésteres de carboxibenzotriazol.

20 Se realizan pruebas de comportamiento de corrosión similares como se describe anteriormente con respecto al Ejemplo 1. El Ejemplo 3 muestra un comportamiento de corrosión comparable a los cromatos.

Un resumen de los resultados de los Ejemplos 1-3 y Ejemplo comparativos 2a-2b se encuentra en la Tabla 2 posteriormente.

Tabla 2.

<u>Formulación de imprimación</u>	<u>Comportamiento de corrosión de ls comparable con cromatos</u>	<u>Ejemplo N°</u>
	<u>SÍ</u>	<u>Ejemplo 1</u>
<u>Una mezcla que contiene 55 g de ECN 1400, 25 g de BAPP, 0,1% en peso de Mergal K10N y 1% en peso de agente de acoplamiento de silano Z-6040 en agua destilada.</u>	<u>SÍ</u>	<u>Ejemplo 2</u>
	<u>SÍ</u>	<u>Ejemplo 3</u>
<u>Los diferentes paquetes de inhibidores de la corrosión que se muestran en cada ejemplo se añaden a la formulación de imprimación.</u>		

25

Ejemplo 4

30 Una mezcla que contiene 23 g de Epirez 5003 (de Huntsmann), 43 g de XU 3903 (resina epoxídica de bis A de Resolution Performance products), 5 g de DER 669 (resina epoxídica de bis A sólida de Dow), 10 g de BAPP (de BASF), 4 g de tolueno-2,4-bis(N,N'-dimetilurea) (de CVC chemicals), una especie orgánica funcionalizada que contiene 15 g de ésteres de carboxibenzotriazol y 5 g de 2-amino-6-metilbenzotiazol, 0,1% en peso de Mergal K10N (de Troy Chemicals) y agente de acoplamiento de silano Z-6040 (de Dow) se mezcla uniformemente a temperatura ambiente en agua destilada.

35 Ejemplo comparativo 4A

Se usa la misma mezcla que se muestra en el Ejemplo 4 excepto que la especie orgánica funcionalizada que contiene 15 g de ésteres de carboxibenzotriazol y 5 g de 2-amino-6-metilbenzotiazol se reemplaza por 20 g de cromatos de estroncio.

40 La formulación de imprimación del Ejemplo 4 y el Ejemplo comparativo 4a se rocía sobre aleación Al-2024 mordentada con FPL. Los cebadores se curan a 121°C (250°F) durante 1 h. Los paneles se rayan y se exponen en una cámara de niebla salina como para ASTM B117.

Los resultados de prueba que muestran la mejora inesperada en el comportamiento de corrosión observada con el uso de la especie orgánica funcionalizada que contiene 15 g de ésteres de carboxibenzotriazol y 5 g de 2-amino-6-metilbenzotriazol se muestran en la Tabla 3.

- 5 Como se observa en la Figura 3, la imprimación no cromada basada en agua con especie orgánica funcionalizada que contiene 15 g de ésteres de carboxibenzotriazol y 5 g de 2-amino-6-metilbenzotriazol muestra un comportamiento de corrosión comparable a los cromatos.

Ejemplo 5

- 10 Síntesis de inhibidores de la corrosión activos

Las partículas de arcilla funcionalizadas con carboxibenzotriazol se preparan como se describe en el documento técnico "Bulky Diarylammonium Arenesulfonates as Selective Esterification Catalysts", K. Ishihara y cols., Journal of Americal chemical society, 2005, 127, pp 4168. Se usan partículas de arcilla con funcionalidad carboxibenzotriazol e hidroxilo en lugar de ácido 4-fenilbutírico y ciclododecanol.

- 15 Se usa la misma mezcla que se describe en el Ejemplo 4 excepto que la especie orgánica funcionalizada que contiene 15 g de ésteres de carboxibenzotriazol y 5 g de 2-amino-6-metilbenzotriazol se reemplaza por los 20 g de partículas de arcilla funcionalizadas con carboxibenzotriazol como inhibidor de la corrosión.

- 20 **Tabla 3**

<u>Formulación de imprimación</u>	<u>Comportamiento de corrosión de ls comparable a cromatos</u>	<u>Ejemplo N°</u>
	SÍ	<u>Ejemplo 4</u>
<u>Una mezcla que contiene 23 g de Epirez 5003, 43 g de XU 3903, 5 g de DER 669, 10 g de BAPP, 4 g de tolueno-2,4-bis(N,N'-dimetilurea, 0,1% en peso de Mergal K10N y agente de acoplamiento de silano Z-6040 en agua destilada.</u>	SÍ	<u>Ejemplo 5</u>
<u>Los diferentes paquetes de inhibidores de la corrosión que se muestran en cada ejemplo se añaden a la formulación de imprimación.</u>		

Ejemplo 6

- 25 Se usa la misma mezcla que se describe en el Ejemplo 4 excepto que se añaden 250 g/litro de combinación de disolventes orgánicos para elaborar una versión de baja VOC de la imprimación. La imprimación se cura a 121°C (250°F) durante 1 h y se une con adhesivo FM 365. Las probetas de la prueba de cizalladura con solapamiento simple (ASTM D1002) se exponen en una cámara de niebla de sal (por ASTM B117) durante 42 días. La versión de baja VOC de la nueva imprimación no cromada muestra un comportamiento de corrosión comparable a la imprimación cromada.

- 30 Ejemplo 7

- 35 Una mezcla que contiene 7 g de Epirez 5003 (de Huntsmann), 4 g de XU 3903 (de Resolution Performance products), 1 g de DER 669 (de Dow), 2 g de BAPP (de BASF), 1 g de tolueno-2,4-bis(N,N'-dimetilurea (de CVC chemicals), 15 g de nanopartículas de inhibidor de la corrosión liberable basado en oxihidróxido de aluminio que contienen 4-carboxifenilmaleimida tiolada y 2-amino 6-metilbenzotriazol (de TDA Research Inc.), 0,1% en peso de Mergal K10N (de Troy Chemicals) y agente de acoplamiento de silano Z-6040 (de Dow) se mezcla uniformemente a temperatura ambiente en agua destilada.

- 40 Ejemplo comparativo 7A

- 45 Una mezcla que contiene 7 g de Epirez 5003 (de Huntsmann), 4 g de XU 3903 (de Resolution Performance products), 1 g de DER 669 (de Dow), 0,5 g de Dicy (de BASF), 1 g de Ancamine 2014 (de Air products y chemicals), 0,5 g de 2 MZ Azine (de Air products y chemicals), 15 g de nanopartículas de inhibidor de la corrosión liberable basado en oxihidróxido de aluminio que contienen 4-carboxifenilmaleimida tiolada y 2-amino 6-metilbenzotriazol (de

TDA research Inc.), 0,1% en peso de Mergal K10N (de Troy chemicals) y agente de acoplamiento de silano Z-6040 (de Dow) se mezcla uniformemente a temperatura ambiente en agua destilada.

5 Las formulaciones de imprimación del Ejemplo 7 y el Ejemplo comparativo 7a se rocían sobre Al-2024 y aleación de titanio con pretratamiento superficial de chorreo con granalla + sol-gel y se curó a 121°C (250°F) durante 1 h. Los paneles se unen usando adhesivo FM 73 y se fabrican muestras para la prueba de la cuña (ASTM D3762-98). Las probetas se exponen a 60°C (140°F) y 95% de HR durante 4 semanas. Como se observa a partir de la Tabla 4, la formulación de imprimación con un intervalo de pH 7-8 muestra 95% o más de fallo cohesivo tanto sobre A1-2024-T3 y como sobre aleación de titanio. Obtener el fallo cohesivo es un resultado positivo y es una indicación de rotura dentro del adhesivo en comparación con la rotura entre la interfase metal-sol-gel. Este ejemplo ilustra que una formulación de imprimación que tiene un intervalo de pH de 7-8 es compatible con el tratamiento superficial con sol-gel.

Tabla 4

	intervalo de pH	% de fallo cohesivo después de 4 semanas de exposición a 60°C (140°F) y 95% de HR	
Ejemplo 7	7-8	Aleación de titanio	A1-2024-T3
		95% de fallo cohesivo en la probeta de la prueba de la cuña	98% de fallo cohesivo en la probeta de la prueba de la cuña
Ejemplo comparativo 7a	8-9.5	20% de fallo cohesivo en la probeta de la prueba de la cuña.	30% de fallo cohesivo en la probeta de la prueba de la cuña

15 Ejemplo 8

Una mezcla que contiene 55 g de ECN 1400 (de Huntsmann), 25 g de BAPP (de BASF), 10% en peso de inhibidor de la corrosión liberable basado en oxihidróxido de aluminio que contiene carboxibenzotriazol y 10% en peso de inhibidor de la corrosión liberable basado en oxihidróxido de aluminio que contiene 2-amino-6-metilbenzotiazol, 0,1% en peso de Mergal K10N (de Troy chemicals) y 1% en peso de agente de acoplamiento de silano Z-6040 (de Dow) se mezcla uniformemente a temperatura ambiente en agua destilada. La imprimación forma un gel espeso y no se puede rociar sobre un sustrato metálico.

25 Una concentración superior de inhibidor de la corrosión liberable basado en oxihidróxido de aluminio que contiene 2-amino-6-metilbenzotiazol reacciona con la formulación de imprimación para formar un gel espeso.

El Ejemplo 5 ilustra un aspecto en el que usar aproximadamente 5% de inhibidor de la corrosión que contiene 2-amino-6-metilbenzotiazol no se gelifica.

30 Diversas referencias de la bibliografía de patentes y/o científica se han mencionado a lo largo de esta solicitud. Las divulgaciones de estas publicaciones en su totalidad se incorpora de ese modo mediante referencia como si estuvieran escritas en la presente. A la vista de la descripción anterior y los ejemplos, un experto normal en la técnica será capaz de poner en práctica la divulgación según se reivindica son experimentación excesiva.

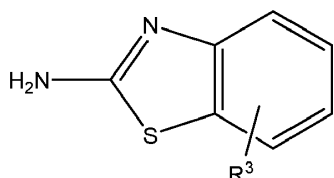
35 Se sabe que los expertos en la técnica reconocerán que se pueden hacer variaciones en la invención y los ejemplos. Los métodos, las composiciones y los ejemplos descritos proporcionados en este documento no limitan la invención a esos métodos y el concepto básico se aplica a todas las modificaciones potenciales .

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada que comprende una resina epoxídica; un agente de curado con una temperatura de curado mayor de 149°C (300°F), un organosilano que comprende un grupo hidrolizable; y

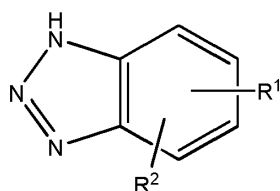
5 un material inhibidor de la corrosión que comprende uno o más inhibidores de la corrosión activos elegidos de:

(a) un compuesto basado en aminobenzotiazol que tiene la fórmula:



en la que R³ se elige de H, C_nH_{2n+1} y OC_nH_{2n+1};

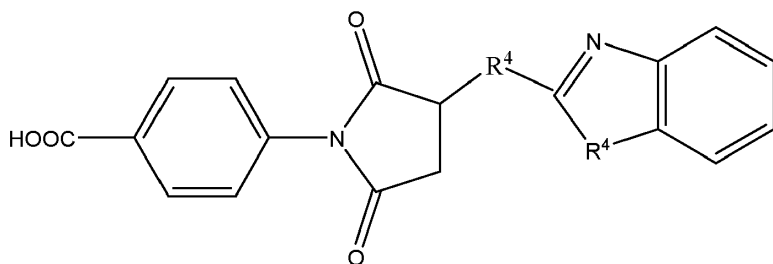
10 (b) un compuesto basado en benzotriazol que tiene la fórmula



en la que R¹ se elige de H, C_nH_{2n+1}, COOH, y OH;

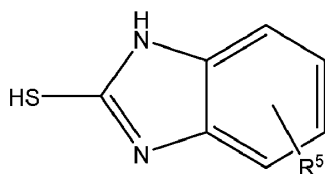
en la que R² se elige de H y C_nH_{2n+1};

(c) un compuesto basado en fenilmaleimida que tiene la fórmula:



15 en la que cada R⁴ se elige independientemente de: S, NH, y O; y

(d) un compuesto de mercaptobenzimidazol que tiene la fórmula:



en la que R⁵ se elige de: H, C_nH_{2n+1}, COOH y OH; y

20 en la que n es un número entero; y

en la que el inhibidor de la corrosión está anclado covalentemente sobre una especie reactiva orgánica o inorgánica.

2. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada que comprende:

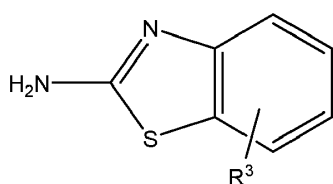
una resina epoxídica;

un agente de curado;

5 un organosilano que comprende un grupo hidrolizable; y

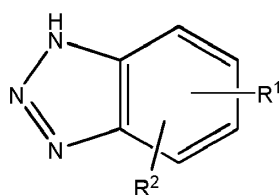
un material inhibidor de la corrosión que comprende un primer y un segundo inhibidor de la corrosión activo elegido de:

(a) un compuesto basado en aminobenzotiazol que tiene la fórmula:



10 en la que R^3 se elige de H, C_nH_{2n+1} ; y OC_nH_{2n+1} ;

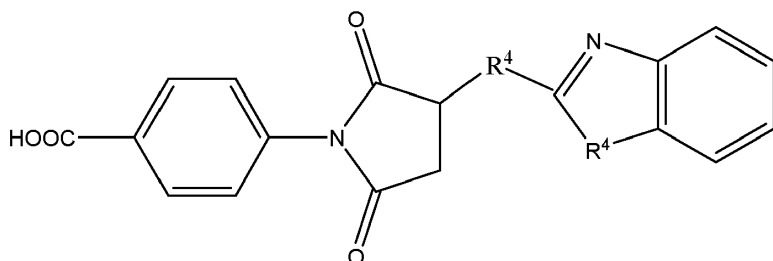
(b) un compuesto basado en benzotriazol que tiene la fórmula:



en la que R^1 se elige de: H, C_nH_{2n+1} , COOH y OH;

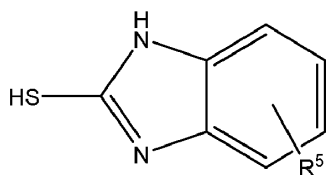
en la que R^2 se elige de H y C_nH_{2n+1} ;

15 (c) un compuesto basado en fenilmaleimida que tiene la fórmula:



en la que cada R^4 se elige independientemente de: S, NH y O; y

(d) un compuesto de mercaptobenzimidazol que tiene la fórmula:



en la que R⁵ se elige de: H, C_nH_{2n+1}, COOH y OH; y

en la que n es un número entero; y

5 en la que los inhibidores de la corrosión están anclados covalentemente sobre una especie reactiva orgánica o inorgánica).

3. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según la reivindicación 2, en la que el agente de curado tiene una temperatura de curado que varía de 107-149°C (225-300°F)

10 4. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según la reivindicación 2, en la que el primer inhibidor de la corrosión es (a); y en la que el segundo inhibidor de la corrosión es (c).

5. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según la reivindicación 2, en la que el primer inhibidor de la corrosión es (a); y en la que el segundo inhibidor de la corrosión es (b).

15 6. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada que comprende:

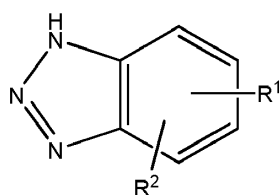
una resina epoxídica;

un agente de curado;

un organosilano que comprende un grupo hidrolizable; y

un material inhibidor de la corrosión que comprende un primer y un segundo inhibidor de la corrosión activo;

20 en la que el primer inhibidor de la corrosión es un compuesto inorgánico que comprende un ion elegido de NaVO₃, molibdato, cerio y combinaciones de los mismos; y en la que el segundo inhibidor de la corrosión es un compuesto basado en benzotriazol que tiene la fórmula:



en la que R¹ se elige de: H, C_nH_{2n+1}, COOH y OH;

25 en la que R² se elige de H y C_nH_{2n+1};

n es un número entero; y

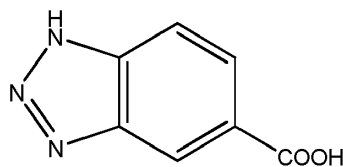
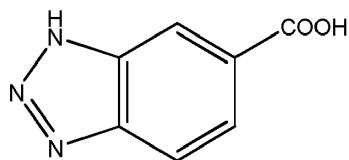
en la que los inhibidores de la corrosión están anclados covalentemente sobre una especie reactiva orgánica o inorgánica.

30 7. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 6, en la que cada n se elige independientemente de 1-10.

8. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según la reivindicación 1, en la que cuando el inhibidor de la corrosión es el compuesto basado en aminobenzotriazol, n es 1.

9. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según la reivindicación 1, en la que cuando el inhibidor de la corrosión es el compuesto basado en benzotriazol, entonces R¹ es COOH y R² es H.

5 10. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según la reivindicación 9, en la que el compuesto basado en carboxibenzotriazol se elige de:

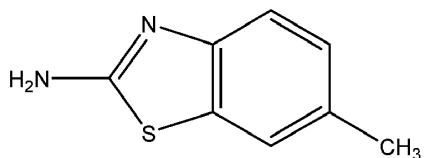


y combinaciones de los mismos.

10 11. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según la reivindicación 1, en la que cuando el inhibidor de la corrosión es el compuesto basado en fenilmaleimida, entonces cada R⁴ es S.

12. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según la reivindicación 1, en la que cuando el inhibidor de la corrosión es el compuesto basado en mercaptobenzimidazol, entonces R⁵ es H.

15 13. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según la reivindicación 1 o 2, en la que el compuesto basado en aminobenzotiazol es



20 14. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 6, en la que la formulación de imprimación inhibidora de la corrosión tiene un pH que varía de 6-8.

25 15. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 6, en la que la especie reactiva orgánica o inorgánica de anclaje comprende una partícula que tiene una especie de oxihidróxido de aluminio.

30 16. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 6, en la que la especie reactiva orgánica o inorgánica de anclaje es una arcilla elegida de boehmita, pseudoboehmita, laponita, montmorillonita y combinaciones de las mismas.

35 17. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 6, en la que la especie reactiva orgánica o inorgánica de anclaje comprende una nanopartícula o una nanoestructura.

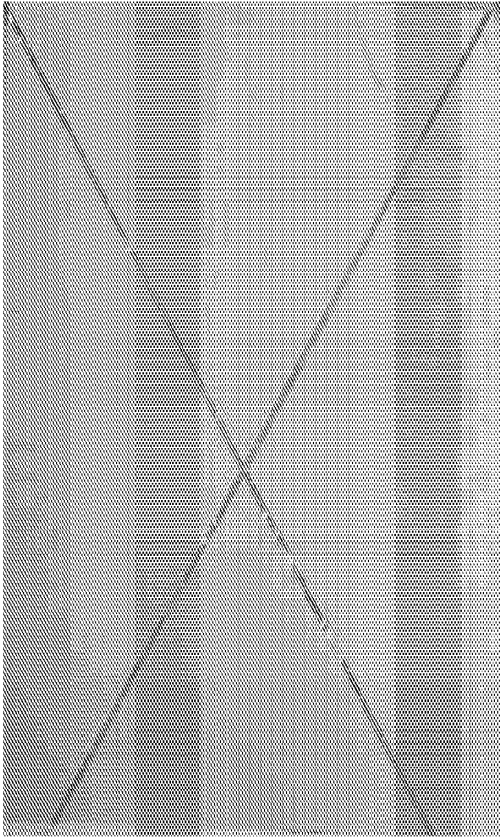
40 18. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 6, en la que el agente de curado se elige de DICY, diaminas aromáticas, aductos de amina-epoxi, bisureas; imidazoles y combinaciones de los mismos.

19. Una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según la reivindicación 1, en la que el inhibidor de la corrosión está anclado a la especie orgánica y/o inorgánica a través de un grupo carboxilato.

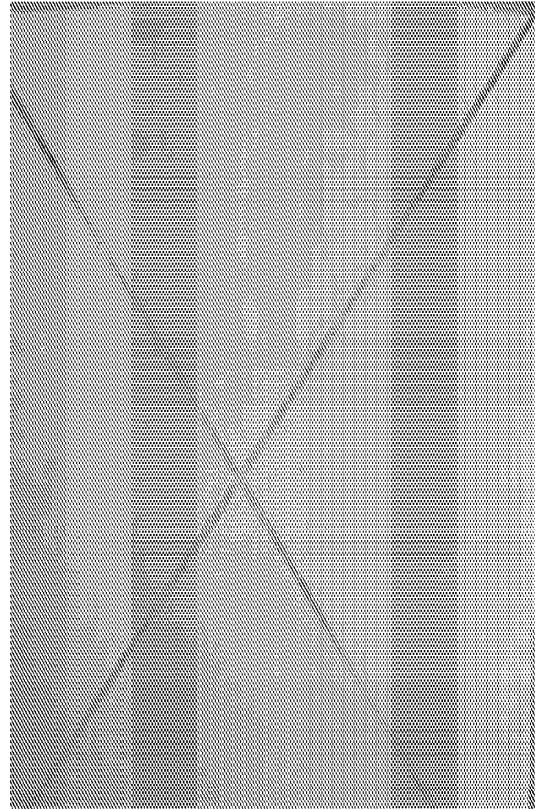
20. Una estructura que comprende:

45 una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión no cromada según una cualquiera de las reivindicaciones 1-19 adherida a un sustrato metálico tratado.

Fig 1.

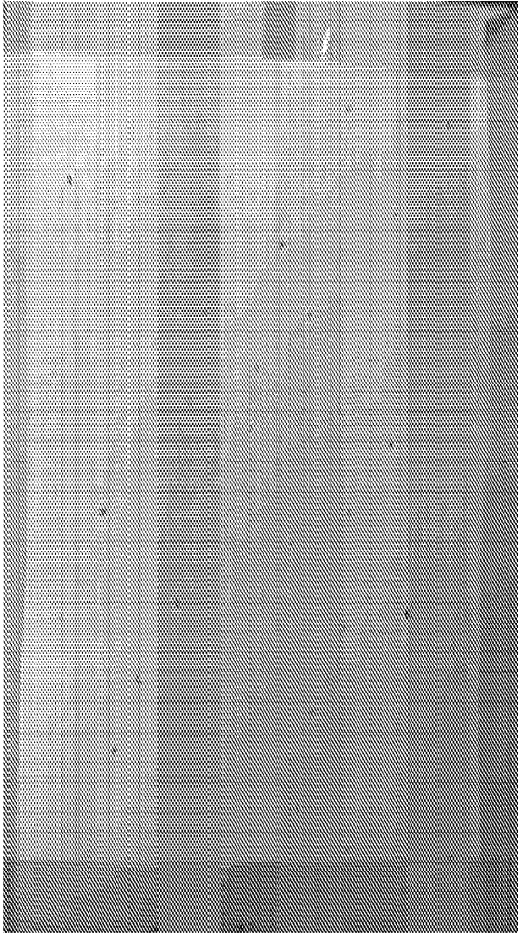


A

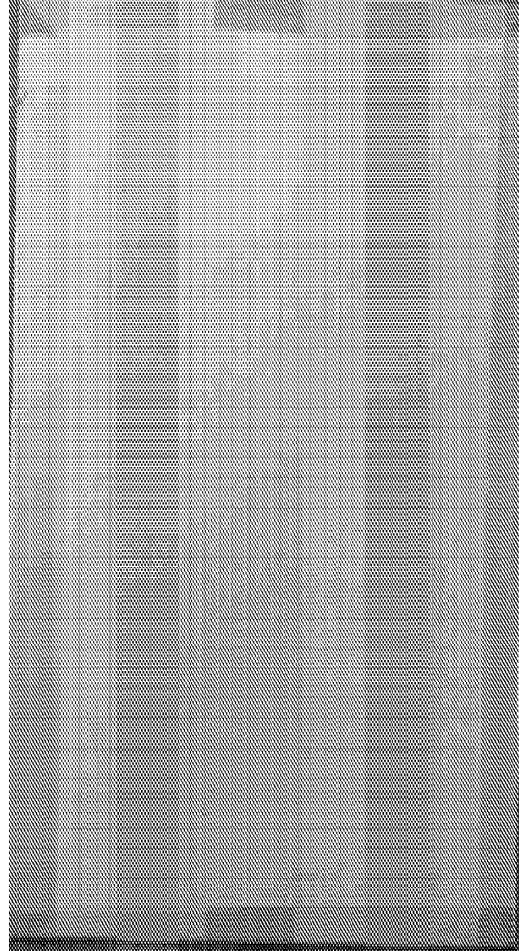


B

Figura 2.

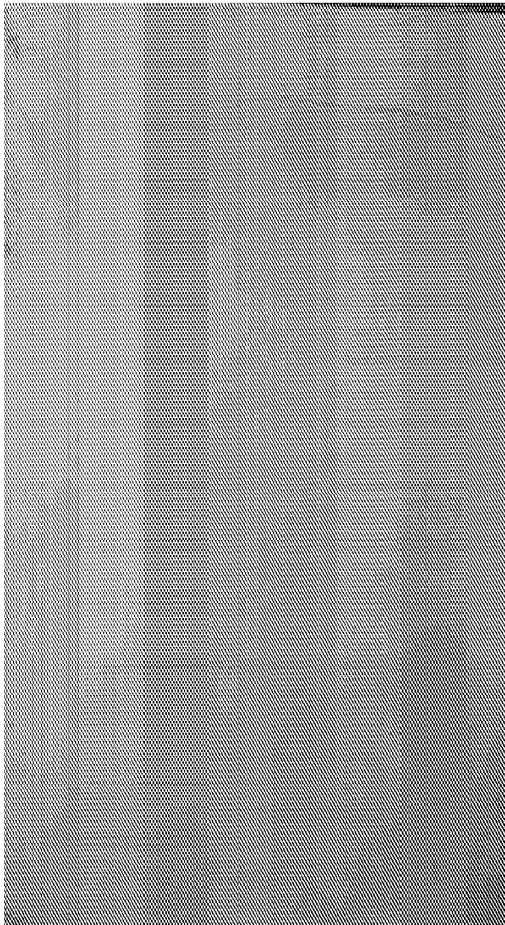


A

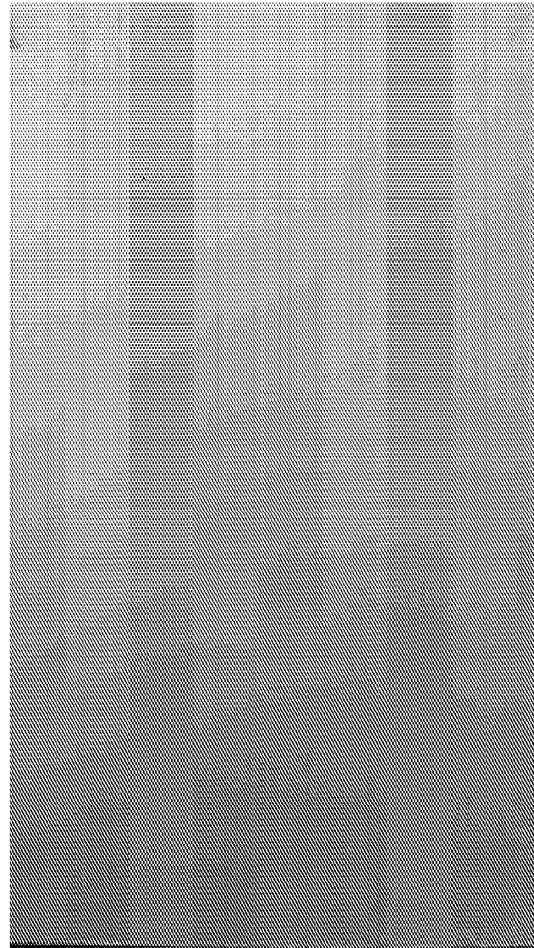


B

Figura 3.

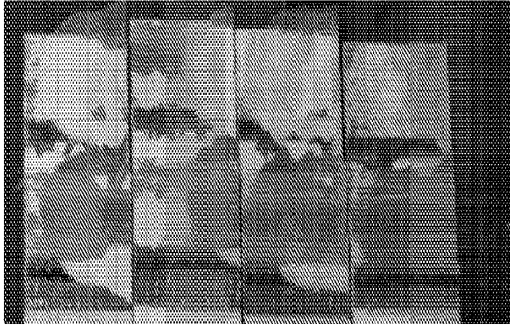


A

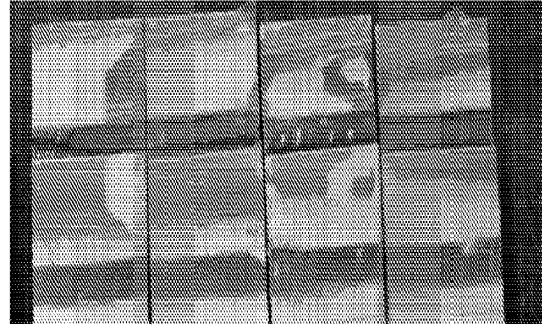


B

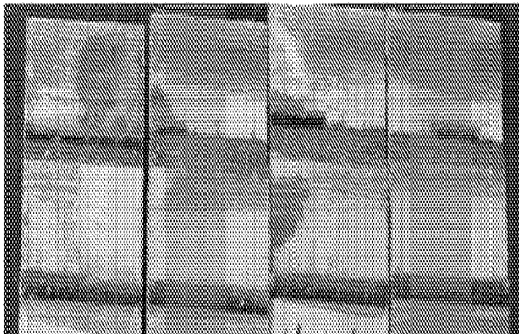
Figura 4.



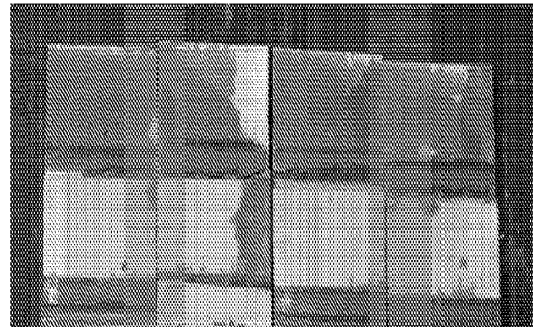
A



B



C



D