

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 551**

51 Int. Cl.:

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C08G 59/08 (2006.01)

C08G 59/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2013** **PCT/US2013/075910**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014** **WO14105540**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2013** **E 13815927 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017** **EP 2938682**

54 Título: **Microgeles inhibidores de la corrosión y composiciones de imprimación, no cromadas, que incorporan los mismos**

30 Prioridad:

28.12.2012 US 201261746675 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.10.2017

73 Titular/es:

CYTEC INDUSTRIES INC. (100.0%)
5 Garret Mountain Plaza
Woodland Park, NJ 07424, US

72 Inventor/es:

ZHAO, YIQIANG;
KOHLI, DALIP y
OUZINEB, KELTOUM

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 635 551 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Microgeles inhibidores de la corrosión y composiciones de imprimación, no cromadas, que incorporan los mismos.

Antecedentes

En la fabricación de estructuras de materiales compuestos, es habitual unir una estructura metálica a otra estructura de metal o a una estructura de material compuesto constituida por refuerzo fibroso impregnado con resina utilizando adhesivos estructurales. En general, para asegurar el nivel más alto de resistencia de adherencia, la superficie o las superficies de metal son limpiadas escrupulosamente de suciedad, tierra, grasa y productos de oxidación de metales inmediatamente antes de la unión. Desafortunadamente, este procedimiento no puede usarse, en general, la mayoría de las veces, ya que las operaciones de limpieza y unión con frecuencia están separadas por largos periodos de tiempo. Durante dichos periodos, la superficie de metal puede llegar a hidrolizarse, disminuyendo la resistencia de adherencia de la unión. Una alternativa para superar esta dificultad es usar una imprimación sobre la superficie metálica limpia.

Históricamente, se han usado imprimaciones cromadas (es decir, disoluciones que contienen iones cromo) para proteger metales de la corrosión. Sin embargo, debido a regulaciones medioambientales, el uso de cromatos se restringe, en particular en la industria aeroespacial, entre otras. Varios inhibidores de la corrosión, no cromados, tales como fosfosilicatos de cinc, fosfato de molibdeno y cinc, borosilicato de calcio, vanadato de sodio, fosfato de estroncio, etc., han sido evaluados. La mayoría de estos inhibidores son pasivos (no pueden lixiviarse, como cromatos) y proporcionan protección contra la corrosión por el método de oxidación de sacrificio. Como tales, estos inhibidores pasivos no proporcionan la durabilidad deseada o la realización requerida cuando se exponen a condiciones medioambientales adversas.

Algunos inhibidores de la corrosión, orgánicos, convencionales, se basan en un mecanismo por el cual las especies orgánicas previenen la corrosión por reacción con el sustrato de metal, la película de óxido o los productos de corrosión para formar una película adherente para prevenir más corrosión. Una principal desventaja de estos inhibidores de la corrosión orgánicos se refiere a la interacción de los grupos funcionales usados para formar uniones adhesivas fuertes sobre un sustrato de metal con la formulación de imprimación. Debido a esta interacción, la vida útil y la cinética de curado de la imprimación pueden verse afectadas, lo que limita el transporte del inhibidor de la corrosión dentro de un recubrimiento al sitio de la corrosión. Otra desventaja con muchos inhibidores de la corrosión, orgánicos, es su impredecible realización de corrosión cuando se usan con formulaciones de imprimación inhibidoras de la corrosión a base de resina epoxídica, en la prevención de la corrosión sobre material altamente corrosivo tal como aluminio y aleaciones de aluminio.

Por lo tanto, continúa la necesidad de formulaciones de imprimación no cromadas que puedan realizar de manera similar a inhibidores de la corrosión de cromato para aplicaciones de unión estructural, en particular en industrias tales como aeroespacial y automovilística.

Resumen

Se describe en la presente memoria un material inhibidor de la corrosión de microgel para uso en una composición de imprimación no cromada (es decir, sin cromato), con base acuosa. Dicha composición de imprimación no cromada es adecuada en particular para aplicaciones de unión estructural y puede satisfacer las regulaciones medioambientales que limitan el uso de los cromatos.

El objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-10 que se adjuntan. Realizaciones descritas en la presente memoria que no están cubiertas por las reivindicaciones simplemente sirven para ilustrar el contexto técnico de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 ilustra de manera esquemática un método para preparar un microgel inhibidor de la corrosión según una realización.

Descripción detallada

Los microgeles inhibidores de la corrosión de la presente descripción son partículas poliméricas reticuladas, discretas, de tamaños de nanómetro a submicrómetro. Cada microgel discreto está constituido por una red polimérica reticulada con compuestos inhibidores de la corrosión atrapados o inmovilizados en la red polimérica. Los compuestos inhibidores de la corrosión pueden liberarse de las redes poliméricas reticuladas en la exposición a condiciones que desencadenan la corrosión tales como cambio de pH, exposición a la humedad y aumento de temperatura.

Los microgeles inhibidores de la corrosión descritos en la presente memoria se pueden preparar por el siguiente método:

- a) Formar microgeles discretos por polimerización en emulsión de monómeros en un medio líquido;
- b) Disolver un inhibidor de la corrosión orgánico en un medio acuoso que contiene un disolvente orgánico y agua;
- 5 c) Mezclar los microgeles con el medio acuoso, ocasionando el hinchamiento de los microgeles y que los compuestos inhibidores de la corrosión orgánicos lleguen a quedar atrapados o inmovilizados en las redes poliméricas y
- d) Eliminar el disolvente para producir una emulsión de látex con microgeles de tamaños de partícula más pequeños y contenido en sólidos aumentado.

La FIG. 1 ilustra de manera esquemática el método para formar una partícula de microgel cargada con compuestos inhibidores de la corrosión. Haciendo referencia a la FIG. 1, una partícula 10 de microgel no tratada, discreta, es expuesta a un medio acuoso que contiene inhibidores de la corrosión, disolvente y agua, dando como resultado un microgel 10' hinchado cargado con compuestos "I" inhibidores de la corrosión y después de eliminación del disolvente, se produce una partícula 10" de microgel inhibidora de la corrosión, encogida.

Los microgeles son partículas poliméricas esféricas, discretas, con tamaño de micrómetro, submicrómetro o nanómetro y están constituidos por red polimérica reticulada. Los microgeles también pueden referirse como nanoesponjas debido a su capacidad para hincharse y encogerse (es decir, deshincharse) en las condiciones externas, permitiendo la encapsulación de sustancias y la liberación de las mismas de una manera controlable. Los microgeles se preparan por polimerización de monómeros en un medio líquido específico. Típicamente, se emplea polimerización en emulsión, de tipo agua en aceite o aceite en agua, para preparar partículas de microgel en forma de látex. Aquí, la polimerización en emulsión para formar microgeles incluye varios tipos de subcategorías tales como polimerización en microemulsión, miniemulsión, exenta de emulsionante, en emulsión sembrada, etc. En general, también se puede emplear otra polimerización en medio líquido tal como polimerización por dispersión y polimerización en suspensión para preparar partículas de microgel con tamaños de nanómetro a milímetro. La posemulsificación de polímero volumétrico o disoluciones poliméricas también puede producir microgeles con la adición de emulsionantes o tensioactivos.

Los monómeros usados en la polimerización para preparar microgeles incluyen monómeros acrílicos y metacrílicos monofuncionales tales como acrilato de etilo (AE), metacrilato de metilo (MAM), acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilatos de butilo, metacrilato de butilo, acrilatos de propilo, metacrilato de propilo, acrilatos de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilatos de decilo, metacrilato de decilo, acrilatos de dodecilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de octilo, acrilato de metoxietilo, metacrilato de metoxietilo, etc.; monómeros acrílicos y metacrílicos bifuncionales tales como ácido metilmetacrílico (AMM), ácido acrílico (AA), acrilatos y metacrilatos que contienen grupo hidroxilo tales como metacrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxietilo, acrilatos y metacrilatos que contienen grupo amino primario/secundario/terciario, acrilamidas y sus derivados, metacrilamidas y sus derivados, etc.; monómeros vinílicos monofuncionales tales como estireno y sus derivados, acetato de vinilo y sus derivados, etc.

Los monómeros usados en la polimerización para preparar microgeles también incluyen monómeros de reticulación multifuncionales seleccionados de, pero no limitados a, diacrilatos y dimetacrilatos tales como diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol (DMAEG), dimetacrilato de tetraetilenglicol, etc.; triacrilatos y trimetacrilatos tales como trimetacrilato de trimetilolpropano (TMATMP), triacrilato de pentaeritritol, etc.; pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol; otros monómeros de reticulación difuncionales tales como divinilbenceno (DVB), derivados de metilenbisacrilamida, etc.

La polimerización para preparar microgeles puede incluir la incorporación de iniciadores para polimerización por radicales libres. Los iniciadores adecuados incluyen iniciadores térmicos, rédox y de ultravioleta (UV). Se pueden usar peróxidos y azocompuestos alifáticos como iniciadores térmicos e incluyen persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de benzoílo (POB), 2,2-Azobisisobutironitrilo (AIBN), etc. Los iniciadores rédox pueden constar de oxidantes, tales como persulfatos o hidroperóxidos y agentes reductores, tales como ácido ascórbico, sulfoxilato de formaldehído (SFS), tetrametiletildiamina (TMEDA), una mezcla de la sal disódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, la sal disódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético y bisulfito sódico (Bruggolit FF6 y FF7) y metabisulfitos de sodio, etc. Ejemplos de iniciadores rédox adecuados son persulfato de amonio (PSA)/TMEDA, hidroperóxido de terc-butilo (HPTB)/FF7, H₂O₂/FF7, etc.

La polimerización para preparar microgeles puede incluir además la incorporación de emulsionantes, que incluyen tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos, así como mezclas de los mismos. Los tensioactivos aniónicos incluyen sulfonatos, sulfatos, éter sulfatos, ésteres de fosfato. Los sulfatos típicos incluyen laurilsulfato de amonio, laurilsulfato de sodio (DSS, dodecilsulfato de sodio), alcohol lineal etoxilado y sulfatado (Abex 8018), etc. Los tensioactivos catiónicos pueden contener aminas primarias, secundarias o terciarias incluyendo bromuro de dodecil trimetilamonio (BDTA), bromuro de cetil trimetilamonio (BCTA), etc. También se pueden usar como coemulsionantes alcoholes grasos o alcanos de cadena corta o larga. Los tensioactivos no iónicos incluyen polioxietileno tales como polietoxilatos de nonilfenol (NP-4, NP-9, NP-15, NP-30, NP-40, NP-70, etc.), polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol, ésteres alquílicos de polioxietilenglicol - sorbitán (polisorbato), ésteres alquílicos de sorbitán, etc. Estabilizantes no

tensioactivos tales como alcohol polivinílico e hidroxietilcelulosa también pueden usarse como agentes de estabilización interfacial. Se pueden usar mezclas de los tensioactivos anteriores en emulsiones de látex de microgel para asegurar la estabilidad coloidal deseada.

La selección de disolvente orgánico para el medio acuoso en la etapa (b) depende de la estructura química de los inhibidores de la corrosión que se tienen que atrapar/inmovilizar en los microgeles. Para ciertos inhibidores de la corrosión, por ejemplo, benzotiazol y compuestos de tipo benzotriazol, los disolventes apropiados deberían ofrecer buenas solubilidad y sus puntos de ebullición deberían ser menores que 100 °C (punto de ebullición del agua) para posterior separación del disolvente. En una realización, el medio acuoso para disolver inhibidores de la corrosión orgánicos tales como benzotiazol y de tipo benzotriazol es una mezcla de Alcohol Isopropílico (AIP) y agua. Sin embargo, también pueden ser posibles elecciones otros disolventes similares tales como etanol, metanol o n-propanol. Para atrapar otros inhibidores de la corrosión que sean diferentes de los compuestos de tipo benzotriazol en estructuras químicas, se pueden usar otros disolventes comunes con punto de ebullición menor que 100 °C, tales como Metil Etil Cetona (MEC), acetona, acetato de etilo, etc., dependiendo de la solubilidad de los inhibidores.

Como resultado de la etapa (c) discutida anteriormente, algunos compuestos inhibidores de la corrosión son inmovilizados o atrapados dentro de la red polimérica reticulada de la partícula de microgel. Algunos compuestos inhibidores se unen a la red polimérica reticulada mediante enlace covalente, mientras otros compuestos inhibidores son atrapados o inmovilizados físicamente en la red polimérica reticulada. El núcleo de la partícula de microgel es relativamente hidrófobo mientras la superficie externa de la partícula de microgel es relativamente hidrófila. Las partículas de microgel producidas a partir de la etapa (c) se referirán como "microgeles inhibidores de la corrosión" en esta descripción.

Los microgeles iniciales, que se producen en la etapa (a), presentan preferiblemente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50 nm-130 nm. Los microgeles hinchados producidos en la etapa (c) pueden presentar un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 160 nm - 220 nm y entonces después de separar el disolvente, se encogen a un tamaño de partícula más pequeño, tal como 130 nm - 200 nm.

El tamaño de partícula promedio discutido anteriormente se determina por un método de dispersión de la luz y se basa en promedio de volumen. Los instrumentos para dispersión de la luz dinámica tales como Malvern Zetasizer ZS90 o Brookhaven NanoDLS se emplean normalmente para análisis de tamaño de partícula en el tamaño de nanómetro a micrómetro. Los analizadores de tamaño de partícula por dispersión de la luz o difracción láser tales como Horiba 910, Malvern Mastersizer 2000, Beckman Coulter LS 13 320 se aplican para el análisis de tamaño de partícula en el tamaño de submicrómetro a micrómetro.

Preferiblemente, la emulsión de látex producida a partir de la etapa (c) presenta un contenido en sólidos de 15%-20% en peso y después de separar el disolvente en la etapa (d), el contenido en sólidos aumenta a 20%-30% en peso. Puede llevarse a cabo separación de disolvente por calentamiento a baja temperatura, por ej. 60 °C, a vacío.

Los microgeles inhibidores de la corrosión resultado de la etapa (d) están en la forma de una emulsión de látex, que puede incorporarse en una formulación de imprimación en esta forma. Alternativamente, la emulsión de látex producida a partir de la etapa (d) puede secarse para producir partículas de microgel inhibidor de la corrosión en la forma de un polvo. El polvo resultante puede añadirse después a la formulación de imprimación. Las partículas de microgel en forma de polvo pueden presentar tamaño de partícula en el intervalo de 100 nm - 10 µm. Como ejemplo, el método para obtener partículas de microgel secas a partir de emulsión de látex puede incluir: (a) usar un agente de precipitación tal como metanol para desestabilizar el látex, (b) recoger los sólidos precipitados, (c) separar por lavado los tensioactivos, seguido por (d) secado a baja temperatura para obtener polvo seco. Como otro ejemplo, el método de secado puede incluir: secado por atomización de la emulsión de látex preparada para obtener polvo seco directamente (es decir, usando una boquilla para pulverizar las partículas secadas a alta velocidad).

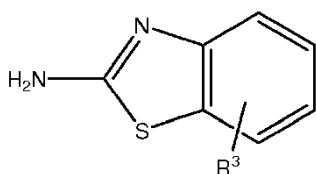
Mediante la formación de partículas de microgel cargadas con inhibidores de la corrosión de la manera descrita en la presente memoria, puede incorporarse una alta cantidad de inhibidores de la corrosión a cada partícula, por ejemplo, 50 - 60%. La ventaja de dicha alta carga es la alta eficacia de realización anticorrosión a cantidad de carga reducida al tiempo que no se afectan otras propiedades clave de la formulación de imprimación, a la que se añaden los inhibidores de corrosión.

Los inhibidores de la corrosión atrapados/inmovilizados en las partículas de microgel se liberan como respuesta a un caso de corrosión, por ejemplo, con un cambio del pH y/o temperatura y/o exposición a la humedad. Cuando la humedad o el agua permea a través de la película de imprimación y entra en contacto con las partículas de microgel, la parte hidrófila de la red polimérica se hidratará y se hinchará en volumen para permitir la difusión lenta de inhibidores que se tienen que liberar al área circundante. El aumento de temperatura y pH puede facilitar este hinchamiento y acelerar la liberación difusional de inhibidores inmovilizados. Además, ciertos inhibidores de la corrosión específicos también pueden anclarse sobre la red de microgel por enlace químico lábil incluyendo unión éster o amida. El hidróxido básico (aumento de pH) generado por el caso de corrosión rompe este enlace químico y desencadena de ese modo la liberación de inhibidores anclados en la película de imprimación para protección contra la corrosión. Una vez liberados, los inhibidores de la corrosión activos se lixivian al sitio de la corrosión y previenen la corrosión del sustrato metálico.

Inhibidores de la corrosión

Los inhibidores de la corrosión orgánicos para uso en la preparación de las partículas de microgel que inhiben la corrosión según la invención son seleccionados de los siguientes compuestos:

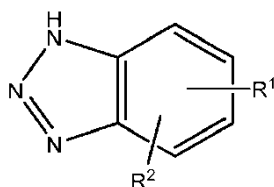
- 5 a) un compuesto a base de aminobenzotiazol con la fórmula:



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

- b) un compuesto a base de benzotriazol con la fórmula:

10

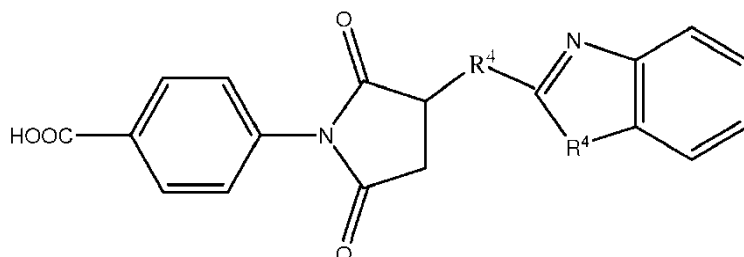


en la que R^1 se elige de H, C_nH_{2n+1} , COOH y OH;

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

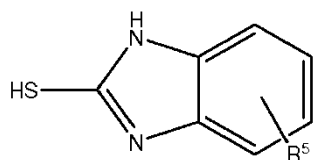
- c) un compuesto a base de fenilmaleimida con la fórmula:

15



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

- d) un compuesto a base de mercaptobenzimidazol con la fórmula:

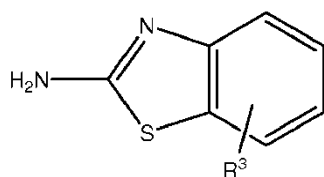


20

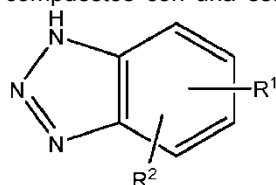
en la que R^5 se elige de: H, C_nH_{2n+1} , COOH y OH y

en la que n es un número entero.

Como se usa en la presente memoria, el término "compuesto a base de aminobenzotiazol" se refiere a compuestos con una estructura de núcleo de un anillo de benceno condensado a un anillo de aminotiazol, tal como



De manera similar, como se usa en la presente memoria, el término "compuesto a base de benzotriazol" se refiere a compuestos con una estructura de núcleo de un anillo de benceno condensado a un anillo de triazol, tal como

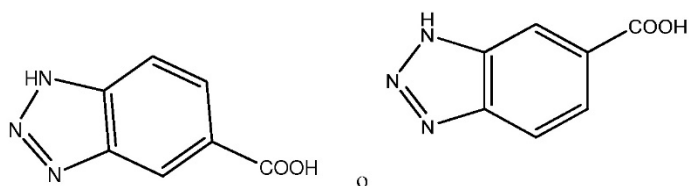


5

Basado en lo anterior, un ejemplo de un "compuesto a base de carboxibenzotriazol" sería por lo tanto un compuesto como se representó anteriormente con un grupo carboxilo como sustituyente en el anillo bencénico.

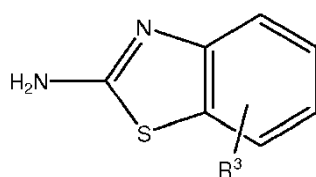
10 Ejemplos de inhibidores de la corrosión orgánicos útiles en las composiciones y los métodos descritos en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, aminometilbenzotriazol, 4-carboxifenilmaleimida tiolada, 4- y/o 5-carboxibenzotriazol (CBT) y mercaptobenzoimidazol (MBI).

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



15

Otro ejemplo de un inhibidor de la corrosión es un compuesto a base de aminobenzotriazol de fórmula:



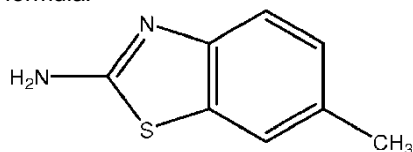
en la que R^3 es H, C_nH_{2n+1} u OC_nH_{2n+1} y

20

en la que $n = 1-10$.

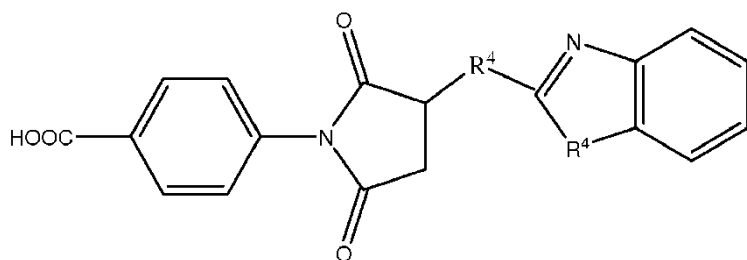
Ejemplos de C_nH_{2n+1} incluyen, pero no se limitan a, CH_3 , C_2H_5 o C_3H_7 y similares. Ejemplos de OC_nH_{2n+1} incluyen, pero no se limitan a, OCH_3 , OC_2H_5 u OC_3H_7 y similares.

En una realización, el compuesto a base de aminobenzotriazol es un 2-amino-6-metilbenzotriazol con la siguiente fórmula:



25

Otro ejemplo de un inhibidor de la corrosión es un compuesto a base de fenilmaleimida tal como:



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

5 Composición de imprimación no cromada

Las partículas de microgel inhibidor de la corrosión como se discutió anteriormente son adecuadas para incorporación en composiciones de imprimación que se tienen que usar en unión estructural. Más específicamente, las composiciones de imprimación no cromadas son adecuadas para tratar superficies metálicas previamente a unión metal a metal o unión metal a material compuesto. La composición de imprimación no cromada descrita en la presente memoria es capaz de conseguir resistencia a la corrosión comparable a disoluciones que contienen cromato que se han usado habitualmente para mejorar la resistencia a la corrosión de sustratos altamente corrosivos tales como metales y aleaciones de metales.

La combinación de microgeles inhibidores de la corrosión, el tipo de agentes de curado y el pH de la composición de imprimación como se describe en la presente memoria, son factores que se ha encontrado que afectan a la realización de corrosión de manera que pueda conseguirse realización de corrosión comparable a composiciones que contienen cromato.

La composición de imprimación no cromada descrita en la presente memoria es una formulación acuosa que contiene: una resina epoxídica; un agente de curado capaz de curar a temperaturas mayores que 93 °C (200 °F) (por ej., 121 °C-177 °C (250°F-350°F)); un organosilano que comprende un grupo hidrolizable y los microgeles inhibidores de la corrosión descritos en la presente memoria.

La composición de imprimación no cromada (es decir, sin cromato) descrita en la presente memoria ofrece excelentes propiedades mecánicas y de durabilidad con la mayoría de los adhesivos con base epoxídica que son curables a 121 °C y 177 °C (250°F y 350°F). Debido a que la composición de imprimación sin cromato no presenta, o presenta una cantidad muy baja de, disolventes, es conforme a ciertos requerimientos de seguridad y salud gubernamentales. Además, esta composición de imprimación es compatible con varios tratamientos de superficie tales como anodización de ácido fosfórico y tratamiento de superficie sol-gel.

Según una realización, la formulación de imprimación no cromada puede comprender una resina epoxídica tal como ECN 1400 (disponible en Huntsman) o una combinación de resinas epoxídicas incluyendo una resina epoxídica Novalaca tal como Epirez 5003 (disponible en Huntsman), resina epoxídica de bisfenol A tal como XU 3903 (disponible en Resolution Performance products) y DER 669 (disponible en Dow); un agente de curado tal como bis(3-aminopropil)-piperazina ("BAPP") (disponible en BASF); un organosilano con un grupo hidrolizable tal como Z-6040 (un gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano disponible en Dow Corning, Midland, Mich.) y partículas de microgel inhibidor de la corrosión descritas en la presente memoria.

El término "cromato" como se usa en la presente memoria se refiere a inhibidores de la corrosión de cromato tales como cromato de estroncio, cromato de bario, cromato de cinc o cromato de calcio. Los inhibidores de la corrosión de cromato liberan cromo hexavalente (Cr^{6+}), un carcinógeno humano, así, no es deseable su uso.

El término "composición de imprimación" como se usa en la presente memoria se refiere a una composición que se tiene que usar para unión estructural que proporciona suficiente adhesión entre un sustrato de metal y un adhesivo estructural. También estabiliza la capa de óxido de metal sobre el sustrato de metal y protege a los metales de la corrosión producida, por ejemplo, por entornos cálidos y/o húmedos y salinos.

Ejemplos de sustratos de metal que son adecuados para uso con composiciones inhibidoras de la corrosión, no cromadas, descritas en la presente memoria, incluyen titanio, aluminio y aleaciones de los mismos, tales como Al-2024, Al-6061, Al-7075 o aleaciones de aluminio-litio.

Resinas epoxídicas

Las resinas epoxídicas adecuadas para la composición de imprimación no cromada incluyen resinas epoxídicas sólidas habituales que tienen funcionalidades, de al menos aproximadamente 1,8 o al menos aproximadamente 2 funcionalidades y que contienen grupos substancialmente no iónicos o éster. Las resinas epoxídicas son glicidil éteres de fenoles, sólidos, de cadena extendida opcionalmente, tales como resorcinol y los bisfenoles, por ej.,

- bisfenol A, bisfenol F y similares. También son adecuados los glicidil derivados 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 diglicidil éter de bisfenol A ("DGEBA") sólido. En algunas realizaciones, las resinas epoxídicas están en una 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 resina epoxídica (PERE) de aproximadamente 145-5.000, prefiriéndose un peso equivalente de aproximadamente 300-750 y siendo lo más preferido un peso equivalente de 325. Los ejemplos incluyen una resina epoxídica de Novolaca (tal como Epirez 5003 disponible en Huntsman) y una resina epoxídica de bisfenol A (tal como XU-3903) o una resina epoxídica de bisfenol A sólida (tal como DER 669) (disponible en Dow).
- Los ejemplos de resinas epoxídicas comerciales adecuadas son Epi-Rez[®] SU-8 (disponible en Shell Chemical Co.), una resina epoxídica polimérica con una funcionalidad promedio de aproximadamente 8, punto de fusión (Durrans) de 82 °C y un peso equivalente de resina epoxídica (PERE) de 215 disponible en Shell Chemical Co.; DER 669 (disponible en Dow), una resina epoxídica sólida de alto peso molecular con un punto de reblandecimiento de Durrans de 135 °C a 155 °C y un peso equivalente de resina epoxídica de 3.500-5.500 disponible en the Dow Chemical Company; Epi-Rez[®], 522-C, una resina epoxídica DGEBA sólida con un peso equivalente de resina epoxídica de 550-650 y un punto de fusión de Durrans de 75 °C a 85 °C, disponible en Shell Chemical Co., y resinas epoxídicas de Novolaca ECN 1273, 1280 y 1299 con funcionalidades epoxi de 3,8 a 5,4, pesos equivalentes de resina epoxídica de desde 225 a 235 y puntos de fusión de desde 73 °C a 99 °C, disponibles en Ciba-Geigy. Estas resinas son suministradas generalmente en forma sólida y molidas a un tamaño de partícula particular o suministradas 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 en Shell Chemical Co., como dispersión de resina epoxídica 35201. Las resinas epoxídicas están presentes normalmente en una cantidad de aproximadamente 20-60% en peso basado en el peso total de la composición de imprimación.
- Las resinas de comonomero epoxídicas adecuadas pueden ser incorporadas también en la composición de imprimación. Ejemplos de dichas resinas son los bisglicidil éteres de los bisfenoles, en particular bisfenol A, bisfenol F y bisfenol S. También son adecuadas las diversas resinas de tipo novolaca fenólicas y cresólicas, así como glicidoxiaminas venosas y aminofenoles, en particular N, N, N', N'-tetraquis(glicidil)-4,4'-diaminodifenilmetano y N, N, O-tris(glicidil)-4-aminofenol. También son adecuadas resinas epoxídicas a base de glicidil éteres de los diversos dihidroxi-naftalenos y dicitlopentadienos fenolados.
- La resina fenólica puede incluir resina fenólica tipo novolaca (la denominada resina fenólica tipo novolaca aleatoria) en la que la relación de enlace o-metileno a p-metileno es menor que 1,0 y/o una resina fenólica tipo resol (tipo metilol o tipo éter dimetilénico). También pueden usarse mezclas de la resina fenólica tipo novolaca y/o la resina fenólica tipo resol, ordinarias.
- Las resinas epoxídicas emulsionadas, se pueden usar como coagentes reaccionantes o modificadores en la composición de imprimación. Estas emulsiones pueden añadirse a las composiciones de imprimación en niveles de 1% a 10%. Las resinas epoxídicas emulsionadas adecuadas están comercialmente disponibles en 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, el contenido en resina epoxídica en fase dispersada es de 40% a aproximadamente 10% en peso y en la fase continua acuosa es de 60% a aproximadamente 90% en peso, de la composición de imprimación. La resina epoxídica en fase dispersada puede ser una dispersión de más de una resina epoxídica en la forma de una mezcla de distintas partículas o puede consistir en sólo un tipo de partículas que contenga más de una resina epoxídica por partícula. Así, una resina epoxídica flexibilizada tal como las resinas epoxídicas de bisfenol A o bisfenol F de mayor peso molecular pueden mezclarse con una resina epoxídica resistente a alta temperatura tal como TGMDA, después se enfría la mezcla, se muele o se dispersa de otro modo en partículas sólidas del tamaño requerido. Estas mismas resinas epoxídicas pueden dispersarse ventajosamente por separado sin mezcla.
- También son adecuadas mezclas de resinas epoxídicas. En una realización, la mezcla de resina contiene una resina epoxídica sólida con una funcionalidad de aproximadamente 5,5 o menor y una resina epoxídica sólida con una funcionalidad de aproximadamente 6 o mayor. Es adecuado el uso de resinas epoxídicas de mayor funcionalidad, es decir, resinas epoxídicas con una funcionalidad de cinco o mayor, en cantidades minoritarias, por ejemplo, menor que 40 por ciento en peso basado en la suma de los pesos de todas las resinas epoxídicas en la composición. Inesperadamente se ha encontrado que el uso de dichas resinas epoxídicas de mayor funcionalidad en dichas cantidades minoritarias aumenta la resistencia al disolvente de la composición de imprimación curada sin reducir las propiedades adhesivas sustancialmente. Una resina epoxídica de alta funcionalidad, preferida, es Epi-Rez[®] SU-8, una resina epoxídica sólida polimérica con una funcionalidad promedio de ocho.
- En una realización, la composición de imprimación no cromada incluye una mezcla de las siguientes resinas epoxídicas:

- 1) de 30 a 70 por ciento en peso de una resina epoxídica con una funcionalidad de desde aproximadamente 1,8 a aproximadamente 4 y un peso equivalente de resina epoxídica de desde

aproximadamente 400 a aproximadamente 800;

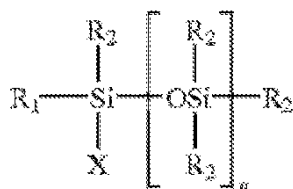
2) de 5 a 20 por ciento en peso de una resina epoxídica con una funcionalidad de desde aproximadamente 1,8 a aproximadamente 4 y un peso equivalente de resina epoxídica de desde aproximadamente 2.000 a aproximadamente 8.000 y

- 5 3) de 10 a 40 por ciento en peso de una resina epoxídica con una funcionalidad de aproximadamente 5 o más y con un peso equivalente de resina epoxídica de desde aproximadamente 100 a aproximadamente 400, sumando los porcentajes en peso 100 por cien basado en peso total de la mezcla epoxídica.

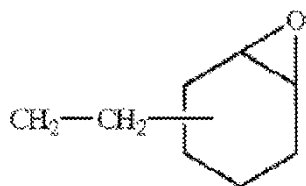
Organosilano

- 10 El término "organosilano con un grupo hidrolizable" como se usa en la presente memoria se refiere a los organosilanos con un grupo hidrolizable.

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



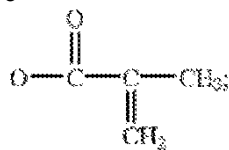
- 15 en la que n es mayor que o igual a 0; en la que cada X es OH, OCH₃ y OCH₂H₅; en la que R₁ es CH=CH₂,



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



o



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

- Ejemplos de compuestos de organosilano comerciales, adecuados, disponibles en OSi Specialties Inc., Danbury, Conn., incluyen, pero no se limitan a, A-186, un beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano; A-187, un gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano; A-189, un gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano; A-1100, un gamma-aminopropiltriethoxisilano; A-1106, una disolución de aminoalquilsilicona; A-1170, una bis-(gamma-trimetoxisililpropil)amina; Y-9669, un N-fenil-gamma-aminopropil-trimetoxisilano; Y-11777, una disolución de aminoalquilsilicona/agua e Y-11870, una disolución de silano con funciones epoxi. Otros organosilanos comercialmente disponibles, adecuados, incluyen, pero no se limitan a, Z-6040, un gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano de Dow Corning, Midland, Mich., y HS2759, un silano con funciones epoxi acuoso; HS2775, una disolución acuosa de aminosilano y HS2781 una disolución acuosa de silano oligomérico con grupos amino y vinilo todos vendidos por Huls America Inc., Somerset, N. J. Otro ejemplo es 3-glicidoxipropilmetoxisilano, que se vende con la marca comercial Z-6040.
- 30
- 35

Generalmente, el organosilano está presente en la composición de imprimación inhibidora de la corrosión en cantidades que oscilan 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, el organosilano en forma líquida se añade directamente a la composición de imprimación acuosa. Después el organosilano se dispersa en agua usando un método habitual. Por ejemplo, un método de dispersión del organosilano en agua incluye dejar gotear el organosilano en una disolución acuosa de resina termoestable con agitación vigorosa. Los organosilanos también pueden disolverse o suspenderse inicialmente en un disolvente que sea miscible en agua. En el último caso, la disolución de organosilano es añadida simplemente al agua, sin excesiva agitación o mezcla. La disolución de organosilano acuosa se mezcla después con una composición termoestable acuosa.

Agente de curado

La temperatura de curado durante la unión estructural afecta a la capacidad de una formulación de imprimación para conseguir la realización de inhibición de la corrosión de las composiciones de imprimación cuando se usan sobre sustratos corrosivos, tales como aluminio y aleaciones de aluminio. Así, en una realización preferida, la formulación de imprimación contiene un agente de curado para curar a temperaturas mayores que 200°F (93°C), por ej., 250°F-350°F (121-177°C). En algunas realizaciones, se pueden usar agentes de curado que pueden curar a 300°F (148°C) o mayor.

El "agente de curado" para curar resinas epoxídicas como se usa en la presente memoria incluye sustancialmente agentes de curado insolubles en agua que son sólidos a temperatura ambiente. Ejemplos de dichos agentes de curado son agentes de curado de amina aromáticos tales como 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2-bis(4-[4-aminofenoxi]fenil)propano y 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilsulfona. Son agentes de curado adecuados además 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-metiletilideno)]-bis(bencenoamina). También son adecuados los oligómeros de poliarileno terminados en amino e hidroxilo en los que los grupos fenilo repetidos están separados por grupos éter, sulfuro, carbonilo, sulfona, carbonato o similares. Ejemplos de dichos agentes de curado son las poliarilenosulfonas, poliarilenetersulfonas, 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 repetidos están separados por grupos éter, sulfuro, carbonilo, sulfona, carbonato o similares. Ejemplos de dichos agentes de curado son las poliarilenosulfonas, poliarilenetersulfonas, polietercetonas, polieteretercetonas, terminadas en amino e hidroxilo, y variantes similares. Los agentes de curado están presentes normalmente en cantidades de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 partes por cien de dicha resina termoestable.

Otras realizaciones de "agentes de curado epoxídicos" incluyen una aminotriazina sustituida tal como 2-β-(2'-metilimidazolil-1'-etil-4,5-diamino-s-triazina, que se vende con la marca registrada CUREZOL 2-Mz-Azine®; una poliamina modificada vendida con la marca registrada Ancamine 2014®; dicianadiamida (DICY); imidazoles; agentes de curado a base de bis-urea (tales como Omicure 24) o Tolueno-2,4-bis (N,N'-dimetilurea) (tales como Omicure U-24 de CVC chemicals); aductos amino-epoxídicos y/o una amina aromática tal como bis(3-aminopropil)-piperazina (BAPP) (disponible en BASF).

Otros agentes de curado de diamina, sólidos, adecuados, para uso con las formulaciones de imprimación inhibidoras de la corrosión, no cromadas, de la presente invención, incluyen 2,4-toluenodiamina, 1,4-fenilendiamina, 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-toluidinsulfona y 4,4'-diaminobenzanilida. Se prefieren en particular 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 comercialmente disponible en Ciba-Geigy. Una realización de un agente de curado es 4,4'-[1,4-fenilen(1-metiletilideno)]-bis(bencenoamina).

En algunas realizaciones, se utilizan agentes de curado de amina, sólidos, con puntos de fusión por debajo de 240° C o por debajo de 175° C. En otras realizaciones, se utilizan agentes de curado de amina, sólidos, con puntos de fusión por debajo de 149 °C (300° F) o por debajo de 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 memoria. 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), 163-190 °C (325-375 °F) o por ejemplo aproximadamente 177 °C (350 °F), tales como BAPP (disponible en BASF). Se pueden usar agentes de curado en cantidades de aproximadamente 1-10%, tales como aproximadamente 2-5% en peso total de la formulación de imprimación.

El término "realización de corrosión" como se usa en la presente memoria tiene su significado ordinario como conocen los expertos en la materia y mide el grado de metal corroído después de la exposición medioambiental, por ejemplo, usando un programa informático de realización de imagen. ASTM B 117 es una especificación para exposición a niebla salina, es decir, las condiciones en las que la muestra debe exponerse para medir la realización

de corrosión. Las muestras expuestas a niebla salina de ASTM B 117 pueden usarse para medir la corrosión por observación o por el uso de un programa informático de elaboración de perfiles de imagen que cuantifique el área que presenta corrosión basándose en una fotografía de la muestra. Por ejemplo, puede medirse la realización de corrosión como porcentaje de corrosión después de 42 días de exposición a niebla salina. La realización de corrosión que es comparable a cromato significa que aproximadamente al menos 90%, tal como al menos 95% o 97%, de la muestra no se corroe después de exposición. Así la realización de corrosión que es comparable a cromato puede significar aproximadamente menos de 10% de corrosión y en otras realizaciones 5%, 4%, 3%, 2% o menos corrosión, tal como 1% - 2%. Se pueden preparar las muestras usando ASTM D1002, una especificación para preparar las muestras para realizar el ensayo de realización de corrosión. ASTM D1002 mide realización de corrosión y específicamente es un ensayo de juntas con cizalladura del solapado y mide la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva.

En algunas realizaciones, la composición de imprimación inhibidora de la corrosión, no cromada, presenta un pH neutro tal como 6-8 o 7-8. Los inhibidores de la corrosión liberables incorporados en las partículas de microgel ayudan a mantener un pH neutro en la composición de imprimación, tal como un pH de 6-8 o 7-8, haciendo la composición de imprimación compatible con varios tratamientos de superficie.

Los términos "aproximadamente", "alrededor de" y "sustancialmente" como se usan en la presente memoria representan una cantidad próxima a la cantidad indicada que aún realiza la función deseada o logra el resultado deseado. Por ejemplo, los términos "aproximadamente", "alrededor de" y "sustancialmente" pueden referirse a una cantidad que esté 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.

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

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ayudar a un experto en la materia a comprender más las realizaciones de la presente invención. Estos ejemplos están destinados a fines de ilustración y no tienen que interpretarse como limitantes del alcance de las realizaciones de la presente invención o las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

Preparación de inhibidor de la corrosión de microgel 1

Se preparó un látex de microgel por polimerización en emulsión a 70 °C con atmósfera de nitrógeno usando mezcla de monómero de 75 g de acrilato de etilo (AE), 60 g de metacrilato de metilo (MAM), 105 g de ácido metilmetacrílico, 30 g de dimetacrilato de dietilenglicol (DMAEG) y 30 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (TMATMP), 0,12 g de persulfato de sodio como iniciador y 30 g de abex 8018 como emulsionante. El látex de microgel resultante presentó un contenido en sólidos de 15%-20% de sólidos en peso y contenía partículas de microgel con tamaño de partícula promedio de 50 nm - 80 nm.

Se disolvieron 181 g de un inhibidor orgánico, 2-amino 6-metilbenzotiazol, en una mezcla acuosa de isopropanol y agua (relación 80/20) a 50 °C. A continuación, esta mezcla se añadió al látex de microgel y se agitó durante 1 hora. Como resultado, se hincharon las partículas de microgel en 160 nm - 200 nm de tamaño. Se obtuvo un látex inhibidor de microgel con contenido en sólidos de 20-30% de sólidos en peso después de deshinchar las partículas por eliminación de isopropanol a 60 °C a vacío. La partícula de microgel inhibidora de microgel resultante se refiere en la presente memoria como "inhibidor de la corrosión de microgel 1".

Se preparó una formulación de imprimación no de cromato (sin cromato) con base acuosa (F1) según la formulación descrita en la **Tabla 1**. "% en peso" se refiere a porcentaje en peso.

TABLA 1 - Formulación de imprimación sin cromato F1

Componentes	Cantidades
Dispersión no iónica de resina epoxídica de Bisfenol A sólida en agua	133 g
Dispersión acuosa de resina novolaca de Bisfenol A epoxidada con una funcionalidad epoxi promedio de 3	72 g

Componentes	Cantidades
Producto de reacción sólido de epiclorohidrina y bisfenol A	9 g
Mezcla de aminas alifáticas y resina fenólica	11 g
Agente de curado de imidazol	4 g
Sílice amorfa	0,3 g
Cianoguanidina (DICY)	3 g
Pigmento amarillo Paliotol	1,8 g
Inhibidor de la corrosión de microgel 1	110 g
Glicidoxipropiltrimetoxisilano (Organosilano)	1% en peso de contenido en agua total
Disolución acuosa de Benzisotiazolinona (BIT)	0,1% en peso de formulación total
Agua desionizada (DI)	Para proporcionar 25% en peso de sólidos

- La formulación de imprimación no cromada F1 se pulverizó sobre superficie de aleación (Al-2024) de aluminio que experimentó ataque FPL para ensayo de corrosión de rayado. FPL se refiere a un tratamiento de ataque de superficies para tratar metales según ASTM D 2651. Por comparación, también se pulverizó una formulación de imprimación a base de cromato BR 6747-1 disponible en Cytec Industries Inc., (como control) y una formulación de imprimación sin cromato BR 6700-1 disponible en Cytec Industries Inc., (como referencia) sobre superficies de aleación (Al-2024) de aluminio que experimentaron ataque FPL para el mismo ensayo de corrosión de rayado. BR 6700-1 contiene un inhibidor de la corrosión HALOX[®] inorgánico, comercialmente disponible, (compuesto a base de fosfato de cinc). Para ensayos mecánicos, se realizó anodización de ácido fosfórico (AAF) según ASTM D 3933 después de ataque FPL. Se curaron las formulaciones de imprimación a 121 °C (250°F) durante 1 h y se sometieron a tres ensayos de corrosión después de 1.000 horas (42 días) de exposición a niebla salina (ASTM B 117): a) ensayo de corrosión de rayado (ASTM D 1654) y b) ensayo de cizalladura de un solo solapado (ASTM D1002) con un adhesivo con base epoxídica FM 73 de Cytec Industries Inc., y c) despegue de la línea de pegado con adhesivo FM 73.
- La formulación de imprimación no cromada, con base acuosa, F1, proporcionó realización de corrosión comparable a la imprimación cromada BR 6747-1 después de ensayo de rayado de 1.000 h y no se encontró un sitio de corrosión obvio, mientras que la formulación de imprimación no cromada BR 6700-1 usando inhibidor inorgánico HALOX[®] mostró varios sitios de corrosión próximos a dos líneas de rayado.
- La **Tabla 2** muestra que la formulación de imprimación no cromada, con base acuosa, F1, proporcionó resistencia al cizallamiento del solapado, antes y después de exposición a sal, que es comparable a imprimación cromada BR 6747-1 (control) y sustancialmente mayor que la imprimación no cromada BR 6700-1 usando inhibidor inorgánico HALOX[®]. La **Tabla 2** también indica que la formulación de imprimación con base acuosa F1 dio como resultado resistencia al despegue de la línea de pegado antes y después de exposición a sal de 1.000 horas que es comparable a imprimación cromada BR 6747-1 (control) y mejor que la imprimación no cromada BR 6700-1.

TABLA 2

Inhibidores (°C)	Resistencia al cizallamiento del solapado promedio antes de exposición a sal (psi) [x 6.895 Pa]	Resistencia al cizallamiento del solapado promedio después de exposición a sal de 1.000 h (psi) [x 6.895 Pa]	Despegue de rodillo flotante promedio antes de exposición a sal (psi) [x 6.895 Pa]	Despegue de rodillo flotante promedio después de exposición a sal de 1.000 h (psi) [x 6.895 Pa]
BR 6747-1 (a base de cromato)	6.372	5.915	64	57
BR 6700-1 (Sin cromato)	5.500	5.250	64	46
Imprimación no cromada F1	6.366	5.492	70	50

Ejemplo 2

5 Se preparó una formulación de imprimación no cromada, con base acuosa, F2, según la formulación descrita en la **Tabla 3**. "% en peso" se refiere a porcentaje en peso.

TABLA 3 - Formulación de imprimación sin cromato F2

Componentes	Cantidades
Dispersión no iónica de resina epoxídica de Bisfenol A sólida en agua	43 g
Dispersión acuosa de resina novolaca de Bisfenol A epoxidada con una funcionalidad epoxi promedio de 3	23 g
Producto de reacción sólido de epiclorohidrina y bisfenol A	5 g
2,2-Bis-4-(4-aminofenoxi)fenilpropano	10 g
Tolueno-2,4-bis-(N,N'-dimetilurea)	4 g
Amarillo Paliotol	1 g
Inhibidor de la corrosión de microgel 1	65 g
Sílice amorfa (Cabosil)	0,2 g
Glicidoxipropiltrimetoxisilano (Organosilano)	1% en peso de contenido en agua total
Disolución acuosa de Benzisotiazolinona (BIT)	0,1 el peso de formulación total
Agua DI	Para proporcionar 20% en peso de sólidos

La formulación F2 anterior y la formulación de imprimación cromada BR 6747-1 (control) fueron pulverizadas sobre superficie que experimentó ataque FPL de aleación de aluminio Al-2024 para ensayos de corrosión de rayado. Para

- 5 ensayos mecánicos, se realizó anodización de ácido fosfórico después de ataque FPL. Las formulaciones de imprimación se curaron a 121 °C (250°F) durante 1 h y se sometieron a tres ensayos de corrosión después de 1.000 horas (42 días) de exposición a niebla salina (ASTM B 117): a) ensayo de corrosión de rayado (ASTM D 1654) y b) despegue de la línea de pegado con adhesivo FM 73. La formulación de imprimación no cromada F2 usando inhibidor de microgel dio como resultado una realización de corrosión de rayado de 1.000 h comparable a la imprimación cromada BR 6747-1.

Ejemplo 3

Preparación de inhibidor de la corrosión de microgel 2

- 10 Se preparó látex de microgel por polimerización en emulsión a 70 °C con atmósfera de nitrógeno usando una mezcla de monómero de 75 g de acrilato de etilo (AE), 60 g de metacrilato de metilo (MAM), 105 g de ácido metilmetacrílico, 30 g de dimetacrilato de dietilenglicol (DMAEG) y 30 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (TMATMP), 0,12 g de persulfato de sodio como iniciador y 30 g de abex 8018 como emulsionante. El látex de microgel resultante presentó un contenido en sólidos de 15-20% de sólidos y partículas de microgel con tamaño de partícula promedio de 50 nm - 80 nm.
- 15 Se disolvió inhibidor orgánico carboxibenzotriazol de 180 g en mezcla de isopropanol y agua de relación 80/20 a 50 °C. Después se añadió esta mezcla al nanolátex de microgel y se agitó durante 1 hora. Se hincharon las partículas de látex a 160 nm - 200 nm de tamaño. El látex inhibidor de microgel con 20-30% en peso de sólidos se obtiene después de deshinchamiento de las partículas por eliminación de isopropanol a 60 °C a vacío. La partícula de microgel inhibidora de microgel resultante se refiere en la presente memoria como "inhibidor de la corrosión de microgel 2".
- 20

Se describe una formulación de imprimación no cromada, con base acuosa, F3, según la formulación descrita en la **Tabla 4**. "% en peso" se refiere a porcentaje en peso.

TABLA 4 - Formulación no cromada F3

Componentes	Cantidad
Dispersión no iónica de resina epoxídica de Bisfenol A sólida en agua	133 g
Dispersión acuosa de resina novolaca de Bisfenol A epoxidada con una funcionalidad epoxi promedio de 3	72 g
Producto de reacción sólido de epiclorohidrina y bisfenol A	9 g
Agente de curado de amina (mezcla de aminas alifáticas y resina fenólica)	11 g
Agente de curado de imidazol	4 g
Sílice amorfa	0,3 g
Cianoguanidina (DICY)	3 g
Pigmento amarillo Paliotol	1,8 g
Inhibidor de la corrosión de microgel 2	110 g
Glicidoxipropiltrimetoxisilano (Organosilano)	1% en peso de contenido en agua total
Disolución acuosa de Benzisotiazolinona (BIT)	0,1% en peso de formulación total
Agua DI	Para proporcionar 25% en peso de sólidos

Se pulverizó la formulación mostrada anteriormente y el control BR 6747-1 de imprimación cromada sobre aleación Al-2024 que experimentó ataque FPL para ensayos de corrosión de rayado. Para ensayos mecánicos, se realizó anodización de ácido fosfórico después de ataque FPL. Las imprimaciones se curaron a 121 °C (250°F) durante 1 h y se sometieron a tres ensayos de corrosión después de 1.000 horas (42 días) de exposición a niebla salina (ASTM B 117): a) ensayo de corrosión de rayado (ASTM D 1654) y b) despegue de la línea de pegado con adhesivo FM 73. La formulación de imprimación no cromada novedosa F3 usando inhibidor 2 de corrosión de microgel mostró una realización de corrosión de rayado de 1.000 h comparable a la imprimación cromada BR 6747-1.

Ejemplo 4

Se preparó una formulación de imprimación no cromada, con base acuosa, F4, según la formulación descrita en la **Tabla 5**. "% en peso" se refiere a porcentaje en peso.

TABLA 5 – Formulación de imprimación no cromada F4

Componentes	Cantidades
Resina Novolaca de Cresol epoxídica	50 g
2,2-Bis-4-(4-aminofenoxi)fenilpropano	19 g
Pigmento amarillo Paliotol	0,45 g
Sílice amorfa	0,2 g
Inhibidor de la corrosión de microgel 1	125 g
Glicidoxipropiltrimetoxisilano (Organosilano)	0,25% en peso de contenido en agua total
Disolución acuosa de Benzisotiazolinona (BIT)	0,1% en peso de formulación total
Agua DI	Para proporcionar 20% en peso de sólidos

Se pulverizó la formulación de imprimación anterior F4 y formulación de imprimación a base de cromato BR 6750 disponible en Cytec Industries Inc., (como control) sobre superficie de aleación de aluminio Al-2024 que experimentó ataque FPL para ensayos de corrosión de rayado. Para ensayos mecánicos, se realizó anodización de ácido fosfórico después de ataque FPL. Las formulaciones de imprimación se curaron a 177 °C (350°F) durante 1 h y se sometieron a tres ensayos de corrosión después de 1.000 horas (42 días) de exposición a niebla salina (ASTM B 117): a) ensayo de corrosión de rayado (ASTM D 1654) y b) despegue de la línea de pegado con adhesivo FM 350NA. La formulación de imprimación no cromada novedosa F4 usando inhibidor 1 de corrosión de microgel mostró una realización de corrosión de rayado de 1.000 h comparable a la formulación de imprimación a base de cromato BR 6750.

Ejemplo 5

Formulación de imprimación comparativa con benzotiazol puro.

Por comparación, se preparó una formulación de imprimación según la formulación P1 descrita en la **Tabla 6**. "% en peso" se refiere a porcentaje en peso.

TABLA 6 – Formulación P1

Componentes	Cantidad
Dispersión no iónica de resina epoxídica de Bisfenol A sólida en agua	738 g
Polímero de resina epoxídica y bisfenol A	95,6 g
Un producto de reacción sólido de alto peso molecular de epiclorohidrina y	121,7 g

Componentes	Cantidad
bisfenol A	
BAPP	92 g
Agente de curado de amina (Omnicure 24)	27 g
Pigmento amarillo Paliotol	7,3 g
Sílice amorfa	16 g
Agua DI	Para proporcionar 57% en peso de sólidos

Con posterioridad, se combinaron 150 g de la formulación de imprimación P1 con 12,6 g de HALOX Z-PLEX 111 (un inhibidor de la corrosión a base de fosfato de cinc), 25,2 g de 2-amino-6-metilbenzotiazol puro (sin encapsulación de microgel) y 414 g de agua DI para formar una formulación de imprimación inhibidora de la corrosión.

- 5 Después de almacenamiento durante la noche en condiciones ambientales, se observó que se formaban grandes bloques de pequeños agregados sólidos en la formulación de imprimación preparada y no se podían volver a dispersar, indicando que la adición directa de 2-amino-6-metilbenzotiazol puro ocasionaba que la formulación perdiera su estabilidad. Por el contrario, las formulaciones que contenían los inhibidores 1 y 2 de la corrosión de microgel (Formulaciones F1-F4) mantuvieron su estabilidad coloidal después de almacenamiento a largo plazo,
- 10 durante un mes en condiciones ambientales.

REIVINDICACIONES

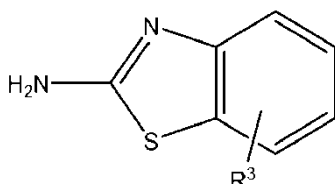
1. Un microgel inhibidor de la corrosión, discreto, que comprende:

una red polimérica reticulada creada por polimerización de monómeros seleccionados de: monómeros acrílicos monofuncionales o bifuncionales; monómeros metacrílicos monofuncionales o bifuncionales; monómeros vinílicos monofuncionales y combinaciones de los mismos y

compuestos inhibidores de la corrosión, orgánicos, atrapados o inmovilizados en la red polimérica;

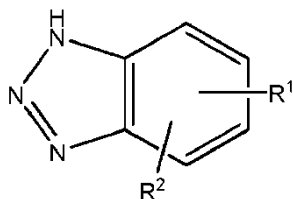
en el que los compuestos inhibidores de la corrosión se seleccionan de lo siguiente:

(a) compuestos a base de aminobenzotiazol con la fórmula:



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

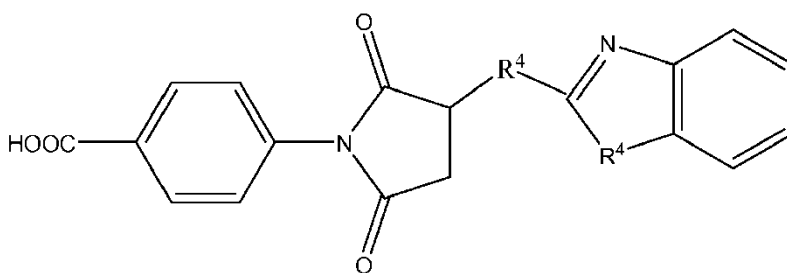
(b) compuestos a base de benzotriazol con la fórmula:



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

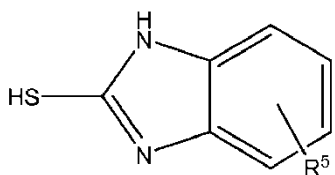
en la que R^2 se elige de H y C_nH_{2n+1} ;

(c) compuestos a base de fenilmaleimida con la fórmula:



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

(d) compuestos a base de mercaptobenzimidazol con la fórmula:



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

en el que los compuestos inhibidores de la corrosión son liberables de la red polimérica con la exposición a una condición que desencadene la corrosión seleccionada de: cambio de pH, exposición a humedad, aumento de temperatura y combinación de los mismos.

2. El microgel según la reivindicación 1, en el que algunos compuestos inhibidores de la corrosión están unidos mediante enlaces covalentes a la red polimérica reticulada y algunos compuestos inhibidores de la corrosión están físicamente atrapados o inmovilizados en la red.

5 3. Una composición de imprimación inhibidora de la corrosión, sin cromato, que es curable a una temperatura mayor que 200°F (93°C), comprendiendo dicha composición de imprimación:

al menos una resina epoxídica;

un agente de curado para curado a una temperatura mayor que 200°F (93°C);

un organosilano que comprende un grupo hidrolizable y

microgeles inhibidores de la corrosión, en la que cada microgel es como se describe en la reivindicación 1.

10 4. La composición de imprimación según la reivindicación 3, en la que el agente de curado es un aminocompuesto seleccionado de: aminas aromáticas; aminotriazina sustituida; poliamina modificada; dicianadiamida (DICY); agentes de curado a base de bis-urea; aductos amino-epoxídicos; diaminas; imidazoles y combinaciones de los mismos.

15 5. La composición de imprimación según la reivindicación 4, en la que el agente de curado de amina es bis(3-aminopropil)-piperazina (BAPP) o una amina aromática seleccionada de: 4,4'-diaminodifenilmetano; 2,2-bis(4-[4-aminofenoxi]fenil)propano; 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilsulfona; oligómeros de poliarileno terminados en amino e hidroxilo en los que los grupos fenilo repetidos están separados por uno de los grupos éter, sulfuro, carbonilo, sulfona y carbonato.

20 6. La composición de imprimación según la reivindicación 4, en la que el agente de curado de amina es seleccionado de: 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; 2,2-bis([4-(4-amino-2-trifluorofenoxi)]fenil)hexafluoropropano; 4,4'-[1,4-fenilen(1-metiletilideno)]-bis(bencenoamina).

7. Un método para formar microgeles inhibidores de la corrosión, comprendiendo dicho método:

25 a) formar microgeles discretos por polimerización en emulsión de monómeros (1) y monómeros (2) de reticulación multifuncionales en un medio líquido, en los que dichos monómeros (1) se seleccionan de: monómeros acrílicos monofuncionales o bifuncionales; monómeros metacrílicos monofuncionales o bifuncionales; monómeros vinílicos monofuncionales y combinaciones de los mismos y dichos monómeros (2) se seleccionan de: diacrilatos; dimetacrilatos; triacrilatos; trimetacrilatos; pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol; divinilbenceno (DVB), derivados de metilenbisacrilamida y combinaciones de los mismos;

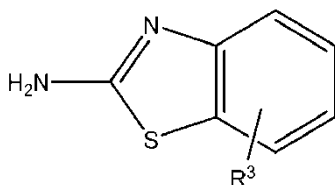
b) disolver un inhibidor de la corrosión orgánico en un medio acuoso que contiene un disolvente orgánico y agua;

30 c) mezclar los microgeles con el medio acuoso, ocasionando el hinchamiento de los microgeles y que los compuestos inhibidores de la corrosión orgánicos lleguen a quedar atrapados o inmovilizados en las redes poliméricas y

d) eliminar el disolvente para producir una emulsión de látex con microgeles de tamaños de partícula más pequeños;

en el que el inhibidor de la corrosión orgánico usado en la etapa (b) es seleccionado de:

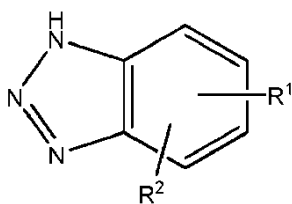
35 (i) compuestos a base de aminobenzotiazol con la fórmula:



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

(ii) compuestos a base de benzotriazol con la fórmula:

40

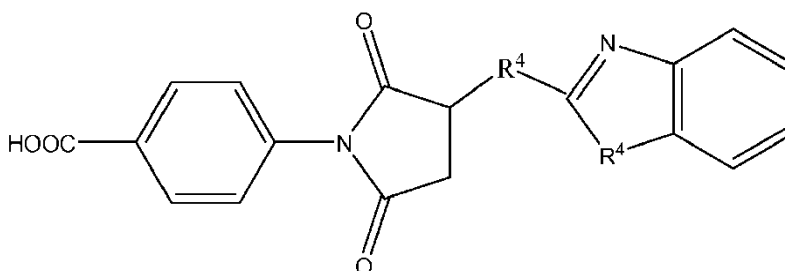


en la que R^1 se elige de H, C_nH_{2n+1} , COOH y OH;

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

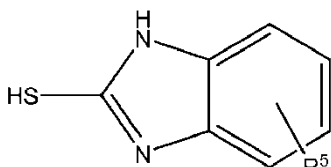
(iii) compuestos a base de fenilmaleimida con la fórmula:

5



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

(iv) compuestos a base de mercaptobenzoimidazol con la fórmula:



10

en la que R^5 se elige de: H, C_nH_{2n+1} , COOH y OH y n es un número entero.

8. El método según la reivindicación 7, que comprende además secar por pulverización la emulsión de látex resultado de la etapa (d) para producir partículas de microgel en una forma de polvo.

15 9. El método según la reivindicación 7, que comprende además desestabilizar y secar la emulsión de látex resultado de la etapa (d) para producir partículas de microgel en una forma de polvo.

10. Partículas inhibidoras de la corrosión en forma de polvo producidas por el método según la reivindicación 8 o 9.

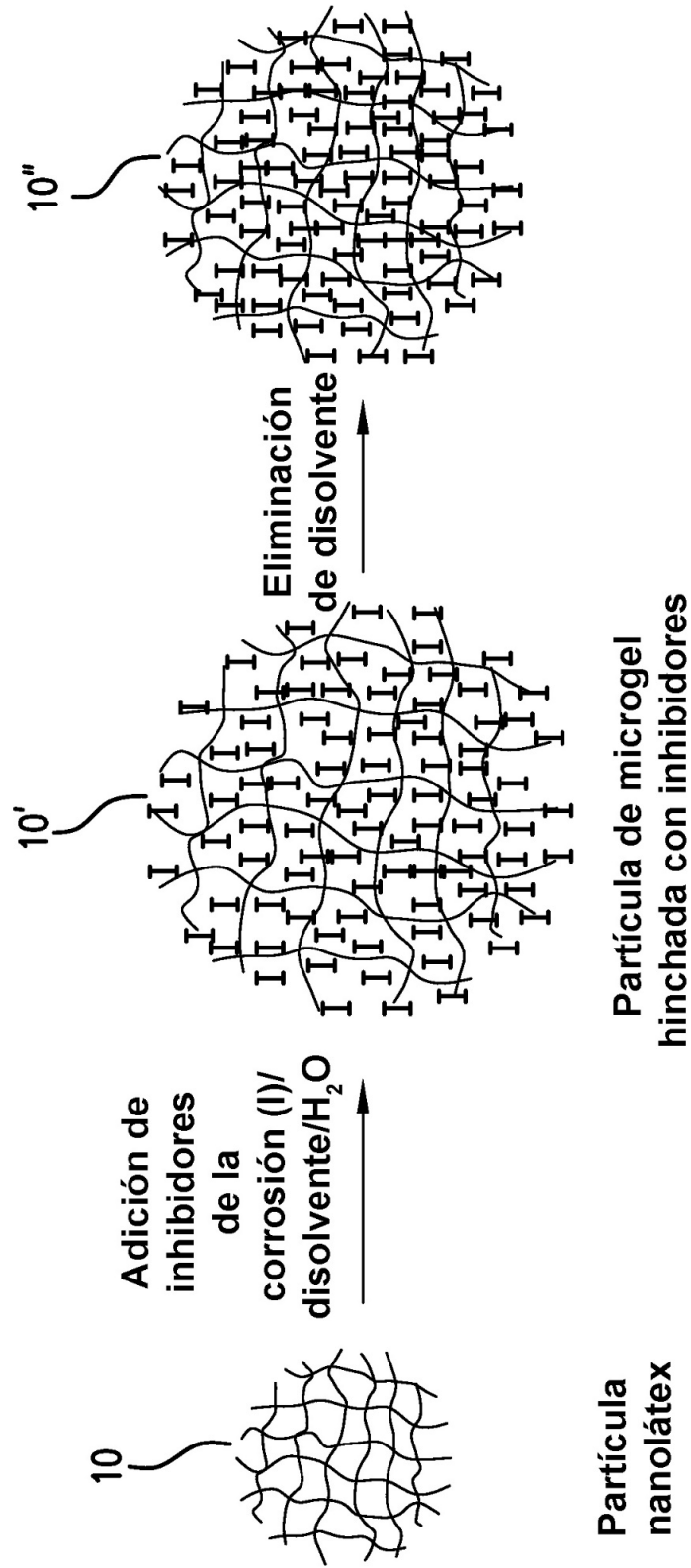


FIG.1