

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 574**

51 Int. Cl.:

C09J 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2014 PCT/US2014/052244**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2015 WO15050643**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2014 E 14766268 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 3052576**

54 Título: **Composición acuosa de imprimación para mejorar la formación de películas y método para usar la misma**

30 Prioridad:

04.10.2013 US 201361886817 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHAO, YIQIANG;
KOHLI, DALIP KUMAR y
SHAH, GAURANG KUNAL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 641 574 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

Composición acuosa de imprimación para mejorar la formación de películas y método para usar la misma

5 En la fabricación de estructuras compuestas, particularmente en las industrias aeroespacial y automovilística, es convencional unir una estructura metálica fabricada a adherendos metálicos o compuestos utilizando adhesivos estructurales o estratificar una o más capas preimpregnadas de refuerzo fibroso impregnado con resina a la estructura metálica fabricada. La unión requiere típicamente curar los adhesivos estructurales después de que las estructuras se peguen. En general, para asegurar el mayor nivel de resistencia adhesiva, la superficie o las superficies metálicas se limpian escrupulosamente de suciedad, manchas, grasa y productos de oxidación de metales inmediatamente antes de la unión. Desgraciadamente, este procedimiento no se puede usar generalmente 10 la mayoría de las veces ya que las operaciones de limpieza y unión a menudo están separadas por largos períodos de tiempo inactivo. Durante tales períodos, la superficie metálica se puede hidrolizar, reduciendo la resistencia adhesiva de la unión. Una solución para vencer esta dificultad es aplicar una imprimación sobre la superficie o las superficies metálicas limpiadas.

15 Las imprimaciones convencionales se han preparado a menudo a partir de resinas termoestables disueltas en disolventes orgánicos volátiles, p. ej. acetona, alcohol isopropílico, tetrahidrofurano (THF), metil-etil-cetona, etilenglicol, xileno, tolueno, acetato de etilo y similares. Estas imprimaciones al disolvente pueden formar películas lisas cuando se pulverizan sobre superficies metálicas antes del curado. Sin embargo, el uso de imprimaciones que contienen grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles ("VOC") está bajo un escrutinio creciente por 20 razones tanto toxicológicas como medioambientales. Por consiguiente, las imprimaciones al agua se están haciendo más deseables. Sin embargo, las imprimaciones de unión al agua disponibles comercialmente que contienen resinas epoxídicas tienden a formar un revestimiento pulverulento (en polvo) cuando se aplican a través de pulverización, u la película secada al aire resultante tiene poca resistencia al rayado o el frotamiento antes del curado. Esto puede ser un problema en la unión estructural si la imprimación se elimina por raspado antes del curado. La resistencia al rayado o el frotamiento se refiere a la capacidad de la película de imprimación, después de secarse al aire, para resistir el rayado o frotamiento (es decir ser retirada por frotamiento) durante el manejo de la pieza metálica con la película de imprimación sobre la misma. 25

30 Otra consideración significativa en el uso de imprimaciones es la durabilidad y la resistencia a la corrosión de las juntas formadas entre la superficie metálica y el material unido a la superficie metálica. Esto es particularmente importante en aplicaciones estructurales, tales como estructuras de aeronaves, debido a que estas juntas están expuestas a una amplia gama de condiciones ambientales con temperaturas extremas, alta humedad y ambientes marinos muy corrosivos. Para evitar el fallo de las juntas así como cumplir los restrictivos estándares de las aeronaves comerciales de pasajeros y de carga, las juntas unidas con adhesivo de los componentes estructurales 35 deben soportar duras condiciones ambientales y, en particular, resistencia a la corrosión el desmantelamiento en ambientes húmedos cargados de sal, especialmente lo que resultan de aerosol marino o materiales de deshielo. El fallo de estas juntas a menudo empieza con la difusión de agua a través del adhesivo seguido por la corrosión de la estructura metálica subyacente.

40 Sigue habiendo una necesidad de un método para unir superficies metálicas usando formulaciones de imprimación que puedan formar películas sustancialmente lisas mediante pulverización y, al mismo tiempo, cumplir las regulaciones medioambientales, proporcionar buen comportamiento de unión y protección frente a la corrosión.

Sumario

45 Se divulga en la presente un método para aplicar una composición de imprimación para unión, al agua, en una parte, sobre una superficie metálica de un primer sustrato antes de unir la superficie metálica a un segundo sustrato a través de un adhesivo curable. La composición de imprimación para unión en una dispersión al agua que contiene agua, una o más resinas epoxídicas, uno o más agentes de curado, un compuesto de silano, una baja cantidad de carbonato de propileno (PC) y aditivos opcionales.

Breve descripción de los dibujos

50 La **FIG. 1A** es una imagen fotográfica que muestra la superficie de una película de imprimación formada por una formulación que contiene carbonato de propileno según una realización.

La **FIG. 1B** es una imagen fotográfica que muestra la superficie de una película de imprimación formada por una formulación de control sin disolvente.

55 La **FIG. 2** es una imagen fotográfica que muestra la superficie de una película de imprimación formada por una formulación que contiene carbonato de propileno según otra realización.

Descripción detallada

La composición de imprimación para unión de la presente divulgación proporciona protección frente a la corrosión y una capacidad de unión mejorada de materiales metálicos, particularmente, aluminio y aleaciones de aluminio usadas en la industria aeroespacial. Se ha encontrado que la presencia de carbonato de propileno mejora la formación de película de la composición de imprimación al mejorar la formación de una película de imprimación lisa que es resistente al rayado y resistente al frotamiento antes del curado y resistente a la limpieza con disolventes después del curado. Además, el carbonato de propileno puede funcionar como un agente tamponador al reaccionar con ciertos agentes de curado/catalizadores solubles en agua en las composiciones de imprimación para estabilizar así como proporcionar un pH neutro (alrededor de $7 \pm 0,5$). Algunos agentes de curado y catalizadores solubles en agua, tales como el imidazol, tienden a disolverse en la composición de imprimación al agua para formar una solución con un pH muy básico, afectando de ese modo negativamente a la adherencia de la película de imprimación a la superficie metálica. Como tal, el carbonato de propileno es un componente multifuncional en la composición de imprimación.

Un aspecto de la presente divulgación se dirige a un método de aplicación de la composición de imprimación para unión al agua sobre una superficie metálica de un primer sustrato antes de unir la superficie metálica a un segundo sustrato. La composición de imprimación para unión es una dispersión al agua (o acuosa) que tiene un contenido de sólidos de 10% a 25%, y que contiene: agua, una o más resinas termoestables, agente o agentes de curado/catalizador o catalizadores, un compuesto de silano y una baja cantidad de carbonato de propileno (PC). La cantidad de PC, en porcentaje en peso, es menor de 15% p (porcentaje en peso) basado en el peso total de la composición, preferiblemente, dentro del intervalo de 1% p a 10% p. En algunas realizaciones, la cantidad de PC puede ser de aproximadamente 10-15 g/l de composición de imprimación al agua. La composición de imprimación para unión se podría aplicar sobre una superficie metálica al pulverizar para formar una película de imprimación continua y lisa. El término "lisa" en este contexto se refiere a una película que tiene una superficie regular que está sustancialmente libre de proyecciones, grumos o indentaciones perceptibles, y no es de apariencia pulverulenta. Por otra parte, la película de imprimación pulverizada es capaz de secarse al aire a temperatura ambiente (21°C - 26°C) en 30 minutos o menos, p. ej. 15-30 minutos. Debido al bajo nivel de carga de PC, la composición de imprimación cumple fácilmente los actuales requisitos de OSHA (Occupational Safety and Health Administration) y REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals). Actualmente, el carbonato de propileno se considera en los Estados Unidos un compuesto químico no VOC.

Para la unión adhesiva de un sustrato metálico a otro sustrato (sustrato metálico o compuesto), la composición de imprimación al agua de la presente divulgación se puede aplicar sobre una superficie metálica al pulverizar o aplicar con brocha para formar una película de polímero curable. Después de secarse al aire a temperatura ambiente durante menos de 30 minutos, la película de polímero curable es resistente al rayado y el frotamiento. Preferiblemente, la superficie metálica se pretrata antes de aplicar la composición de imprimación a fin de mejorar la adherencia de la superficie metálica a la película de imprimación posteriormente aplicada y proporcionar resistencia a la corrosión a la superficie metálica. La película de imprimación se cura en un horno a una temperatura elevada (p. ej. 121°C o 177°C (250°F o 350°F) durante una hora) antes del montaje de la unión. La superficie imprimada del sustrato metálico se adhiere a continuación al segundo sustrato al proporcionar una película adhesiva polimérica curable entre la superficie imprimada y el segundo sustrato. El segundo sustrato puede ser otro sustrato metálico o un sustrato compuesto formado por fibras de refuerzo embebidas en o impregnadas con una resina de matriz. El adhesivo se puede aplicar sobre una superficie del segundo sustrato o, alternativamente, el adhesivo se puede aplicar sobre la superficie imprimada del primer sustrato. A continuación, el montaje resultante se somete a curado a una temperatura elevada para curar el adhesivo y, por consiguiente, para producir una estructura unida. El curado se puede llevar a cabo al aplicar calor y presión al montaje. La composición de imprimación se formula de modo que pueda ser compatible con adhesivos poliméricos curables convencionales (particularmente, adhesivos epoxidicos) que son curables a temperaturas dentro del intervalo de 121°C a 177°C (250°F a 350°F).

El término "sustrato", según se usa en la presente, incluye capas y estructuras de cualquier conformación y configuración.

Los términos "curar" y "curado", según se usan en la presente, se refieren al endurecimiento de un material polimérico mediante la reticulación de las cadenas del polímero, efectuado mediante aditivos químicos, radiación ultravioleta o calor. Los materiales que son "curables" son aquellos capaces de ser curados, es decir de endurecerse.

Cuando el segundo sustrato es un sustrato compuesto formado por fibras de refuerzo y resina de matriz, la resina de matriz puede curarse parcialmente o totalmente, o no curarse. Cuando la resina de matriz no está curada o solo está parcialmente curada antes de la unión adhesiva de los dos sustratos, el curado completo de la resina de matriz se produce simultáneamente con el curado del adhesivo durante la fase de unión.

La composición de imprimación se puede aplicar (p. ej. mediante pulverización) a la superficie metálica en varias capas hasta que se consiga un grosor de película deseado. Por ejemplo, la cantidad de composición de imprimación

se aplica de modo que la película de imprimación curada pueda tener un grosor de aproximadamente 0,0025 cm a aproximadamente 0,0076 cm (de 0.0001 pulgadas a 0,0003 pulgadas).

5 La composición de imprimación al agua divulgada en la presente incluye preferiblemente inhibidores de la corrosión inorgánicos u orgánicos para mejorar adicionalmente el comportamiento anticorrosión a largo plazo.

10 Para potenciar la adhesión de la superficie metálica a la película de imprimación polimérica posteriormente aplicada, la superficie metálica se puede pretratar antes de aplicar las composiciones de imprimación sobre la misma. Tratamientos superficiales adecuados incluyen mordentado en húmedo, anodización tal como anodización con ácido fosfórico (PAA) y anodización con ácido fosfórico/ácido sulfúrico (PSA) y procedimientos sol-gel que son conocidos por los expertos en la técnica. Un ejemplo más específico de un tratamiento superficial adecuado es ASTM D2651, que incluye la limpieza con una solución jabonosa, seguida de mordentado en húmedo y a continuación anodización con ácido. La composición de imprimación al agua divulgada en la presente se formula para que sea compatible con estos diversos tratamientos superficiales.

15 La PAA implica típicamente usar ácido fosfórico (p. ej. ASTM D3933) para formar superficies de óxido metálico, y la PSA implica típicamente usar ácido fosfórico-sulfúrico para formar superficies de óxido metálico. La anodización produce una superficie rugosa porosa en la que puede penetrar la composición de imprimación. La adhesión resulta principalmente de entrelazamiento mecánico entre la superficie rugosa y la película de imprimación.

20 El procedimiento sol-gel implica típicamente el crecimiento de polímeros de metal-oxo a través de las reacciones de hidrólisis y condensación de una solución acuosa de silano organofuncional y precursores de alcóxido de circonio para formar redes poliméricas inorgánicas sobre la superficie metálica. El revestimiento sol-gel puede proporcionar buena adherencia entre la superficie metálica y la película de polímero posteriormente aplicada a través de unión química covalente.

25 Resinas termoestables

30 Las resinas termoestables preferidas son las resinas epoxídicas. Resinas epoxídicas adecuadas incluyen resinas epoxídicas multifuncionales que tienen funcionalidad de al menos aproximadamente 1,8, o al menos aproximadamente 2 funcionalidades. Las resinas epoxídicas son éteres glicidílicos sólidos, opcionalmente de cadena extendida, 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. Por otra parte, las resinas epoxídicas pueden tener 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.

35 Las resinas epoxídicas pueden estar en forma sólida, o una dispersión de epóxido sólido. La resina epoxídica en fase dispersada puede ser una dispersión de más de una resina epoxídica en la forma de una mezcla de partículas distintas, o puede consistir en un solo tipo de partículas que contienen más de una resina epoxídica por partícula. Así, un epóxido flexibilizador tal como los epóxidos bisfenol A o bisfenol F de peso molecular superior se puede combinar con un epóxido resistente a altas temperaturas tal como tetraglicidil-metilen-dianilina (TGMDA), a continuación la mezcla se enfría, se tritura o se dispersa en partículas sólidas del tamaño requerido. Ventajosamente, estas mismas resinas epoxídicas se podrían dispersar separadamente sin combinación.

40 Se puede usar una mezcla de diferentes resinas epoxídicas. En una realización, la mezcla de resinas epoxídicas incluye resina epoxídica de novolaca y éter diglicidílico de resina de bisfenol A ("DGEB"). Ejemplos incluyen resinas epoxídicas de novolaca tales como Épirez 5003 disponible de Huntsman, y resinas epoxídicas de bisfenol A tales como XU-3903 disponible de Huntsman y D.E.R. 669 disponible de Dow Chemical Co. En otra realización, la mezcla de resinas contiene una resina epoxídica que tiene una funcionalidad de aproximadamente 4 o menos y una resina epoxídica que tiene una funcionalidad de aproximadamente 5 o más. El uso de resinas epoxídicas de funcionalidad superior, es decir, resinas epoxídicas que tienen una funcionalidad de cinco o más, en cantidades menores, es adecuado, por ejemplos menos de 40% p basado en la suma de los pesos de todas las resinas epoxídicas de la composición. Se ha encontrado que el uso de estas resinas epoxídicas de funcionalidad superior en estas cantidades menores incrementa la resistencia a disolventes de la composición de imprimación curada sin reducir sustancialmente las propiedades adhesivas.

45 En una realización, la composición de imprimación incluye una mezcla de las siguientes resinas epoxídicas:

60 1) de 30 a 70% p de una resina epoxídica que tiene una funcionalidad de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 4 y un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 400 a aproximadamente 800;

2) de 5 a 20% p de una resina epoxídica que tiene una funcionalidad de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 4 y un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 2000 a aproximadamente 8000; y

3) de 10 a 40% p de una resina epoxídica que tiene una funcionalidad de aproximadamente 5 o más y que tiene un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 100 a aproximadamente 400,

en donde los porcentajes en peso totalizan 100% basado en el peso total de la mezcla de epóxidos.

5 La cantidad total de resina o resinas epoxídicas puede ser aproximadamente 20-60% en peso basado en el peso total de la composición de imprimación.

Agentes de curado y catalizadores

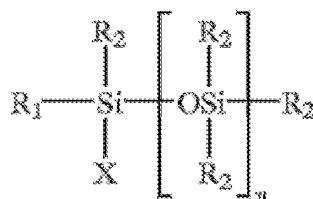
10 La composición de imprimación al agua contiene uno o más agentes de curado y/o catalizadores que pueden ser solubles en agua o insolubles en agua. Agentes de curado adecuados incluyen una aminotriacina sustituido soluble en agua tal como 2-β-(2'-metilimidazolil-1'1-etil-4,5-diamino-s-triacina (que está disponible comercialmente como CUREZOL 2 MZ-Azine®); una poliamina modificada, p. ej. Ancamine 2014®; diciandiamida (DICY), o un agente de curado insoluble en agua tal como un agente de curado basado en bisurea (tal como Omicure 24 de CVC Chemicals) o toluen-2,4-bis(N,N'-dimetilurea) (tal como Omicure U-24 de CVC Chemicals); aductos de amina-epóxido y/o una amina aromática tal como bis(3-aminopropil)-piperacina (BAPP) (disponible de BASF).

20 Se pueden añadir catalizadores como un componente opcional para acelerar el curado/la reticulación de las resinas termoestables o para potenciar el curado a temperaturas inferiores. Se pueden añadir catalizadores sólidos dispersables en agua cuando un agente de curado particular no sea suficientemente activo a la temperatura de calentamiento de la composición de imprimación para efectuar el curado de la composición de imprimación. Por ejemplo, cuando un agente de curado es activo a 177°C (350°F), se añade un catalizador para permitir el curado a alrededor de 121°C (250°F). El catalizador puede ser soluble en agua o insoluble en agua, y puede estar en forma de partículas que tiene un tamaño de partícula tal que esencialmente 100 por cien de las partículas tengan un diámetro medio de menos de aproximadamente 30 µm. El diámetro medio de las partículas se puede medir mediante el método de difracción de luz láser usando instrumentos tales como Malvern Mastersizer 2000 y Horiba LA-910. Catalizadores típicos que se pueden emplear incluyen, pero no se limitan a: bisureas, imidazoles bloqueados, imidazoles sustituidos u otras aminas bloqueadas tales como aductos de amina/epóxido, hidracinas, etc.

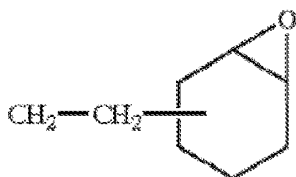
30 El agente o los agentes de curado, individualmente o en combinación con uno o más catalizadores, pueden estar presentes en cantidades de aproximadamente 2 a 30 partes por 100 partes de la resina epoxídica en total (es decir cantidad total de epóxido o epóxidos).

35 Compuestos de silano

40 El compuesto de silano en la composición de imprimación al agua tiene grupos funcionales silano que pueden reaccionar con o unirse al material que se va a unir a una superficie metálica. Compuestos de silano adecuados incluyen organosilanos. Se prefieren organosilanos que tienen grupos hidrolizables. En ciertas realizaciones, los organosilanos tienen la siguiente fórmula general:

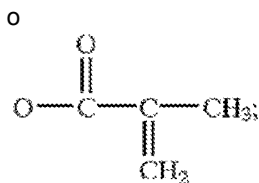


45 en la que n es mayor que o igual a 0; en la que cada X es OH, OCH₃ y OCH₂H₅; en la que R₁ es CH=CH₂,



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





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

5 Ejemplos de organocompuestos de silano disponibles comercialmente adecuados son los disponibles de OSI Specialties Inc., Danbury, Conn. incluyendo, pero no limitados 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 solución de aminoalquilsilicona; A-1170, una bis-(gamma-trimethoxisililpropil)amina; Y-9669, un N-fenil-gamma-aminopropil-trimethoxisilano; Y-11777, una solución de aminoalquilsilicona/agua; e Y-11870, una solución de silano con funcionalidad epoxi. Otros organosilanos disponibles comercialmente adecuados, pero no se limitan a, Z-6040, un gamma-glicidoxipropil-trimethoxisilano de Dow Corning, Midland, Mich., HS2759, un silano con funcionalidad epoxi acuoso; HS2775, una solución acuosa de aminosilano; y HS2781 una solución acuosa de silano oligómero con grupos amino y vinilo, vendidos todos por Huls America Inc., N.J. Otro ejemplo es el 3-glicidoxipropilmetoxisilano, que se vende bajo la marca comercial Z-6040.

20 Generalmente, el organosilano está presente en la composición de imprimación al agua en cantidades que varían de aproximadamente 0,01 a 15 partes por 100 partes de agua, preferiblemente de aproximadamente de aproximadamente 0,1 a 10 partes por 100 partes de agua.

El organosilano puede estar en forma líquida o de polvo que se puede añadir directamente a la composición de imprimación al agua.

25 Inhibidores de la corrosión

30 Se pueden usar cromatos o inhibidores de la corrosión sin cromato en la composición de imprimación al agua divulgada en la presente, sin embargo, para cumplir las regulaciones medioambientales, sanitarias y de seguridad, se prefieren compuestos sin cromato. Ejemplos de inhibidores de la corrosión de cromato adecuados incluyen cromato de estroncio, cromato de bario, cromato de cinc y cromato de calcio. Inhibidores de la corrosión sin cromato incluyen compuestos inorgánicos que contienen uno o más iones seleccionados del grupo que consiste en NaVO₃, VO₄, V₂O₇, fosfato, fosfonato, molibdato, cerio y borato. Ejemplos de inhibidores de la corrosión sin cromato inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, un anión metavanadato, yal como metavanadato sódico, una combinación de un molibdato y metavanadato, o cualesquiera combinaciones de molibdato, metavanadato, fosfato, fosfonato, cerio y borato. También son adecuados inhibidores de la corrosión orgánicos, incluyendo los que están anclados químicamente a la superficie de una partícula o encapsulados y se pueden liberar en caso de corrosión. Ejemplos de estos inhibidores de la corrosión orgánicos liberables se describen en la Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. 2010/0247922, publicada el 30 de septiembre de 2010. Se puede usar una combinación de diferentes inhibidores de la corrosión.

40 La cantidad total de inhibidor de la corrosión puede estar dentro del intervalo de 1-7% p basado en el peso total de la composición de imprimación.

45 Aditivos opcionales

La composición de imprimación al agua puede contener opcionalmente colorantes, pigmentos y cargas inorgánicas convencionales. La cantidad total de estos aditivos opcionales es menor de 3% p, por ejemplo, de 0,1% p a 2% p. Un beneficio de las composiciones que contienen colorantes o pigmentos es que la cobertura superficial se puede evaluar más fácilmente por métodos visuales. Las cargas inorgánicas, en forma de partículas, se añaden a fin de controlar la reología para el procedimiento de aplicación y la estabilidad. Cargas inorgánicas adecuadas incluyen sílice de pirólisis, partículas de arcilla, y similares.

Según una realización, la composición de imprimación al agua es una dispersión pulverizable que tiene un pH de 6-8 y que contiene:

55 (i) 20-60% p de una o más resinas epoxídicas;

(ii) 2-30 partes de agente o agentes de curado, individualmente o en combinación con un catalizador o catalizadores, por 100 partes de resinas o resinas epoxídicas en total;

(iii) organosilano en una cantidad de 0,1 a 10 partes por 100 partes de agua;

(iv) 1-10% p de carbonato de propileno;

(v) 1-7% p de al menos un inhibidor de la corrosión de cromato o sin cromato;

(vi) opcionalmente, 0,1-2% p de cargas inorgánicas en forma de partículas y/o pigmento/colorantes;

5 (vii) agua para proporcionar 10%-25% de sólidos,

donde "% p" representa el porcentaje en peso basado en el peso total de la composición.

Ejemplos

10 Los siguientes ejemplos muestran los resultados de comportamiento obtenidos usando una formulación de imprimación al agua con una baja cantidad de carbonato de propileno en comparación con otras formulaciones de imprimación que no contienen carbonato de propileno.

Ejemplo 1

Se prepararon formulaciones de imprimación según la formulación divulgada en la Tabla 1.

Tabla 1

	Formulación 1	Formulación 2
Componentes	Cantidad	Cantidad
Epóxido de bisfenol A (dispersión con 55% de sólidos)	83 g	83 g
Resina epoxídica de novolaca sólida	11 g	11 g
Epóxido basado en bisfenol A sólido (polvo)	14 g	14 g
2,2-Bis-4-(4-aminofenoxi)fenilpropano (BAPP)	10 g	10 g
Toluen-2,4-bis(N,N'-dimetilurea)	3 g	3 g
Paliotol Yellow (pigmento)	0,3 g	0,3 g
Cromato de estroncio (inhibidor de la corrosión)	15 g	15 g
Sílice de pirólisis	2 g	2 g
Organosilano (gamma-glicidioxipropiltrimetoxisilano)	1% en peso de la cantidad de agua total	1% en peso de la cantidad de agua total
Mergal K10N (biocida)	0,1% de la composición	0,1% de la composición
Carbonato de propileno	25 g	
Propilenglicol		25 g
Agua desionizada (DI)	Para proporcionar 20% en peso de sólidos	Para proporcionar 20% en peso de sólidos

15 El pH de las formulaciones de imprimación de la Tabla 1 era aproximadamente 6,5.

20 Cada una de las formulaciones de imprimación se pulverizó sobre una aleación Al-2024 tratada superficialmente usando una pistola de HVLP (baja presión a alta velocidad) para formar una película que tenía un grosor de 0,005 milímetros (0,2 milésimas de pulgada). El tratamiento superficial era según ASTM D 2651, que incluye limpieza, mordentado con FPL y anodización con PAA. Las películas no curadas resultantes se dejaron secar mediante aire a temperatura ambiente. Para comparación, se formó una película de imprimación de control mediante el mismo método usando una formulación sin disolvente - Formulación 1 sin PC.

25 Se llevó a cabo la evaluación de las películas de imprimación y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Control (Sin disolvente)	Formulación 1	Formulación 2
Apariencia de la película seca	Pulverulenta	Lisa y adherente	Lisa y adherente
Tiempo de secado de la película	Pasa	Pasa	No pasa
Resistencia al rayado antes del curado	No pasa	Pasa	Pasa

Para el tiempo de secado de la película, "pasa" significa que la película era secada mediante aire a temperatura ambiente en menos de 30 minutos después de la pulverización, e "no pasa" significa que el secado lleva demasiado tiempo después de la pulverización, o más de 30 minutos.

La prueba de resistencia al rayado implicaba frotar la película no curada secada al aire con los dedos o usar un trapo blanco seco para frotar la superficie de la película para observar si algo de material de la película quedaba pegado al trapo después de frotar varias veces

Se encontró que la película de imprimación no curada secada al aire formada a partir de la Formulación 1 era lisa y resistente al rayado, y se muestra en la **FIG. 1A** (una imagen fotográfica de la superficie de imprimación). En contraste, la película de control no curada secada al aire tenía una apariencia pulverulenta según se muestra en la **FIG. 1B**, y no pasaba la prueba de resistencia al rayado. La película de imprimación no curada formada a partir de la Formulación 2 empleaba demasiado tiempo en secarse a temperatura ambiente después de la pulverización, más de 30 minutos, y no pasaba la prueba de resistencia al rayado.

Ejemplo 2

Se prepararon formulaciones de imprimación según la formulación divulgada en las Tablas 3, 4 y 5.

Tabla 3

	Formulación 3	Formulación 4
Componentes	Cantidad	Cantidad
Epóxido de bisfenol A (dispersión en agua con 55% de sólidos)	133 g	133 g
Resina epoxídica de novolaca (dispersión con 54% de sólidos)	72 g	72 g
Epóxido basado en bisfenol A sólido (polvo)	9 g	9 g
Agente de curado basado en amina formulado	11 g	11 g
2-β-(2'-metilimidazolil-1'1-etil-4,5-diamino-s-triacina	4 g	4 g
Sílice de pirólisis	0,3 g	0,3 g
Diciandiamida (DICY)	3 g	3 g
Paliotol Yellow (pigmento)	1,8 g	1,8 g
Inhibidor de la corrosión basado en fosfato de cinc	24 g	24 g
Organosilano (gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano)	1% en peso de la cantidad de agua total	1% en peso de la cantidad de agua total
Mergal K10N (biocida)	0,1% de la composición	0,1% de la composición
Carbonato de propileno	20 g	
Propilenglicol		20 g
Agua DI	Para proporcionar 25% en peso de sólidos	Para proporcionar 25% en peso de sólidos

ES 2 641 574 T3

Tabla 4

	Formulación 5	Formulación 6
Componentes	Cantidad	Cantidad
Epóxido de bisfenol A (dispersión en agua con 55% de sólidos)	133 g	133 g
Resina epoxídica de novolaca (dispersión en agua con 54% de sólidos)	72 g	72 g
Epóxido basado en bisfenol A sólido (polvo)	9 g	9 g
Agente de curado basado en amina formulado	11 g	11 g
2-β-(2'-metilimidazolil-1'1-etil-4,5-diamino-s-triacina	4 g	4 g
Sílice de pirólisis	0,3 g	0,3 g
Diciandiamida (DICY)	3 g	3 g
Paliotol Yellow (pigmento)	1,8 g	1,8 g
Inhibidor de la corrosión basado en fosfato de cinc	24 g	24 g
Organosilano (gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano)	1% en peso de la cantidad de agua total	1% en peso de la cantidad de agua total
Mergal K10N (biocida)	0,1% de la composición	0,1% de la composición
Acetona	28 g	
2-Propoxietanol		28 g
Agua DI	Para proporcionar 25% en peso de sólidos	Para proporcionar 25% en peso de sólidos

Tabla 5

	Formulación 7	Formulación 8
Componentes	Cantidad	Cantidad
Epóxido de bisfenol A (dispersión en agua con 55% de sólidos)	133 g	133 g
Resina epoxídica de novolaca (dispersión en agua con 54% de sólidos)	72 g	72 g
Epóxido basado en bisfenol A sólido (polvo)	9 g	9 g
Agente de curado basado en amina formulado	11 g	11 g
2-β-(2'-metilimidazolil-1'1-etil-4,5-diamino-s-triacina	4 g	4 g
Sílice de pirólisis	0,3 g	0,3 g
DICY	3 g	3 g
Paliotol Yellow (pigmento)	1,8 g	1,8 g
Inhibidor de la corrosión basado en fosfato de cinc	24 g	24 g
Organosilano (gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano)	1% en peso de la cantidad de agua total	1% en peso de la cantidad de agua total
Mergal K10N (biocida)	0,1% de la composición	0,1% de la composición
Acetona	14 g	7 g
2-Propoxietanol	14 g	17 g
2-Propanol		17 g
Agua DI	Para proporcionar 25% en peso de sólidos	Para proporcionar 25% en peso de sólidos

Cada una de las formulaciones de imprimación se pulverizó sobre aleación Al-2024 tratada superficialmente usando una pistola de HVLP para formar una película que tenía un grosor de 0,005 milímetros (0,2 milésimas de pulgada) como se analiza en el Ejemplo 1. Para comparación, se formó una película de imprimación de control al pulverizar una formulación de imprimación sin disolvente - Formulación 3 sin carbonato de propileno.

Se evaluaron las películas de imprimación no curadas secadas al aire y los resultados se muestran en la Tabla 6. Los pH de las formulaciones de imprimación también se muestran en la Tabla 6. Adicionalmente, se llevaron a cabo una prueba de cizalladura con solapamiento simple (ASTM D1002) y una prueba de despegue de rodillo flotante (ASTM D3167) para determinar el comportamiento de unión de las películas de imprimación. Estas pruebas se realizaron después de unir la superficie imprimada a otra lámina de aleación de aluminio (Al 2024T3) usando un adhesivo epoxídico curable (FM 73M de Cytec Industries Inc.), seguido por curado. La Tabla 6 muestra los resultados de las pruebas mecánicas.

Tabla 6

	Apariencia de la película seca	Tiempo de secado de la película	Resistencia al rayado antes del curado	pH	Resistencia a frotamiento con disolvente después del curado	Modo de fallo de la prueba mecánica
Control (Sin disolvente)	Pulverulenta	Pasa	No pasa	9,2	No pasa	A veces se observa fallo de la imprimación
Formulación 3	Lisa y adherente	Pasa	Pasa	7,0	Pasa	Fallo cohesivo
Formulación 4	Lisa y adherente	No pasa	Pasa	9,0	Pasa	--
Formulación 5	Lisa y adherente	Pasa	Pasa	9,0	No pasa	Fallo de la imprimación
Formulación 6	Lisa y adherente	Pasa	Pasa	9,0	No pasa	Fallo de la imprimación
Formulación 7	Lisa y adherente	Pasa	Pasa	9,0	No pasa	Fallo de la imprimación
Formulación 8	Lisa y adherente	Pasa	Pasa	9,0	No pasa	Fallo de la imprimación

La película de imprimación no curada secada al aire formada a partir de la Formulación 3 era homogénea y lisa, y exhibía buena resistencia al rayado. La **FIG. 2** muestra la superficie de la película de imprimación formada a partir de la Formulación 3. En contraste, la película de control no curada era de apariencia pulverulenta y tenía escasa resistencia al rayado. Por otra parte, el valor de pH de la formulación de control (sin carbonato de propileno) era aproximadamente 9,2 debido a la presencia del catalizador soluble en agua 2-β-(2'-metilimidazolil-1'1-etil-4,5-diamino-s-triacina. Con la adición de carbonato de propileno, el pH de la Formulación 3 se disminuía eficazmente hasta alrededor de 7, exactamente el nivel neutro deseado. Aquí, el carbonato de propileno actúa no solo como un promotor de la película sino también como un agente tamponador para llevar el pH de la composición de imprimación desde básico hasta alrededor de 7 al reaccionar con el catalizador soluble en agua.

Aunque las Formulaciones 4-8 eran capaces de formar películas lisas al pulverizar, estas películas no proporcionaban el comportamiento de unión deseado debido en parte al pH alto. Por otra parte, la Formulación 4 empleaba demasiado tiempo para secarse. Se ha encontrado que el pH neutro de la imprimación al agua puede optimizar la adherencia superficial a través del agente de acoplamiento de silano y se requiere normalmente para el comportamiento equilibrado global de la imprimación al agua.

REIVINDICACIONES

1. Un tratamiento superficial para tratar una superficie metálica antes de una unión adhesiva que comprende:

5 aplicar una composición de imprimación al agua sobre una superficie metálica para formar una película de imprimación curable que tiene una superficie lisa y continua, comprendiendo dicha composición de imprimación al agua:

una o más resinas epoxídicas;

al menos un agente de curado;

un compuesto de silano que tiene al menos un grupo hidrolizable;

carbonato de propileno; y

10 agua,

en donde la composición de imprimación al agua tiene un contenido de sólidos de 10%-25%, y la cantidad de carbonato de propileno es menor de 15% en peso basado en el peso total de la composición de imprimación.

2. El tratamiento superficial según la reivindicación 1, en el que la composición de imprimación al agua se aplica mediante pulverización.

15 3. El tratamiento superficial según la reivindicación 1 o 2, en el que el pH de la composición de imprimación está dentro del intervalo de 6-8.

20 4. El tratamiento superficial según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de curado es soluble en agua.

5. El tratamiento superficial según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la película de imprimación se seca al aire en 30 minutos o menos a temperatura ambiente (21°C - 26°C).

25 6. El tratamiento superficial según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de imprimación al agua comprende además un compuesto inhibidor de la corrosión.

7. El tratamiento superficial según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la superficie metálica es la superficie de un sustrato de aluminio o aleación de aluminio.

30 8. El tratamiento superficial según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la superficie metálica se somete a un procedimiento de anodización o sol-gel para formar un revestimiento de óxido metálico antes de aplicar la composición de imprimación al agua.

35 9. Una superficie metálica con una película de imprimación producida mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

10. Un método de unión que comprende:

40 (a) aplicar una composición de imprimación al agua sobre una superficie de un sustrato metálico para formar una película de imprimación curable que tiene una superficie lisa y continua, comprendiendo dicha composición de imprimación al agua:

una o más resinas epoxídicas;

al menos un agente de curado;

un compuesto de silano que tiene al menos un grupo hidrolizable;

45 carbonato de propileno; y

agua,

en el que la composición de imprimación al agua tiene un contenido de sólidos de 10%-25%, y la cantidad de carbonato de propileno es menor de 15% en peso basado en el peso total de la composición de imprimación;

(b) unir adhesivamente el sustrato metálico a un segundo sustrato con lo que se sitúa un adhesivo polimérico curable entre la película de imprimación y el segundo sustrato;

5 (c) curar el adhesivo para formar una estructura unida.

11. El método de unión de la reivindicación 10, en el que composición de imprimación al agua se aplica en la etapa (a) mediante pulverización.

10 12. El método de unión según la reivindicación 10 u 11, en el que la composición de imprimación al agua comprende además un compuesto inhibidor de la corrosión.

13. El método de unión según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el segundo sustrato es otro sustrato metálico o un sustrato compuesto que comprende una matriz de resina y fibras de refuerzo.

15 14. Una composición de imprimación al agua que tiene un pH dentro del intervalo de 6-8 y se puede pulverizar, comprendiendo la composición de imprimación:

(i) 20-60% en peso de una o más resina epoxídicas;

(ii) 2-30 partes de agente de curado, individualmente o en combinación con uno o más catalizadores, por 100 partes de resina o resinas epoxídicas en total;

20 (iii) organosilano en una cantidad de 0,1 a 10 partes por 100 partes de agua;

(iv) 1-10% en peso de carbonato de propileno;

(v) 1-7% en peso de al menos un inhibidor de la corrosión de cromato o sin cromato; y

(vi) agua para proporcionar 10%-25% de sólidos.

25 15. La composición de imprimación al agua según la reivindicación 14, que comprende además 0,1-2% en peso de un aditivo seleccionado de: cargas inorgánica en forma de partículas, pigmentos, colorantes, y una combinación de los mismos.

Formulación de Imprimación 1

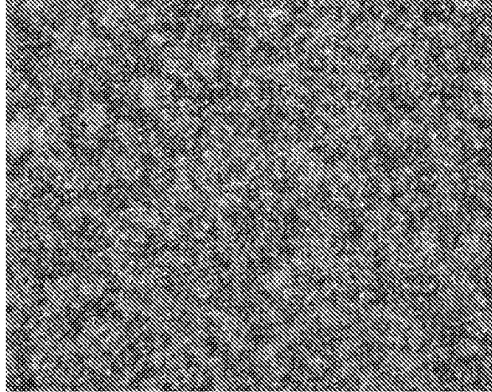


FIG. 1 A

Control (sin disolvente)

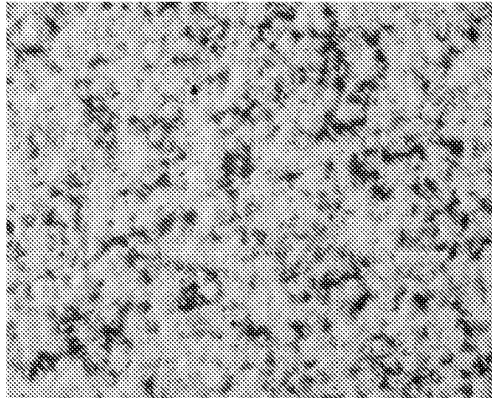


FIG. 1 B

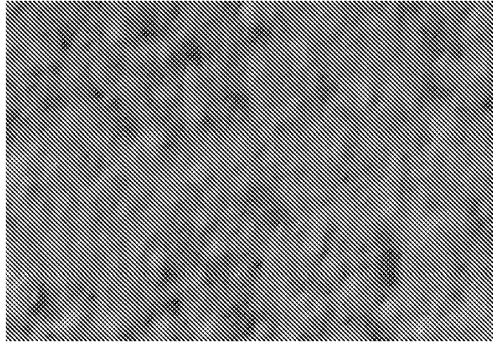


FIG.2