



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 276 207**

51 Int. Cl.:

C11D 7/50 (2006.01)

C11D 7/26 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04023898 .2**

86 Fecha de presentación : **07.10.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1522574**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2005**

54 Título: **Composiciones de disolventes de limpieza y procesos que no dañan el medio ambiente.**

30 Prioridad: **08.10.2003 US 681064**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

73 Titular/es: **NORTHROP GRUMMAN CORPORATION**
1840 Century Park East
Los Angeles, California 90067-2199, US

72 Inventor/es: **Weir, John Douglas**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de disolventes de limpieza y procesos que no dañan el medio ambiente.

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de imprimación-disolvente de limpieza para la aplicación a
10 diversos sustratos, incluyendo metal puro, metal provisto de una superficie recubierta o acabada tal como por ejemplo
anodizada, tratada con Alodine, desoxidada o metales lijados, fibra de vidrio, películas de plástico, recubrimientos
orgánicos, materiales compuestos, vidrio y otros sustratos, con el propósito de limpiar e imprimir la superficie del
sustrato para mejorar las propiedades de receptividad y de unión del sustrato con relación a los recubrimientos
orgánicos, adhesivos, recubrimientos adhesivos, sellantes, pinturas, estructuras en nido de abeja y materiales similares
15 convencionalmente unidos a tales sustratos.

2. Estado de la técnica

Es conocido mejorar la receptividad de los sustratos a la pintura, las imprimaciones y capas adhesivas mediante
20 el tratamiento de las superficies del sustrato con operaciones abrasivas mecánicas tales como el granallado seguido
por una limpieza con un disolvente orgánico tal como por ejemplo metil etil quetona seguido por un recubrimiento por
cepillo con una solución acuosa diluida de silano y un secado. Se hace referencia a la patente de los Estados Unidos
5,312,520 de Chung, fechada el 17 de mayo de 1994 y titulada "Procedimiento de preparación de una superficie
metálica utilizando silano para una unión adhesiva". El proceso de acuerdo con esta patente es objetable porque el
25 metil etil quetona es un contaminante peligroso del aire, perjudicial para la seguridad del trabajador y el proceso
requiere tres etapas distintas, con el paso del cepillado con el silano teniéndose que repetir tres veces, utilizando
carreras alternativas del cepillo.

Se hace referencia a la patente de los Estados Unidos 5,424,133 de Eckhardt y otros, fechada el 13 de junio de 1995
30 y titulada "Proceso para la preparación de superficies de un sustrato para una unión adhesiva" por su descripción de
un proceso para la preparación de una película de plástico o la superficie del sustrato de material compuesto para ope-
raciones de recubrimiento de unión adhesiva mediante la aplicación a la superficie de una composición abrasiva que
contiene partículas abrasivas tales como partículas que contienen silicio y frotando el recubrimiento sobre la superficie
para fijar las partículas abrasivas a la misma. La superficie primero se desengrasa limpiándola con un disolvente tal
35 como por ejemplo isopropanol.

Técnica relevante adicional se encuentra en los documentos US 5015506A, US 54544413A y US 6248403B.

Es conocido tratar o recubrir aluminio y otros sustratos para mejorar sus propiedades de unión relativas a impri-
40 maciones, pinturas, recubrimientos adhesivos y otros sustratos tales como materiales compuestos, metales, vidrio,
etcétera. Tales procesos típicamente requieren la utilización de un recubrimiento de conversión química (CCC - Che-
mical Conversión Coating), tal como Alodine, sobre la superficie de aluminio para mejorar las propiedades de unión
del sustrato a las pinturas, adhesivos, etcétera, mientras se mejora la resistencia a la corrosión del sistema recubierto.
La composición de recubrimiento de conversión química típicamente contiene ácido crómico, una sal del ácido de
45 fluoruro y aceleradores.

El cromo es un producto químico objetable desde el punto de vista medioambiental por la EPA (Environmental
Protection Agency - Agencia de protección medioambiental) para la reducción o la eliminación y la sustitución de la
electrodeposición o de los baños de tratamiento, que contienen cromo, por baños, que no contengan cromo, ha sido el
50 objeto de una extensa investigación académica e industrial.

Se han desarrollado composiciones alternativas de recubrimientos que no contienen cromo pero el proceso de la
aplicación de tales composiciones requiere múltiples pasos, cada uno de los cuales generalmente requiere un depó-
sito de proceso caliente diferente en oposición al depósito de proceso caliente único requerido para el proceso de
55 recubrimiento de conversión química (CCC) de cromo convencional. Los requisitos de energía y de la instalación de
este proceso alternativo crea una dificultad y un gasto sustanciales desde el punto de vista de la implantación en una
instalación de fabricación.

Otro proceso de conversión química alternativo implica la utilización de una composición oxidante de cobalto
60 amina tal como por ejemplo Alodine 2000 para formar una película de óxido químico sobre sustratos de aluminio.
Un proceso de este tipo requiere la utilización de dos depósitos de proceso calientes distintos. En el primer paso se
forma una capa de óxido químico sobre la superficie del aluminio utilizando un baño oxidante de cobalto amina para
formar una capa de óxido de aproximadamente 1000 unidades angstrom de grosor. En el segundo paso el sustrato
de aluminio oxidado se sumerge en un segundo depósito que contiene una composición la cual sella la capa de óxido
65 para aportar resistencia a la corrosión al sustrato. El primer paso incrementa las propiedades de unión del sustrato
de aluminio mientras el segundo paso se requiere para aportar resistencia a la corrosión.

Actualmente, cuando se aplica una composición de silicona a diversos sustratos, a menudo es necesario utilizar una imprimación, es decir, se aplica una capa de imprimación sobre la superficie del sustrato y entonces se aplica la composición de silicona sobre la misma y se cura sobre el sustrato. En muchos casos, si se aplica una composición de silicona sobre un sustrato sin la imprimación, la unión entre la silicona y el sustrato no es tan fuerte como sería deseable.

La aplicación de una imprimación supone un paso adicional en la preparación del sustrato y por lo tanto es costoso y además consume tiempo. Por lo tanto, sería deseable proporcionar composiciones de silicona las cuales no requieran que sea aplicada una imprimación a la superficie del sustrato.

La utilización de compuestos de sililfumarato y sililmaleato como activadores de la adherencia en composiciones de silicona es conocida en la técnica. De Zuba y otros, en la patente americana USP 3,941,741 expone la utilización de un compuesto de maleato, fumarato, sililmaleato o sililfumarato como un aditivo de autoadherencia en una composición de caucho de silicona de curado en caliente. La patente de los Estados Unidos 4,273,698 de Smith Jr. y otros fechada el 16 de junio de 1981 y titulada "Composiciones de caucho de silicona vulcanizables a temperatura ambiente de autoadherencia"; la patente de los Estados Unidos 4,308,372 de Smith Jr. y otros fechada el 29 de diciembre de 1981 y titulada "Composición de caucho de silicona de vulcanización a temperatura ambiente de un componente autoestable" y la patente de los Estados Unidos 4,395,507 de Dziark y otros fechada el 26 de julio de 1983 y titulada "Composiciones de caucho de silicona dimedona de vulcanización a temperatura ambiente de un componente de autoadherencia" exponen la utilización de un silil maleato, un silil fumarato o un silil succinato como activador de la adherencia en las composiciones de silicona curables a temperatura ambiente.

También se conoce en la técnica la utilización de compuestos de silil fumarato o silil maleato como activadores de la adherencia en composiciones de silicona curables por adición. (La patente de los Estados Unidos 4,891,407 de Mitchell fechada el 2 de enero de 1990 y titulada "Interpenetración de redes poliméricas que comprenden politetrafluoretileno y polisiloxano". La patente de los Estados Unidos 5,164,461 de Mitchell fechada el 17 de noviembre de 1992 y titulada "Composiciones adhesivas de silicona curables por adición").

Las alcanolaminas incorporadas con aminosilanos en las películas de la superficie se han descubierto que proporcionan niveles excepcionales de comportamiento adherente cuando se recubren con cualquier variedad de pinturas y polímeros. (Patente de los Estados Unidos 6,020,028 de Kinneberg fechada el 1 de febrero de 2000 y titulada "Catalizadores de adherencia de silano"). Este procedimiento implica la aplicación de una solución de un aminosilano y una alcanolamina, disueltos en un disolvente, a un sustrato y después de ello hace entrar en contacto la superficie recubierta del sustrato con pintura o polímero fluido sin curar y permitir que curen la pintura o el polímero fluido sin curar.

La patente de los Estados Unidos 6,096,700 de Weir y otros, fechada el 1 de agosto de 2000 y titulada "Composiciones y procesos de disolventes de limpieza medioambientales" expone la utilización de un disolvente de limpieza que contiene composiciones de un disolvente orgánico volátil seguro desde el punto de vista medioambiental y un volumen menor de un agente de acoplo polifuncional, preferiblemente del tipo silano.

Se ha realizado un trabajo reciente (patente de los Estados Unidos 6,004,679 de Mitchell y otros fechada el 21 de diciembre de 1999 y titulada "Composiciones adhesivas de silicona curables por adición que contienen laminados") sobre un proceso para añadir un activador de la adherencia directamente a los materiales de recubrimiento de silicona para añadir adherencia a los sustratos. Claramente, es muy deseable proporcionar un proceso, que elimine la necesidad de los pasos de conversión química los cuales requieren la utilización de cromo o requieren la utilización de diversos baños calientes y diversos pasos para mejorar las propiedades de adherencia al sustrato.

Tales procesos son laboriosos, consumen tiempo, son ineficaces desde el punto de vista de los costes y peligrosos y son insatisfactorios para utilizarlos sobre ciertos sustratos, en donde no se puede utilizar la abrasión o el granallado y son ineficaces para ciertas operaciones de recubrimiento y unión.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención proporcionar un proceso para preparar una sustancia con propiedades de adherencia mejoradas.

Es un objeto de esta invención proporcionar un proceso para preparar un sustrato con propiedades de adherencia mejoradas mientras se elimina un paso del proceso en la preparación del sustrato.

Es un objeto proporcionar un proceso para la preparación de un sustrato con propiedades de adherencia mejoradas sin que se requiera la utilización de sustancias nocivas, peligrosas o medioambientalmente no satisfactorias.

Resumen de la invención

El proceso novedoso de la presente invención implica la adición de agentes de acoplo polifuncionales del tipo silano y activadores de la adherencia a cantidades mayores en volumen de disolventes de limpieza orgánicos medioambientalmente seguros que generalmente tienen una presión de vapor baja para formar composiciones de disolvente de limpieza novedosos para limpiar e imprimir la superficie de un sustrato tal como metal, material compuesto, vidrio, plástico o bien otros materiales antes de la aplicación de recubrimientos de pintura, adhesivos o capas similares y antes de la laminación de tales sustratos entre sí o para sostener estructuras tales como cuerpos en nido de abeja,

mientras simultáneamente depositan y unen el agente de acoplo y el activador de la adherencia a la superficie limpia del sustrato.

La invención elimina la necesidad de aplicar una imprimación de silicona al sustrato después de la limpieza del sustrato y antes de la unión. También elimina la necesidad de añadir el activador de la adherencia directamente a la formulación de la silicona a precios incrementados para los formuladores y para la comunidad de usuarios. En el caso en el que el activador de la adherencia de silicona se añada directamente a la composición de silicona, el sustrato todavía se tiene que limpiar antes de la unión. En cualquier caso del sustrato se tiene que limpiar antes de la unión.

El proceso y la composición novedosos cuando se utilizan como un limpiador con el activador de la adherencia ya en la formulación de limpieza limpiarán y tratarán simultáneamente el sustrato con el activador de la adherencia. Este proceso eliminará tanto el paso de limpieza como la necesidad de añadir el activador de la adherencia directamente al material. Puesto que para una adherencia óptima generalmente siempre se requiere la limpieza del sustrato, este procedimiento novedoso y las formulaciones de disolventes asociadas son una alternativa preferida a las composiciones y los procesos actualmente utilizados.

Descripción detallada

El proceso expuesto evita la utilización de disolventes orgánicos volátiles objetables desde el punto de vista medioambiental los cuales son peligrosos para el medio ambiente y para la salud de los trabajadores, elimina la necesidad de pasos de limpieza distintos y pasos de aplicación del agente de recubrimiento y elimina la necesidad de los pasos de conversión química convencionales o de recubrimiento de oxidación en los sustratos de metal tales, aluminio, permitiendo la aplicación directa y la unión de recubrimientos resistentes a la corrosión tales como pinturas, capas de resinas adhesivas, capas de sellantes, etc., al sustrato para aportar resistencia a la corrosión al mismo, mientras se acopla el recubrimiento directamente al sustrato para evitar el pelado, la exfoliación o bien otra separación del recubrimiento y los recubrimientos superiores o laminados del sustrato.

El presente proceso aplica el agente de acoplo y el activador de la adherencia directamente al área del sustrato que se va a recubrir y elimina la necesidad de que el agente de acoplo migre a través de la matriz de la resina para acoplarse al sustrato como es el caso en el que el agente de acoplo está presente en una pintura resinosa después de la aplicación, adhesivos o bien otra capa, tal como por ejemplo resina epoxi curable o resinas de poliuretano curables a partir de resinas de poliéster y agentes de curado de isocianato.

Las presentes composiciones novedosas de disolvente de limpieza de tratamiento superficial comprenden soluciones diluidas de uno o más agentes de acoplo polifuncionales y uno o más activadores de la adherencia en uno o más disolventes orgánicos volátiles medioambientalmente seguros.

Las presentes composiciones de disolvente de limpieza contienen desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente el 5% en volumen de agentes de acoplo y desde 0,1 hasta aproximadamente el 5% en volumen de activador de la adherencia con el resto siendo disolvente.

Disolventes orgánicos volátiles preferidos incluyen nafta, metil propil cetona, acetona, alcohol isopropílico y disolventes comercialmente disponibles y mezclas tales como una mezcla de 50/50 de metil propil cetona y nafta alifática, una mezcla de 50/50 alcohol isopropílico y nafta alifática, una mezcla 60/40 de metil propil cetona/metil isobutil cetona, Citro Safe, Shell Tolu-Sol, RTM, WHT (disolventes alifáticos mezclados (cicloparafinas C₇ - C₈)) y mezclas o combinaciones de éstas o bien otros disolventes medioambientalmente y legalmente aceptables.

Agentes de acoplo polifuncionales del tipo silano adecuados incluyen los agentes de acoplo de silano relacionados en el boletín Dow Corning Form N° 23-012C-90. Un aditivo de silano preferido para las composiciones de limpieza presentes comprende una solución de 0,1 al 5% de un compuesto de silano con radicales hidroxil- o alcoxi- inferiores, tal como 3-glicidoxi-propiltrimetoxi silano, el cual está comercialmente disponible bajo la designación de la marca Dow Corning Z-6040. Éste es un silano orgánicofuncional el cual hidroliza para formar grupos silanol capaces de unirse con superficies inorgánicas tales como metales y provisto de afinidad para recubrimientos orgánicos aplicados sobre el mismo. También es adecuada una composición disponible bajo la marca comercial Rain-X.RTM la cual es una solución del 9% de una mezcla de silanos siloxanos en alcoholes miscibles en agua, esencialmente alcohol etílico, así como productos de la reacción de silano aminoalcoxi.

Activadores de la adherencia adecuados son activadores de la adherencia seleccionados a partir del grupo que consta de:

- (i) bis[3-(trialcoxisilil)alquil]hidromuconato;
- (ii) bis[3-(trialcoxisilil)alquil]sucinato;
- (iii) bis[3-(trialcoxisilil)alquil]ftalato; y
- (v) bis[3-(trialcoxisilil)alquil]piridina - 2,6 dicarboxilato

ES 2 276 207 T3

en los que los radicales alquilo tienen de 1 a 8 átomos de carbono.

Activadores de la adherencia deseable son activadores de la adherencia seleccionados a partir del grupo que consta de (i) bis[3-(trialcoxisilil)alquil]hidromuconato; (ii) bis[3-(trialcoxisilil)alquil]sucinato; (iii) bis[3-(trialcoxisilil)alquil]ftalato; y (v) bis[3-(trialcoxisilil)alquil]piridina - 2,6 dicarboxilato, en los que el radical alquil contiene de 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono; más preferiblemente el radical alquilo es propilo.

Se prefieren aquellos en los que el alcoxi es metoxi y el alquilo es propilo. Especialmente preferida es la forma de realización en la que el alcoxi es metoxi y el alquilo es propilo y las sales succinato.

En una forma de realización de la presente invención la composición disolvente de limpieza/agente de acoplo se aplica directamente a la superficie del sustrato que se va a acoplar, tal como por ejemplo aluminio. En los casos en los que la superficie del aluminio está oxidada, tratada con Alodine o anodizada, la superficie se trata ligeramente con una almohadilla abrasiva tal como por ejemplo Scotch-Brite™ N° 7447 (carbono de silicio/óxido de aluminio) para eliminar la capa de óxido, de Alodine o anodizada o se sumerge en un baño de ácido fosfórico alcohólico durante aproximadamente 10 minutos para atacar químicamente la capa oxidada y aclararlo en agua para eliminar todas las trazas del baño, o se desoxida de acuerdo con otros procedimientos normales de desoxidación.

En los procesos preferidos de la presente invención, el sustrato se prepara superficialmente en una serie de pasos secuenciales en los cuales primero se desengrasa si es necesario, por ejemplo mediante limpieza con ácido, álcali o limpieza con disolvente, aclarado y después desoxidado. El sustrato, después del aclarado como sea adecuado, se limpia entonces con la composición de disolvente de limpieza novedosa de la presente invención, que contiene un agente de acoplo polifuncional y un activador de la adherencia y después se recubre. No es necesaria imprimación.

La prueba comparativa siguiente demuestra la mejora en la unión de los recubrimientos a diversos sustratos medidos mediante una prueba de adherencia en las composiciones que contienen activador de la adherencia.

Probetas de prueba plegadas por cizalladura de aluminio, plástico o material compuesto primero se desoxidán o abrasionan antes de ser fabricadas probetas plegadas por cizalladura de acuerdo con la norma ASTM D 1002.

Las probetas de prueba plegadas por cizalladura de aluminio, plástico o material compuesto se recubren entonces mediante la aplicación de los disolventes de limpieza medioambientales y se secan limpiándolas con un trapo seco limpio para eliminar la contaminación tal como por ejemplo aceite, grasa, o partículas metálicas o de plástico. Entonces se exponen al aire durante un período de una hora a 24 horas, después de lo cual las probetas limpias se someten a la unión con silicona lo cual es seguido por la prueba de acuerdo con la norma ASTM D 1002 titulada "Propiedades de resistencia de adhesivos al esfuerzo cortante mediante carga de tensión metal con metal".

El propósito de la prueba del esfuerzo cortante al plegado es determinar y establecer el tipo de fallo a la delaminación. La delaminación del material de muestra para pruebas que presenta fallos de cohesión se considera excelentes; mientras que cualquier material de muestra para pruebas que presenta un fallo de adherencia se considera pobre.

En cada prueba el resultado es una representación de por lo menos tres probetas plegadas por cizalladura.

La siguiente tabla recoge los resultados esperados a partir de la aplicación de probetas limpiadas con un activador de la adherencia con formulaciones de curado de silicona.

Substrato	Fumarato	Sucinato	Hidromuconat	630/w	866/w
			o	imprimación	imprimación
Aluminio puro	E	E	P	E	E
Aluminio "Alclad"	E	E	E	E	E
Aluminio fosfórico AA		E		E	E
Aluminio recubierto con solución en gel		E	E	E	E
Plástico ABS		P		E	E

ES 2 276 207 T3

Substrato	Fumarato	Sucinato	Hidromuconato	630/w imprimador	866/w imprimador
Sabot [Ultem reforzado con carbono]	E	E	E	P	P
Dialilftalato		E			
Laminado de vidrio epoxi		E	E	E	E
Epoxi/grafito		E		E	E
Humiseal 2A53	E	E	E	E	P
Sabot recubierto de Humiseal	E	E	E	P	P
Loctite 362	E	E	E	E	E
Acrílico					
Mylar	E	E	E		
Nilón	E	P	P	P	P
Nilón tratado por corona	E	P	P	P	P
E = Excelente - fallo de cohesión					
P = Pobre - fallo de adherencia					

A las personas expertas en esta materia se les ocurrirán muchas variaciones de la presente invención a la luz de la descripción detallada anterior. Todas esas variaciones evidentes entran dentro del ámbito global de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de disolvente de limpieza para limpiar e imprimir un sustrato y para depositar sobre el sustrato un residuo que contiene un agente de acople polifuncional y un activador de la adherencia, dicha composición comprendiendo:

a) del 95 al 99,9% en volumen de un disolvente orgánico volátil medioambientalmente aceptable que tiene una presión de vapor del compuesto por debajo de aproximadamente 45 mm Hg;

b) de 0,1 al 5% en volumen de agente de acople polifuncional 3-glicidoxipropiltrimetoxi silano polifuncional; y

c) de 0,1 a 5% en volumen de un agente activador de la adherencia seleccionado del grupo que contiene (i) bis[3-(trialcoxisilil)alquil]hidromuconato; (ii) bis[3-(trialcoxisilil)alquil]sucinato; (iii) bis[3-(trialcoxisilil)alquil]ftalato; y (v) bis[3-(trialcoxisilil)alquil]piridina-2,6 dicarboxilato, en el que los radicales alquilo contienen desde 1 hasta aproximadamente 8 átomos de carbono.

2. Composición de disolvente de limpieza según la reivindicación 1 en la que el disolvente comprende nafta.

3. Composición de disolvente de limpieza según la reivindicación 1 en la que el disolvente orgánico volátil comprende una mezcla de nafta y metil propil quetona.

4. Composición de disolvente de limpieza según la reivindicación 1 en la que el disolvente es metil propil quetona.

5. La composición de disolvente de limpieza de la reivindicación 1 en la que el radical alcoxi es metoxi.

6. La composición de disolvente de limpieza de la reivindicación 1 en la que el radical alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

7. La composición de disolvente de limpieza de la reivindicación 6 en la que el radical alquilo es propilo.

8. La composición de disolvente de limpieza de la reivindicación 7 en la que el radical alcoxi es metoxi.

9. La composición de disolvente de limpieza de la reivindicación 1 en la que el agente activador de la adherencia es bis[3-(trialcoxisilil)alquil]sucinato.