

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 002 195**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C09D 155/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2021 PCT/US2021/036524**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2021 WO21252567**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2021 E 21736857 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024 EP 4165135**

54 Título: **Composiciones de pretratamiento unidas a sustratos metálicos y métodos para fabricarlas**

30 Prioridad:

10.06.2020 US 202062705094 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2025

73 Titular/es:

**NOVELIS, INC. (100.00%)
3560 Lenox Road, Suite 2000
Atlanta, GA 30326, US**

72 Inventor/es:

**BERNER, MICHÈLE EDITH;
GUÉRIN, MATHILDE;
FRAUENRATH, HOLGER;
YEO, REUBEN;
BOMAL, ENZO;
MOCNY, PIOTR y
BLEICH, JULIAN NICOLAS**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 3 002 195 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de pretratamiento unidas a sustratos metálicos y métodos para fabricarlas

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica la prioridad y el beneficio de depósito de la solicitud de patente provisional de EE. UU. N.º 62/705,094, presentada el 10 de junio de 2020.

10 Campo

Se describen en este documento composiciones y métodos que pueden emplearse en aplicaciones automotrices, de transporte, electrónicas, industriales y otras. Las composiciones y métodos descritos en este documento son particularmente adecuados para su uso en vehículos de motor.

15 Antecedentes

Las aleaciones de aluminio se utilizan a menudo en entornos que pueden producir efectos nocivos en la superficie, o al menos en una parte de la superficie, de la aleación de aluminio. Como tal, las aleaciones de aluminio pueden estar sujetas a corrosión, poca durabilidad de la unión, dificultad para separar productos de aleación de aluminio apilados, recubrimiento desigual y poca soldabilidad y/o durabilidad de la soldadura. Muchas composiciones de pretratamiento proporcionan la funcionalidad para abordar un solo problema relacionado con la superficie. Por tanto, es deseable una composición de pretratamiento que incorpore una pluralidad de funcionalizaciones de superficie. El documento US 2006/100350 A1 describe lacas de secado rápido que contienen copolímeros de injerto con brazos segmentados. El documento US 2016/0083610 A1 describe un polímero que se puede unir compatible con la sangre. El documento WO 2017/170210 A1 describe una membrana porosa y una capa de polímero funcional formada sobre la superficie de la membrana porosa. El documento US 8,541,498 B2 describe recubrimientos lubricantes para dispositivos médicos. El documento WO 2019/189608 A1 describe copolímeros que contienen grupos fosforilcolina y grupos silicona. El documento US 2005/0119386 A1 describe el uso de copolímeros en bloque que llevan funciones de fosfato y/o fosfonato como promotores de adhesión o como agentes protectores contra la corrosión de una superficie metálica.

Compendio

Las realizaciones abarcadas por la invención están definidas por las reivindicaciones, no por este compendio. Este compendio es una descripción general de alto nivel de diversos aspectos de la invención e introduce algunos de los conceptos que se describen con más detalle en la sección descripción detallada a continuación. Este compendio no pretende identificar características claves o esenciales de la materia objetivo reivindicada, ni pretende usarse aisladamente para determinar el alcance de la materia objetivo reivindicada. La materia objetivo se debería entender por referencia a las partes apropiadas de la memoria descriptiva completa, a cualquiera o a todos los dibujos, y a cada reivindicación. La presente invención se refiere a un producto de aleación de aluminio que tiene una composición de pretratamiento de copolímero de injerto unida a al menos una parte de una superficie del producto de aleación de aluminio, en donde la composición de pretratamiento de copolímero de injerto comprende:

45 una cadena principal de polímero;

al menos una fracción de unión o enlace de superficie unida a la cadena principal de polímero y configurada para enlazar o unir la cadena principal de polímero a una primera superficie de un producto de aleación de aluminio, en donde la al menos una fracción de unión o enlace de superficie comprende una fracción que contiene fósforo y en particular un ácido fosfórico, un ácido fosfónico o un grupo fosfonato;

al menos una fracción funcional unida a la cadena principal de polímero y configurada para proporcionar al menos una primera funcionalización de superficie a la primera superficie del producto de aleación de aluminio; y al menos una segunda fracción funcional unida a la cadena principal de polímero y configurada para proporcionar al menos una segunda funcionalización de superficie a la primera superficie del producto de aleación de aluminio, en donde la al menos una fracción funcional y la al menos una segunda fracción funcional proporcionan un recubrimiento de superficie multifuncional y en donde la composición de pretratamiento de copolímero de injerto está reticulada con un agente de reticulación, en donde el agente de reticulación es una sal de circonio o un complejo de circonio.

La presente invención se refiere además a un método de pretratamiento de al menos una parte de una superficie de aleación de aluminio, que comprende:

65 aplicar una composición de pretratamiento de copolímero de injerto que comprende

una cadena principal de polímero;

al menos una fracción de unión o enlace de superficie unida a la cadena principal de polímero y configurada para enlazar o unir la cadena principal de polímero a una primera superficie de un producto de aleación de aluminio, en donde la al menos una fracción de unión o enlace de superficie comprende una fracción que contiene fósforo y en particular un ácido fosfórico, un ácido fosfónico o un grupo fosfonato;

al menos una fracción funcional unida a la cadena principal de polímero y configurada para proporcionar al menos una primera funcionalización de superficie a la primera superficie del producto de aleación de aluminio; y al menos una segunda fracción funcional unida a la cadena principal de polímero y configurada para proporcionar al menos una segunda funcionalización de superficie a la primera superficie del producto de aleación de aluminio, en donde la al menos una fracción funcional y la al menos una segunda fracción funcional proporcionan un recubrimiento de superficie multifuncional y en donde la composición de pretratamiento de copolímero de injerto está reticulada con un agente de reticulación, en donde el agente de reticulación es una sal de circonio o un complejo de circonio a al menos la parte de la superficie de la aleación de aluminio.

Se describe en este documento una composición de pretratamiento de copolímero de injerto, que comprende una cadena principal de polímero, al menos una fracción de unión o enlace de superficie (por ejemplo, un grupo de anclaje) unida a la cadena principal de polímero y configurada para enlazar o unir la cadena principal de polímero a una primera superficie de un producto metálico, al menos una fracción funcional unida a la cadena principal de polímero y configurada para proporcionar al menos una primera funcionalización de superficie a la primera superficie del producto metálico, y al menos una segunda fracción funcional unida a la cadena principal de polímero y configurada para proporcionar al menos una segunda funcionalización de superficie a la primera superficie del producto metálico, en donde la al menos una fracción funcional y la al menos una segunda fracción funcional proporcionan un recubrimiento de superficie multifuncional.

En algunos ejemplos, la cadena principal de polímero comprende una estructura de polímero de cadena de clase acrílica, una estructura de polímero de cadena de clase metacrílica, una estructura de polímero de cadena de clase vinílica, una estructura de polímero de cadena de clase dieno, una estructura de polímero de cadena de clase vinilideno o cualquier combinación de las mismas. Por ejemplo, la cadena principal de polímero puede ser poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de etilo), poli(acrilato de etilo), poliacrilonitrilo, polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), polibutadieno, poliisopreno, policloropreno o cualquier combinación de los mismos.

En ciertos aspectos, la al menos una fracción de unión o enlace de superficie comprende un grupo fosfonato. Por ejemplo, el grupo fosfonato puede ser poli(fosfonato de vinilo). Además, la al menos una fracción funcional comprende un promotor de adhesión (por ejemplo, un grupo hidroxilo, un grupo amida, un grupo tiol, un grupo epóxido, un grupo vinilo, un grupo diol, una composición adhesiva, un grupo de unión covalente o un grupo de unión iónico). En algunos casos, la al menos una fracción funcional comprende una cadena lateral de polímero que proporciona una función lubricante (por ejemplo, polietilenglicol, politetrahidrofurano, poliisobuteno, polisilicona o cualquier combinación de los mismos). En algunos casos adicionales, la al menos una fracción funcional comprende un humectante (por ejemplo, polipropilenglicol, hexilenglicol, butilenglicol, ácido láctico, hexametáfosfato de sodio, glicerol, sorbitol, xilitol, maltitol, urea o cualquier combinación de los mismos). En algunos ejemplos, la al menos una fracción funcional comprende un promotor de soldadura.

En ciertos casos, la al menos una fracción funcional comprende un inhibidor de corrosión (por ejemplo, un inhibidor de corrosión inorgánico, un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico, un inhibidor de corrosión orgánico, un inhibidor de corrosión de tipo barrera orgánico o cualquier combinación de los mismos). Por ejemplo, el inhibidor de corrosión inorgánico puede comprender un metal de transición, una sal de metal de transición, un metal de tierras raras o una sal de metal de tierras raras. En algunos casos, el metal de transición comprende titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), circonio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), cadmio (Cd), hafnio (Hf), tantalio (Ta), tungsteno (W), renio (Re), osmio (Os), iridio (Ir), platino (Pt) u oro (Au) y/o una sal de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, o Au. En ciertos ejemplos, el metal de tierras raras comprende cerio (Ce), escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) o lutecio (Lu) y/o una sal de Ce, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb o Lu. En algunos aspectos, el inhibidor de corrosión comprende un inhibidor de corrosión orgánico, tal como mercaptobenzotiazol, benzotriazol, salicilaldoxima, ditiooxamida, ácido quináldico, tioacetamida o 8-hidroxiquinolina. En ciertos ejemplos, la al menos una segunda fracción funcional comprende un promotor de adhesión, una cadena lateral de polímero que proporciona una función lubricante, un humectante, un promotor de soldadura o un inhibidor de corrosión.

La composición de pretratamiento de copolímero de injerto está reticulada con un agente de reticulación (una sal de circonio o un complejo de circonio). Opcionalmente, el agente de reticulación es una solución acuosa de la sal de circonio o del complejo de circonio.

También se describe en este documento un método de pretratamiento de al menos una parte de una superficie

metálica, que comprende aplicar la composición de pretratamiento de copolímero de injerto a al menos la parte de la superficie metálica. En algunos casos, la aplicación de la composición de pretratamiento de copolímero de injerto comprende recubrir con solución al menos la parte de la superficie metálica (por ejemplo, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por inmersión en un baño, recubrimiento por centrifugación o recubrimiento por pulverización de al menos una parte de la superficie metálica).

Otros objetos y ventajas resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de fórmulas y ejemplos no limitantes.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que muestra el espesor de la película recubierta por centrifugación de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

La figura 2 muestra imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) de películas delgadas recubiertas por centrifugación de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

La figura 3 muestra imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) de películas delgadas recubiertas por centrifugación y lavadas de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

Las figuras 4 a 6 muestran barridos de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) de películas delgadas de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

La figura 7 muestra el espesor de película de muestras recubiertas por centrifugación de una película de polímero reticulado de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

La figura 8 es un esquema que muestra una capa de copolímero de injerto reticulado aplicada a una superficie de aluminio formando un gel de polímero, con Zr como agente de reticulación para grupos de ácido fosfónico de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

La figura 9 muestra barridos de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) de películas delgadas antes y después de la reticulación de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

Las figuras 10 a 11 muestran el contenido de circonio determinado por XPS y el desempeño tribológico correspondiente de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

Las figuras 12 a 19 son gráficos que muestran el coeficiente de fricción en películas delgadas mediante pruebas cíclicas de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

Las figuras 20 a 22 muestran el desempeño tribológico de las capas de gel de polímero en función de la cantidad de polímero aplicado de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

La figura 23 muestra el espesor de película determinado por elipsometría y el desempeño tribológico en diferentes condiciones de almacenamiento de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

La figura 24 es un gráfico que muestra los ángulos de contacto del agua y el lubricante de películas delgadas de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

Las figuras 25 a 26 son gráficos que muestran el coeficiente de fricción de muestras lubricadas mediante pruebas cíclicas de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

Las figuras 27 a 30 son gráficos que muestran el coeficiente de fricción de películas delgadas mediante pruebas cíclicas de acuerdo con un ejemplo descrito en este documento.

Descripción detallada

Se proporcionan en este documento composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto que imparten funcionalización de superficie a metales, incluidas aleaciones tales como aleaciones de aluminio. También se proporcionan en este documento metales (por ejemplo, aleaciones de aluminio) recubiertos con las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas, junto con métodos para aplicar las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas a metales. El pretratamiento, como se utiliza en este documento, se refiere a una modificación de la superficie, normalmente en forma de una solución o suspensión que se aplica a una superficie y se convierte en una capa a través de reacciones físicas y/o químicas. La capa de pretratamiento se aplica antes de que los metales se sometan a procesamiento o uso (por ejemplo, antes de un proceso de formación, antes de poner los metales en servicio en un entorno exterior o similar). La capa de pretratamiento imparte características y cualidades de desempeño que pueden ser significativamente diferentes de la masa del

metal o de la superficie del metal. Por ejemplo, las composiciones y métodos de pretratamiento de copolímero de injerto descritos en este documento proporcionan una resistencia a la corrosión mejorada a las superficies metálicas en comparación con las superficies metálicas no pretratadas. Además, los recubrimientos y métodos descritos mejoran la resistencia a la corrosión de los metales (por ejemplo, aluminio y aleaciones de aluminio) cuando se ponen en servicio en condiciones corrosivas, por ejemplo, en piezas estructurales de automóviles y/o piezas de carrocería de automóviles.

En algunos casos, las composiciones y métodos de pretratamiento de copolímero de injerto descritos en este documento imparten un desempeño de adhesión mejorado a las superficies metálicas en comparación con las superficies metálicas no pretratadas. En ciertos aspectos, las composiciones y métodos de pretratamiento de copolímero de injerto descritos en este documento proporcionan lubricación a las superficies metálicas en comparación con superficies metálicas no pretratadas. En algunos ejemplos, las composiciones y métodos de pretratamiento de copolímero de injerto descritos en este documento proporcionan un desempeño de recubrimiento mejorado (por ejemplo, humectabilidad mejorada) a las superficies de aleación en comparación con las superficies metálicas no pretratadas. En ciertos aspectos, las composiciones y métodos de pretratamiento de copolímero de injerto descritos en este documento mejoran la soldabilidad y/o la durabilidad de la soldadura de las superficies metálicas en comparación con las superficies metálicas no pretratadas. En ciertos aspectos, las composiciones y métodos de pretratamiento de copolímero de injerto descritos en este documento proporcionan un recubrimiento de superficie multifuncional que imparte al menos uno de lubricación, resistencia a la corrosión, desempeño de adhesión mejorado, desempeño de recubrimiento mejorado y/o soldabilidad mejorada y/o durabilidad de la soldadura.

Definiciones y descripciones:

El término "invención" y las expresiones "la invención", "esta invención" y "la presente invención" usadas en este documento pretenden referirse ampliamente a toda la materia objetivo de esta solicitud de patente y a las reivindicaciones que se muestran más adelante.

En esta descripción, se hace referencia a las aleaciones identificadas por las designaciones de la industria del aluminio, tales como "serie" o "6xxx". Para comprender el sistema de designación numérica más usado comúnmente para nombrar e identificar el aluminio y sus aleaciones, véanse las publicaciones: "International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys" o "Registration Record of Aluminum Association Alloy Designations and Chemical Compositions Limits for Aluminum Alloys in the Form of Castings and Ingot", ambas publicadas por The Aluminum Association.

Como se usa en este documento, el significado de "un", "una" y "el/la" incluye las referencias en singular y plural, a menos que el contexto lo indique claramente de otro modo.

Como se usa en este documento, una placa generalmente tiene un espesor superior a aproximadamente 15 mm. Por ejemplo, una placa puede referirse a un producto de aluminio que tenga un espesor mayor que aproximadamente 15 mm, mayor que aproximadamente 20 mm, mayor que aproximadamente 25 mm, mayor que aproximadamente 30 mm, mayor que aproximadamente 35 mm, mayor que aproximadamente 40 mm, mayor que aproximadamente 45 mm, mayor que aproximadamente 50 mm, mayor que aproximadamente 100 mm o hasta aproximadamente 200 mm.

Como se usa en este documento, una plancha (también denominada placa de lámina) generalmente tiene un espesor de aproximadamente 4 mm a aproximadamente 15 mm. Por ejemplo, una plancha puede tener un espesor de aproximadamente 4 mm, aproximadamente 5 mm, aproximadamente 6 mm, aproximadamente 7 mm, aproximadamente 8 mm, aproximadamente 9 mm, aproximadamente 10 mm, aproximadamente 11 mm, aproximadamente 12 mm, aproximadamente 13 mm, aproximadamente 14 mm o aproximadamente 15 mm.

Como se usa en este documento, una lámina generalmente se refiere a un producto de aluminio que tiene un espesor de menos de aproximadamente 4 mm. Por ejemplo, una lámina puede tener un espesor menor que aproximadamente 4 mm, menor que aproximadamente 3 mm, menor que aproximadamente 2 mm, menor que aproximadamente 1 mm, menor que aproximadamente 0.5 mm o menor que aproximadamente 0.3 mm, o menor que aproximadamente 0.1 mm.

En esta solicitud se hace referencia al temple o la condición de la aleación. Para comprender las descripciones de los temples de aleaciones usados con más frecuencia, véase el documento "American National Standards (ANSI) H35 on Alloy and Temper Designation Systems". Una condición o temple F se refiere a una aleación de aluminio tal como se fabrica. Una condición o temple O se refiere a una aleación de aluminio después del recocido. Una condición o temple Hxx, también denominado en este documento como temple H, se refiere a una aleación de aluminio no tratable térmicamente después de laminación en frío con o sin tratamiento térmico (por ejemplo, recocido). Los temples H adecuados incluyen los temples HX1, Hx2, Hx3, Hx4, Hx5, Hx6, Hx7, Hx8 o Hx9. Una condición o temple T1 se refiere a una aleación de aluminio enfriada desde el trabajo en caliente y envejecida naturalmente (por ejemplo, a temperatura ambiente). Una condición o temple T2 se refiere a una aleación de

aluminio enfriada desde el trabajo en caliente, trabajada en frío y envejecida naturalmente. Una condición o temple T3 se refiere a una aleación de aluminio con tratamiento térmico de solubilización, trabajada en frío y envejecida naturalmente. Una condición o temple T4 se refiere a una aleación de aluminio con tratamiento térmico de solubilización y envejecida naturalmente. Una condición o temple T5 se refiere a una aleación de aluminio enfriada desde el trabajo en caliente y envejecida artificialmente (a temperaturas elevadas). Una condición o temple T6x se refiere a una aleación de aluminio con tratamiento térmico de solubilización y envejecida artificialmente. Una condición o temple T7 se refiere a una aleación de aluminio con tratamiento térmico de solubilización y sobre-envejecida artificialmente. Una condición o temple T8x se refiere a una aleación de aluminio con tratamiento térmico de solubilización, trabajada en frío y envejecida artificialmente. Una condición o temple T9 se refiere a una aleación de aluminio con tratamiento térmico de solubilización, envejecida artificialmente y trabajada en frío. Una condición o temple W se refiere a una aleación de aluminio después del tratamiento térmico de solubilización.

Como se usa en este documento, el significado de "temperatura ambiente" puede incluir una temperatura de aproximadamente 15°C hasta aproximadamente 30 °C, por ejemplo, aproximadamente 15 °C, aproximadamente 16 °C, aproximadamente 17 °C, aproximadamente 18 °C, aproximadamente 19 °C, aproximadamente 20 °C, aproximadamente 21 °C, aproximadamente 22 °C, aproximadamente 23 °C, aproximadamente 24 °C, aproximadamente 25 °C, aproximadamente 26 °C, aproximadamente 27 °C, aproximadamente 28 °C, aproximadamente 29 °C o aproximadamente 30 °C.

Se debe entender que todos los intervalos descritos en este documento abarcan todos y cada uno de los puntos terminales y todos y cada uno de los subintervalos incluidos en estos. Por ejemplo, se debería considerar que un intervalo establecido de "1 a 10" incluye todos y cada uno de los subintervalos entre (e incluidos en) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o más, por ejemplo, de 1 a 6.1, y que terminan con un valor máximo de 10 o menos, por ejemplo, de 5.5 a 10.

Como se usa en este documento, expresiones tales como "producto de metal fundido", "producto fundido", "producto de aleación de aluminio fundido" y similares son intercambiables y se refieren a un producto producido mediante fundición directa en frío (incluida la fundición conjunta directa en frío) o fundición semicontinua, fundición continua (incluyendo, por ejemplo, mediante el uso de un fundidor de doble cinta, un fundidor de doble rodillo, un fundidor de bloque o cualquier otro fundidor continuo), fundición electromagnética, fundición superior en caliente o cualquier otro método de fundición.

El término "y/o", cuando se usa en una lista de dos o más miembros, significa que uno cualquiera de los miembros enumerados puede emplearse por sí mismo o en combinación con uno cualquiera o más de los miembros enumerados. Por ejemplo, la expresión "A y/o B" pretende significar cualquiera o ambos de A y B, es decir, A solo, B solo o A y B en combinación. La expresión "A, B y/o C" pretende significar A solo, B solo, C solo, A y B en combinación, A y C en combinación, B y C en combinación o A, B y C en combinación.

Como se usa en este documento, la expresión "funcionalización de la superficie" se refiere a métodos y composiciones para alterar las propiedades y/o características de la superficie de un material para lograr las propiedades de superficie deseadas, incluyendo, pero no limitado a, resistencia a la corrosión, adhesión mejorada, humectación uniforme, secado acelerado, cualquier otra propiedad o característica de la superficie deseada, o cualquier combinación de las mismas.

Como se usa en este documento, una estructura de polímero de cadena de clase acrílica se forma polimerizando monómeros de acrilato funcionalizados y/o no funcionalizados (por ejemplo, monómeros que tienen la estructura-CH₂=CHCOOR) en un polímero de cadena; una estructura de polímero de cadena de clase metacrílica se forma polimerizando monómeros de metacrilato funcionalizados y/o no funcionalizados (por ejemplo, monómeros que tienen la estructura-CH₂=C(CH₃)COOR) en un polímero de cadena; una estructura de polímero de cadena de clase vinílica se forma polimerizando monómeros de vinilo funcionalizados y/o no funcionalizados (por ejemplo, monómeros que tienen la estructura-CH₂=CH-R) en un polímero de cadena; una estructura de polímero de cadena de clase dieno se forma polimerizando monómeros de dieno funcionalizados y/o no funcionalizados (por ejemplo, monómeros que tienen la estructura-CH₂=CR-CR'=CH₂) en un polímero de cadena; y se forma una estructura de polímero de cadena de clase vinilideno mediante la polimerización de monómeros de vinilideno funcionalizados y/o no funcionalizados (por ejemplo, monómeros que tienen la estructura -C=CRR') en un polímero de cadena. En los ejemplos anteriores, R y R' se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, sustituyentes de alquilo funcionalizados o no funcionalizados, sustituyentes de alquénilo funcionalizados o no funcionalizados, sustituyentes de alquilino funcionalizados o no funcionalizados, cualquier sustituyente adecuado como se describe en este documento, o cualquier cadena lateral de polímero adecuada.

Como se usa en este documento, los términos alquilo, alquénilo y alquilino incluyen sustituyentes monovalentes de cadena lineal y ramificada. Los ejemplos incluyen metilo, etilo, isobutilo, 3-butilo y similares. Los intervalos de estos grupos útiles con las composiciones y métodos descritos en este documento incluyen alquilo C₁-C₂₀, alquénilo C₂-C₂₀ y alquilino C₂-C₂₀. Los intervalos adicionales de estos grupos útiles con las composiciones y métodos descritos aquí incluyen alquilo C₁-C₁₂, alquénilo C₂-C₁₂, alquilino C₂-C₁₂, alquilo C₁-C₆, alquénilo C₂-C₆, alquilino C₂-C₆, alquilo C₁-C₄, alquénilo C₂-C₄ y alquilino C₂-C₄.

Heteroalquilo, heteroalquenilo y heteroalquinilo se definen de manera similar a alquilo, alquenilo y alquinilo, pero pueden contener heteroátomos O, S o N o combinaciones de los mismos dentro de la cadena principal. Los intervalos de estos grupos útiles con las composiciones y métodos descritos en este documento incluyen heteroalquilo C₁-C₂₀, heteroalquenilo C₂-C₂₀, y heteroalquinilo C₂-C₂₀. Los intervalos adicionales de estos grupos útiles con las composiciones y métodos descritos aquí incluyen heteroalquilo C₁-C₁₂, heteroalquenilo C₂-C₁₂, heteroalquinilo C₂-C₁₂, heteroalquilo C₁-C₆, heteroalquenilo C₂-C₆, heteroalquinilo C₂-C₆, heteroalquilo C₁-C₄, heteroalquenilo C₂-C₄, y heteroalquinilo C₂-C₄.

Los términos cicloalquilo, cicloalquenilo y cicloalquinilo incluyen grupos alquilo cíclicos que tienen un solo anillo cíclico o múltiples anillos condensados. Los ejemplos incluyen ciclohexilo, ciclopentiletilo y adamantanilo. Los intervalos de estos grupos útiles con las composiciones y métodos descritos en este documento incluyen cicloalquilo C₃-C₂₀, cicloalquenilo C₃-C₂₀ y cicloalquinilo C₃-C₂₀. Los intervalos adicionales de estos grupos útiles con las composiciones y métodos descritos en este documento incluyen cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalquenilo C₅-C₁₂, cicloalquinilo C₅-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₆, cicloalquenilo C₅-C₆ y cicloalquinilo C₅-C₆.

Los términos heterocicloalquilo, heterocicloalquenilo y heterocicloalquinilo se definen de manera similar a cicloalquilo, cicloalquenilo y cicloalquinilo, pero pueden contener heteroátomos O, S o N o combinaciones de los mismos dentro de la cadena principal cíclica. Los intervalos de estos grupos útiles con las composiciones y métodos descritos aquí incluyen heterocicloalquilo C₃-C₂₀, heterocicloalquenilo C₃-C₂₀ y heterocicloalquinilo C₃-C₂₀. Los intervalos adicionales de estos grupos útiles con las composiciones y métodos descritos en este documento incluyen heterocicloalquilo C₅-C₁₂, heterocicloalquenilo C₅-C₁₂, heterocicloalquinilo C₅-C₁₂, heterocicloalquilo C₅-C₆, heterocicloalquenilo C₅-C₆ y heterocicloalquinilo C₅-C₆.

El término hidroxilo como se usa en este documento está representado por la fórmula -OH.

Las moléculas de arilo incluyen, por ejemplo, hidrocarburos cíclicos que incorporan uno o más conjuntos planares de, típicamente, seis átomos de carbono que están conectados por electrones deslocalizados que se numeran igual que si consistieran en enlaces covalentes simples y dobles alternados. Un ejemplo de una molécula de arilo es el benceno. Las moléculas de heteroarilo incluyen sustituciones a lo largo de su cadena cíclica principal de átomos como O, N o S. Los ejemplos de moléculas de heteroarilo incluyen furano, pirrol, tiofeno, imidazol, oxazol, piridina y pirazina. Las moléculas de arilo y heteroarilo también pueden incluir anillos fusionados adicionales, por ejemplo, benzofurano, indol, benzotiofeno, naftaleno, antraceno y quinolina. Las moléculas de arilo y heteroarilo pueden unirse en cualquier posición del anillo, a menos que se indique lo contrario.

El término alcoxi como se usa en este documento es un grupo alquilo unido al resto de la molécula a través de un átomo de oxígeno. El término ariloxi como se usa en este documento es un grupo arilo unido al resto de la molécula a través de un átomo de oxígeno. Asimismo, los términos alqueniloxi, alquiloxi, heteroalquiloxi, heteroalqueniloxi, heteroalquiniloxi, heteroariloxi, cicloalquiloxi y heterocicloalquiloxi como se usan en este documento son un grupo alqueniloxi, alquiloxi, heteroalquiloxi, heteroalqueniloxi, heteroalquiniloxi, heteroariloxi, cicloalquiloxi y heterocicloalquiloxi, respectivamente, unidos al resto de la molécula a través de un átomo de oxígeno.

Las moléculas de alcoxi, ariloxi, amino, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, heteroarilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo usadas en este documento pueden estar sustituidas o no sustituidas. Como se usa en este documento, el término sustituido incluye la adición de un grupo alcoxi, ariloxi, amino, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, heteroarilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo a una posición unida a la cadena principal del alcoxi, ariloxi, amino, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, heteroarilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo, por ejemplo, el reemplazo de un hidrógeno por una de estas moléculas. Los ejemplos de grupos de sustitución incluyen, pero no se limitan a, grupos hidroxilo, haluro (por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro) y carboxilo. Por el contrario, como se usa en este documento, el término no sustituido indica que el alcoxi, ariloxi, amino, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, heteroarilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo tiene un complemento completo de hidrógenos, es decir, proporcional a su nivel de saturación, sin sustituciones, por ejemplo, decano lineal $-(CH_2)_9-CH_3$.

Las estructuras ilustradas en este documento incluyen todas las formas enantioméricas, diastereoméricas y geométricas (o conformacionales) de la estructura; por ejemplo, las configuraciones R y S de cada centro asimétrico, los isómeros cis y trans, los isómeros (Z) y (E) de enlace doble y los isómeros conformacionales (Z) y (E).

Como se usa en este documento, el término polímero incluye homopolímeros y copolímeros. Homopolímero se refiere a un polímero derivado de un único monómero polimerizable. Copolímero se refiere a un polímero derivado de dos o más monómeros polimerizables.

Como se usa en este documento, un polímero reticulado se define por la presencia de uniones entre cadenas que conectan dos o más cadenas de polímero individuales. Un polímero reticulado puede estar reticulado de forma

permanente o temporal.

Como se usa en este documento, un gel de polímero es un polímero reticulado sustancialmente diluido. Se puede formar un gel de polímero durante la polimerización de monómeros polimerizables en presencia de un disolvente, añadiendo un agente de reticulación o una pequeña fracción de un monómero bi- (o multi-)funcional. Alternativamente, la reticulación se puede lograr en un paso posterior aplicando un agente de reticulación a un polímero adecuado que incorpore funcionalidades reticulables. Esto último se puede conseguir después de un procesamiento posterior del polímero no reticulado, incluida la aplicación en forma de películas delgadas sobre superficies metálicas.

Como se usa en este documento, un agente de reticulación puede conectar dos o más cadenas individuales al reaccionar con funcionalidades adecuadas en el polímero.

Composiciones de pretratamiento:

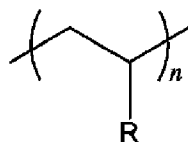
Se describen en este documento composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto que, en algunos ejemplos, están unidas a al menos una parte de una superficie de un producto de metal, incluyendo un producto de aleación de metal, por ejemplo, un producto de aleación de aluminio. Aunque se describen en todo el texto productos de aleación de aluminio, los métodos y artículos aplican a cualquier metal. En algunos ejemplos, el producto de metal puede ser aluminio, una aleación de aluminio, magnesio, un material a base de magnesio, titanio, un material a base de titanio, cobre, un material a base de cobre, acero, un material a base de acero, bronce, un material a base de bronce, latón, un material a base de latón, un material compuesto, una lámina usada en materiales compuestos o cualquier otro metal o combinación de materiales adecuados. El producto de metal puede incluir materiales monolíticos, así como materiales no monolíticos tales como materiales unidos por laminación, materiales revestidos, materiales compuestos u otros diversos materiales. En algunos ejemplos, el producto de metal es una bobina metálica, un fleje metálico, una placa metálica, una lámina metálica, una palanquilla metálica, un lingote metálico o similares.

En algunos ejemplos no limitantes, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas en este documento incluyen una cadena principal de polímero, una fracción colgante que puede enlazar o unir la composición de pretratamiento de copolímero de injerto a una superficie metálica (es decir, la fracción de unión o enlace de la superficie), y al menos una fracción colgante funcional que puede impartir una característica de pretratamiento funcional a la superficie metálica (es decir, una fracción funcional).

Cadena principal de polímero

En algunos ejemplos, la cadena principal de polímero es una estructura de polímero de cadena de clase acrílica, una estructura de polímero de cadena de clase metacrílica, una estructura de polímero de cadena de clase vinílica, una estructura de polímero de cadena de clase dieno, una estructura de polímero de cadena de clase vinilideno o cualquier combinación de las mismas. Por ejemplo, la cadena principal de polímero puede ser poli(ácido metacrílico), poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de etilo), poli(ácido acrílico), poli(acrilato de metilo), poli(acrilato de etilo), poli(acrilato de butilo), poli(acrilonitrilo), polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), polibutadieno, poliisopreno, policloropreno o cualquier combinación de los mismos.

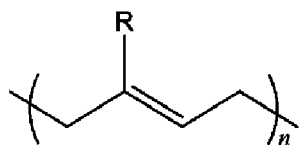
En algunos casos, la estructura de polímero de cadena se puede preparar a partir de un monómero que contiene vinilo para formar una cadena principal de acuerdo con la Fórmula I a continuación:



Fórmula I

En la Fórmula I, n está en un intervalo de 10 a 1000 (por ejemplo, de 15 a 750, de 20 a 700, de 25 a 650, de 50 a 600, de 100 a 500, o de 200 a 400). Además, en la Fórmula I, R incluye una fracción funcional que puede impartir una característica de pretratamiento funcional a la superficie del metal (por ejemplo, la fracción funcional puede ser un inhibidor de corrosión, un promotor de adhesión, una cadena lateral de polímero que proporciona una función lubricante (es decir, un lubricante y/o una fracción funcional lubricante), un humectante y/o un promotor de soldadura como se describe a continuación). Opcionalmente, la fracción funcional puede incluir un grupo óxido de etileno, un grupo ácido fosfónico, un grupo hidroxietilo, un grupo 2-metacrililoioxietilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo o un grupo butilo. A continuación se detallan otros grupos funcionales que se pueden usar en las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto. En algunos casos, la fracción funcional está unida a la cadena principal a través de un grupo conector, tal como un alquilo sustituido o no sustituido, un alqueno sustituido o no sustituido, o un carbonilo sustituido o no sustituido (por ejemplo, un carboxilo sustituido o no sustituido).

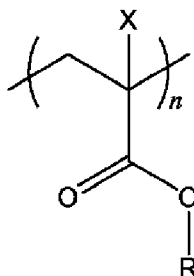
En algunos casos, la estructura de polímero de cadena se puede preparar a partir de un monómero que contiene dieno para formar una cadena principal de acuerdo con la Fórmula II a continuación:



Fórmula II

En la Fórmula II, n está en un intervalo de 10 a 1000 (por ejemplo, de 15 a 750, de 20 a 700, de 25 a 650, de 50 a 600, de 100 a 500, o de 200 a 400). Además, en la Fórmula II, R incluye una fracción funcional que puede impartir una característica de pretratamiento funcional a la superficie del metal (por ejemplo, la fracción funcional puede ser un inhibidor de corrosión, un promotor de adhesión, un lubricante, un humectante y/o un promotor de soldadura como se describe a continuación). Opcionalmente, la fracción funcional puede incluir un grupo óxido de etileno, un grupo ácido fosfónico, un grupo hidroxietilo, un grupo 2-metacrililoioxietilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo o un grupo butilo. A continuación se detallan otros grupos funcionales que se pueden usar en las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto. En algunos casos, la fracción funcional está unida a la cadena principal a través de un grupo conector, tal como un alquilo sustituido o no sustituido, un alquenilo sustituido o no sustituido, o un carbonilo sustituido o no sustituido (por ejemplo, un carboxilo sustituido o no sustituido). En algunos ejemplos, uno o más enlaces dobles presentes en la Fórmula II pueden estar en una configuración E. En algunos ejemplos, uno o más enlaces dobles presentes en la Fórmula II pueden estar en una configuración Z.

En algunos casos, la estructura de polímero de cadena se puede preparar a partir de un monómero que contiene acrílico o metacrílico para formar una cadena principal de acuerdo con la Fórmula III a continuación:



Fórmula III

En la Fórmula III, n está en un intervalo de 10 a 1000 (por ejemplo, de 15 a 750, de 20 a 700, de 25 a 650, de 50 a 600, de 100 a 500, o de 200 a 400). Además, en la Fórmula III, R incluye una fracción funcional que puede impartir una característica de pretratamiento funcional a la superficie del metal (por ejemplo, la fracción funcional puede ser un inhibidor de corrosión, un promotor de adhesión, un lubricante, un humectante y/o un promotor de soldadura como se describe a continuación). Opcionalmente, la fracción funcional puede incluir un grupo óxido de etileno, un grupo ácido fosfónico, un grupo hidroxietilo, un grupo 2-metacrililoioxietilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo o un grupo butilo. A continuación se detallan otros grupos funcionales que se pueden usar en las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto. En algunos casos, la fracción funcional está unida a la cadena principal a través de un grupo conector, tal como un alquilo sustituido o no sustituido, un alquenilo sustituido o no sustituido, o un carbonilo sustituido o no sustituido (por ejemplo, un carboxilo sustituido o no sustituido). Además, en la Fórmula III, X es hidrógeno cuando el polímero se prepara a partir de un monómero que contiene acrílico. En la Fórmula III, X es metilo cuando el polímero se prepara a partir de un monómero que contiene metacrílico.

Fracción de unión o enlace a superficie

Como se describe más adelante, la fracción de unión o enlace de superficie puede enlazar o unir la estructura de polímero de cadena descrita en este documento a la superficie del metal mediante un enlace covalente, un enlace iónico, un enlace de hidrógeno, una interacción dipolar o cualquier combinación de los mismos. En algunos aspectos, la fracción de unión o enlace de superficie es un grupo o grupos reactivos que pueden reaccionar con la superficie del metal y unirse covalentemente a ella. Los grupos reactivos incluyen fracciones que contienen fósforo (por ejemplo, ácidos fosfóricos, ácidos fosfónicos). En algunos casos, el grupo reactivo puede sustituirse opcionalmente con sustituyentes que pueden proporcionar una unión covalente adicional (por ejemplo, grupos hidroxilo adicionales). Por ejemplo, las funcionalidades hidroxilo de las fracciones que contienen fósforo pueden reaccionar en la superficie del producto de metal, como directamente con los átomos de metal del producto de metal, para formar una unión metal-oxígeno-fósforo o una unión metal-oxígeno-silicio en una reacción de condensación. Opcionalmente, los grupos reactivos de la composición de pretratamiento de copolímero de injerto pueden reaccionar con una capa superficial de óxido del producto de metal.

Fracciones funcionales

En ciertos aspectos, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas en este documento incluyen además al menos una fracción funcional para impartir una funcionalización a la superficie del metal. Por ejemplo, la al menos una fracción funcional puede ser un promotor de adhesión, un adhesivo, un lubricante, un humectante, un inhibidor de corrosión, un promotor de soldadura o cualquier combinación de los mismos. En algunos ejemplos, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas en este documento incluyen una fracción funcional promotora de adhesión. En ciertos ejemplos, la porción funcional promotora de adhesión puede ser un grupo hidroxilo, un grupo amina, un grupo ácido carboxílico, un grupo amida, un grupo tiol, un grupo epóxido, un grupo vinilo, un grupo diol o combinaciones de los mismos.

En algunos ejemplos, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas en este documento incluyen una fracción funcional lubricante. Por ejemplo, la fracción funcional lubricante puede ser polietilenglicol, politetrahidrofurano, poliisobuteno, polibutadieno, poliisopreno, polisiloxano o cualquier combinación de los mismos. La incorporación de una fracción funcional lubricante puede alterar la tensión superficial entre productos de metal que están apilados entre sí, mejorando así la capacidad de desapilado. Además, la incorporación de una fracción funcional lubricante puede reducir y/o estabilizar las fuerzas de fricción entre, por ejemplo, una matriz de formación y una superficie de lámina de metal, conduciendo a una mejor formabilidad con tasas reducidas de formación de ondulaciones, arrugas y roturas; velocidades de procesamiento más altas; desgaste reducido, vida útil de la herramienta mejorada y calidad superficial mejorada en las partes de metal formadas.

En algunos ejemplos, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas en este documento incluyen una fracción funcional humectante. Por ejemplo, la fracción funcional humectante puede ser polipropilenglicol, hexilenglicol, butilenglicol, ácido láctico, hexametáfosfato de sodio, glicerol, sorbitol, xilitol, maltitol, urea o cualquier combinación de los mismos. La incorporación de una fracción funcional humectante puede alterar la tensión superficial entre la superficie del metal y ciertas soluciones acuosas (por ejemplo, composiciones de pretratamiento adicionales, recubrimientos, soluciones de limpieza y similares, o cualquier combinación de las mismas). Además, la incorporación de una fracción funcional humectante puede proporcionar una superficie del metal adecuada para procesos de recubrimiento aguas abajo, lo que conduce a procesos de recubrimiento eficientes, una cobertura de recubrimiento uniforme y una reducción de residuos de recubrimiento.

En algunos ejemplos, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas en este documento incluyen una fracción funcional inhibidora de corrosión. En algunos casos, la fracción funcional inhibidora de corrosión es un inhibidor de corrosión galvánico (por ejemplo, un inhibidor de corrosión químico inorgánico, un inhibidor de corrosión orgánico o cualquier combinación de los mismos) o un inhibidor de corrosión de tipo barrera (por ejemplo, un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico, un inhibidor de corrosión de tipo barrera orgánico o cualquier combinación de los mismos). En ciertos aspectos, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas en este documento pueden incluir uno o más inhibidores de corrosión químicos inorgánicos. Los inhibidores de corrosión químicos inorgánicos para uso en las composiciones de pretratamiento incluyen cualquier especie química inorgánica capaz de inhibir o prevenir químicamente la corrosión de una aleación de aluminio, por ejemplo reaccionando para formar un compuesto químico diferente (por ejemplo, un óxido) en la superficie de la aleación y/o proporcionando protección adicional al metal de la superficie al estar incorporado en el recubrimiento. En ciertos casos, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto pueden incluir opcionalmente inhibidores de corrosión orgánicos. Los ejemplos no limitantes de inhibidores de corrosión orgánicos adecuados incluyen mercaptobenzotiazol (MBT), benzotriazol (BTA), salicilaldoxima, ditiooxamida, ácido quináldico, tioacetamida, 8-hidroxiquinolina (HXQ) y mezclas de los mismos.

En algunos ejemplos, los inhibidores de corrosión químicos inorgánicos como se describe en este documento incluyen uno o más metales de transición o sales de los mismos, y/o uno o más metales de tierras raras o sales de los mismos. Los metales de transición adecuados para su uso como inhibidores de corrosión químicos inorgánicos pueden incluir, por ejemplo, titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), circonio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), cadmio (Cd), hafnio (Hf), tantalio (Ta), tungsteno (W), renio (Re), osmio (Os), iridio (Ir), platino (Pt) u oro (Au). Los metales de tierras raras adecuados para su uso como inhibidores de corrosión químicos inorgánicos pueden incluir, por ejemplo, cerio (Ce), escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu).

Opcionalmente, el inhibidor de corrosión químico inorgánico es una sal de metal de transición o una sal de metal de tierras raras. Opcionalmente, la sal de metal de transición o la sal de metal de tierras raras incluye una sal de metal de transición o un metal de tierras raras en un estado de oxidación de +1, +2, +3, +4, +5 o +6. Por ejemplo, la sal de metal de transición o la sal de metal de tierras raras puede ser una sal que incluye iones de molibdeno II, iones de molibdeno III, iones de molibdeno IV, iones de molibdeno V, iones de molibdeno VI, iones de circonio II, iones de circonio III, iones de circonio IV, iones de titanio II, iones de titanio III, iones de titanio IV, iones de cerio II, iones de cerio III o iones de cerio IV. En ciertos ejemplos, los iones metálicos descritos anteriormente se pueden incorporar entre al menos dos capas de las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas en este documento para mejorar la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, un producto de metal se puede recubrir

con la composición de pretratamiento de copolímero de injerto para formar una capa. Se pueden depositar iones metálicos sobre la capa de composición de pretratamiento de copolímero de injerto. Opcionalmente, se puede aplicar una capa adicional de la composición de pretratamiento de copolímero de injerto al producto resultante.

- 5 En algunos casos, la sal de metal de tierras raras puede ser una sal anhidra. En algunos casos, la sal de metal de tierras raras puede ser una sal hidratada, por ejemplo, una sal monohidrato, una sal dihidrato, una sal trihidrato, una sal tetrahidrato, una sal pentahidrato, una sal hexahidrato, una sal heptahidrato, una sal octahidrato, una sal nonahidrato y/o una sal decahidrato. En algunos ejemplos, la sal de metal de tierras raras es un nitrato de metal de tierras raras. Ejemplos de inhibidores de corrosión químicos inorgánicos adecuados se incluyen el nitrato de cerio (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de itrio hexahidrato ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de yterbio hexahidrato ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de lantano hexahidrato ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

- En ciertos aspectos, múltiples capas de las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas en este documento pueden impartir resistencia a la corrosión a la superficie del metal. Por ejemplo, un recubrimiento inhibidor de corrosión puede incluir al menos una primera capa que tiene una composición de pretratamiento de copolímero de injerto que incluye un grupo funcional aniónico (por ejemplo, ácido fosfónico) y al menos una segunda capa que incluye cationes multivalentes (por ejemplo, cualquier ion de metal de transición). Opcionalmente, las capas múltiples pueden incluir una tercera capa que tiene la composición de pretratamiento de copolímero de injerto que incluye el grupo funcional de ácido fosfónico. Tal como se usa en este documento, capas múltiples puede referirse a una sucesión de películas delgadas depositadas sobre la superficie del metal. Por ejemplo, múltiples capas de las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto pueden incluir una primera capa depositada sobre la superficie del metal que cubre completamente la superficie del metal. Luego, se puede depositar una capa posterior sobre la primera capa que cubra completamente la primera capa, y así sucesivamente. En ciertos casos, capas múltiples pueden referirse a deposiciones sucesivas de múltiples capas de composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto que forman una única capa amalgamada. La composición y morfología de la capa amalgamada única pueden depender de la humectabilidad de la superficie de cada una de las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto, la miscibilidad de cualquier disolvente usado para transportar las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto o la posición diseñada de cada una de las múltiples capas de las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto. De este modo, la superficie del metal se puede pretratar con múltiples capas de las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto en una morfología de capa por capa, una morfología de mezcla o cualquier morfología de película delgada deseada.

- En algunos ejemplos, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas en este documento incluyen una fracción funcional promotora de soldadura. La incorporación de una fracción funcional promotora de soldadura puede alterar la tensión superficial entre productos metálicos que entran en contacto para un proceso de soldadura (por ejemplo, soldadura por puntos de resistencia, soldadura por costura de resistencia, soldadura por fricción y agitación, soldadura por arco metálico con gas (por ejemplo, soldadura con gas inerte de metal o soldadura con gas inerte de tungsteno), soldadura por arco de plasma, soldadura láser, soldadura por puntos de fricción y agitación de recarga, cualquier proceso de soldadura adecuado o cualquier combinación de los mismos). En algunas realizaciones, la fracción funcional promotora de soldadura puede comprender titanio (Ti), circonio (Zr) o una combinación de los mismos.

- En algunos ejemplos, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas en este documento incluyen una fracción funcional reticulable. Por ejemplo, un producto de metal se puede recubrir con la composición de pretratamiento de copolímero de injerto para formar una capa. Posteriormente, se puede aplicar un agente de reticulación para formar uniones covalentes o no covalentes con fracciones funcionales reticulables de la capa de composición de pretratamiento de copolímero de injerto que conectan dos o más cadenas de polímero individuales. Alternativamente, un precursor de reticulación ya puede incorporarse en la composición de pretratamiento del copolímero de injerto y activarse mediante un estímulo externo (por ejemplo, calor, luz, pH, activación mecánica o similares).

- El agente de reticulación puede ser una pequeña molécula orgánica funcional (por ejemplo, una molécula orgánica bifuncional) o una molécula orgánica multifuncional que reacciona con fracciones funcionales reticulables correspondientes en la capa de composición de pretratamiento de copolímero de injerto. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, cloruro de 1,4 fenilendiácrido o poliglicidil éter ciclosiloxano (por ejemplo, CS-697) que forman conexiones entre cadenas al reaccionar con funcionalidades hidroxilo o amino en la composición de copolímero de injerto, alquil ditioles en presencia de fracciones disulfuro y poli(etilenglicol) bisazida en presencia de alquinos.

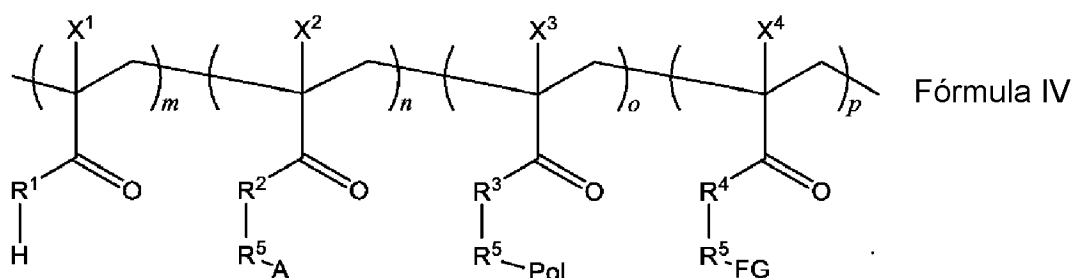
- Opcionalmente, se pueden aplicar iones metálicos bivalentes o polivalentes sobre la capa de composición de pretratamiento de copolímero de injerto reticulando fracciones reticulables adecuadas en la composición. Las fracciones que forman reticulaciones en presencia de iones metálicos bivalentes o polivalentes incluyen, pero no se limitan a, grupos de ácido carboxílico, ácido fosfónico y/o ácido sulfónico. Los agentes de reticulación químicos inorgánicos como se describen en este documento incluyen, pero no se limitan a, cationes metálicos polivalentes, tales como metales alcalinotérreos o sales de los mismos, y/o uno o más metales de transición o sales de los

5 mismos, y/o uno o más metales de tierras raras o sales de los mismos. Los iones metálicos se pueden aplicar desde soluciones, incluidas soluciones acuosas, lo que produce una reticulación instantánea. Los metales adecuados para su uso como agentes de reticulación químicos inorgánicos pueden incluir, por ejemplo, berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), radio (Ra), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), circonio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), cadmio (Cd), hafnio (Hf), tantalio (Ta), tungsteno (W), renio (Re), osmio (Os), iridio (Ir), platino (Pt) u oro (Au). Los metales de tierras raras adecuados para su uso como inhibidores de corrosión químicos inorgánicos pueden incluir, por ejemplo, cerio (Ce), escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu). Ciertos iones metálicos pueden contribuir a múltiples funcionalidades al mismo tiempo, como la inhibición de la corrosión y la reticulación. En ciertos aspectos, el agente de reticulación es una sal de circonio o un complejo de circonio, por ejemplo, bis(acetilacetato) de circonio.

15 Composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto ejemplares

En algunos ejemplos, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto descritas en este documento, junto con una fracción de unión o enlace, pueden proporcionar un recubrimiento de superficie multifuncional a la superficie del metal. En algunos casos, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto pueden incluir cualquier combinación de una fracción funcional de unión o enlace, una fracción funcional inhibidora de corrosión, una fracción funcional promotora de adhesión, una fracción funcional lubricante, una fracción funcional humectante y/o una fracción funcional promotora de soldadura. Por ejemplo, el pretratamiento del copolímero de injerto puede incluir una fracción de unión o enlace y una fracción funcional lubricante. En algunos casos, el pretratamiento del copolímero de injerto puede incluir una fracción de unión o enlace y una fracción inhibidora de corrosión. En algunos casos, el pretratamiento del copolímero de injerto puede incluir una fracción de unión o enlace y una fracción promotora de adhesión. En algunos casos, el pretratamiento del copolímero de injerto puede incluir una fracción de unión o enlace, una fracción funcional lubricante y una fracción promotora de adhesión. En ciertos ejemplos, el pretratamiento del copolímero de injerto puede incluir una fracción de unión o enlace, una fracción funcional lubricante y una fracción humectante. Además, el pretratamiento del copolímero de injerto puede incluir una fracción de unión o enlace y una fracción humectante. Además, el pretratamiento del copolímero de injerto puede incluir una fracción de unión o enlace y una fracción promotora de soldadura. En algunos ejemplos no limitantes, el pretratamiento del copolímero de injerto puede incluir una fracción de unión o enlace, una fracción inhibidora de corrosión y una fracción promotora de adhesión. En ciertos aspectos, el pretratamiento del copolímero de injerto puede incluir una fracción de unión o enlace, una fracción inhibidora de corrosión, una fracción promotora de adhesión y una fracción funcional lubricante. En algunos casos, el pretratamiento del copolímero de injerto puede incluir una fracción de unión o enlace, una fracción inhibidora de corrosión, una fracción promotora de adhesión y una fracción promotora de soldadura. En algunos casos, el pretratamiento del copolímero de injerto puede incluir una fracción de unión o enlace, una fracción inhibidora de corrosión, y una fracción funcional lubricante. Estos son algunos ejemplos no limitantes, ya que el pretratamiento del copolímero de injerto puede incluir una fracción de unión o enlace y cualquier combinación de cualesquier fracciones funcionales adecuadas.

Una composición de pretratamiento de copolímero de injerto ejemplar como se describe en este documento, que incluye la fracción de enlace a la superficie y las fracciones funcionales, se representa en la Fórmula IV a continuación:



En la Fórmula IV, X^1 , X^2 , X^3 y X^4 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno y metilo. Además, en la Fórmula IV, cada uno de m , n , o y p está presente independientemente y opcionalmente en un intervalo de 1 a 1000 (por ejemplo, de 1 a 100, de 1 a 50, o de 1 a 30). En algunos ejemplos, está presente uno o más de m , n , o y p (por ejemplo, están presentes dos de m , n , o y p ; están presentes tres de m , n , o y p ; o están presentes cada uno de m , n , o y p). Además, en la fórmula IV, R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 se seleccionan cada uno independientemente, si están presentes, entre -O- o -NR⁶-, en donde R⁶ es alquilo sustituido o no sustituido, alquienilo sustituido o no sustituido, alquinilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, heteroarilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido o heterociclialquilo sustituido o no sustituido; y Además, en la Fórmula IV, R⁵ es un grupo espaciador, por ejemplo, (CH₂)_q, donde q está en el intervalo de 1 a 30 (por ejemplo, $q = 1-30$, $q =$

1-25, $q = 1-20$, $q = 1-15$, $q = 1-10$, $q = 1-5$, $q = 5-30$, $q = 5-25$, $q = 5-20$, $q = 5-15$, $q = 5-10$, $q = 10-30$, $q = 10-25$, $q = 10-20$, $q = 10-15$, $q = 15-30$, $q = 15-25$, $q = 15-20$, $q = 20-30$, $q = 20-25$ o $q = 25-30$).

Además, en la Fórmula IV, A es una fracción de unión o enlace de superficie como se describe en este documento. Opcionalmente, A se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfónico (PO_3H_2).

En algunos ejemplos, Pol en la Fórmula IV es una fracción funcional que está presente opcionalmente. En algunos ejemplos, Pol es una cadena polimérica que puede funcionar como lubricante, como una cadena de poli(etilenglicol), una cadena de poli(tetrahidrofurano), una cadena de poli(isopreno), una cadena de poli(isopreno) hidrogenado, una cadena de poli(butadieno), una cadena de poli(butadieno) hidrogenado o una cadena de poliisobuteno.

En algunos casos, FG en la Fórmula IV es una fracción funcional que está presente opcionalmente, en donde la fracción funcional puede ser un compuesto adhesivo o cualquier otra fracción funcional como se describe en este documento. Opcionalmente, FB puede ser un hidroxilo, una amida, un epóxido, un vinilo, un diol, un ácido fosfónico, un ácido carboxílico, un ácido sulfónico, un catión multivalente que incluye cualquier ion de metal de transición o cualquier ion de metal de tierras raras. En algunos ejemplos no limitantes, cuando FG es un ácido fosfónico, se puede incorporar cualquiera de iones de molibdeno, iones de circonio o iones de titanio en la composición de pretratamiento de copolímero de injerto. En algunos casos, FG puede ser un haluro, un óxido de etileno, un trialcóxisililo, un grupo hidroxietilo, un grupo 2-metacrililoiloxietilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo o un grupo butilo.

Aleaciones de aluminio tratadas con composición de pretratamiento de copolímero de injerto

Se describen en este documento metales y aleaciones, tales como aleaciones de aluminio, que contienen al menos una superficie que está tratada con una composición de pretratamiento de copolímero de injerto como se describe en este documento. Los recubrimientos descritos en este documento son adecuados para proporcionar protección contra la corrosión, mejor adhesión, lubricación, mejor humectación y/o mejor desempeño de soldadura a cualquier metal o aleación (por ejemplo, una aleación de aluminio). Las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto divulgadas en este documento también pueden denominarse recubrimientos, películas o capas. Si bien se describen y ejemplifican aleaciones de aluminio, las composiciones y los métodos descritos en este documento también pueden usarse para tratar otros metales y aleaciones, incluidos acero dulce, acero galvanizado y aleaciones de magnesio, por nombrar algunos, como se establece anteriormente.

Los metales y/o aleaciones recubiertos descritos tienen una capa de recubrimiento superficial que incluye una cadena principal de polímero (por ejemplo, un polímero de cadena polimerizado a partir de monómeros acrílicos o monómeros metacrílicos), al menos una fracción de unión de fosfonato unida a la cadena principal de polímero y configurada para unir las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto a la superficie del metal y/o aleación, y al menos una fracción funcional unida a la cadena principal de polímero configurada para impartir una funcionalización de superficie a la superficie del metal y/o aleación. Como se describió anteriormente, la funcionalización de la superficie incluye resistencia a la corrosión, mejor adhesión, lubricación, mejor humectación y/o mejor desempeño de soldadura.

Opcionalmente, el método incluye un paso de desengrasado de la superficie de la aleación de aluminio y/o un paso de grabado de la superficie de la aleación de aluminio antes de la aplicación del recubrimiento. El método puede incluir además la limpieza de la aleación de aluminio, el enjuague de la aleación de aluminio y el secado de la aleación de aluminio antes de aplicar la solución de pretratamiento.

En algunos ejemplos, al menos una superficie de un metal y/o aleación (por ejemplo, un sustrato de aleación de aluminio, tal como una bobina de aleación de aluminio) se puede recubrir aplicando una composición de pretratamiento de copolímero de injerto como se describe en este documento a la aleación para formar una capa de recubrimiento inicial. La composición de pretratamiento se puede aplicar a al menos una superficie de una aleación de aluminio mediante cualquier método adecuado. En algunos casos, las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto se recubren a partir de una solución que contiene las composiciones de pretratamiento de copolímero de injerto (por ejemplo, una solución de pretratamiento de copolímero de injerto acuosa, una solución de pretratamiento de copolímero de injerto con disolvente orgánico o una combinación de las mismas). Por ejemplo, los recubrimientos descritos en este documento se pueden aplicar mediante recubrimiento con rodillo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, electrodeposición, recubrimiento esmaltado o recubrimiento por goteo de una solución de pretratamiento de copolímero de injerto adecuada. Estos métodos son conocidos de manera general en la técnica.

Opcionalmente, después de aplicar la solución de pretratamiento de copolímero de injerto, la solución de pretratamiento de copolímero de injerto se puede curar para formar una aleación de aluminio que incluye una capa de recubrimiento de la composición de pretratamiento de copolímero de injerto. Por ejemplo, el curado de la solución de pretratamiento de copolímero de injerto puede incluir calentar el metal o la aleación, y/o la solución de pretratamiento de copolímero de injerto, a una temperatura dentro del 90 % de una temperatura de transición vítrea

(T_g) de la cadena principal de polímero para eliminar disolventes residuales sin ningún efecto nocivo para la composición de pretratamiento de copolímero de injerto que está en solución. Después del curado, la composición de pretratamiento de copolímero de injerto se convierte en una capa de recubrimiento que tiene la composición de pretratamiento de copolímero de injerto según se desee (por ejemplo, incluyendo cualquiera de, cualquier combinación de, o todos, de un inhibidor de corrosión, un promotor de adhesión, un lubricante, un humectante, un promotor de soldadura, una funcionalidad hidrófoba (por ejemplo, una superficie autolimpiante y/o una superficie repelente al agua), una funcionalidad oleofóbica (por ejemplo, una superficie antiincrustante), una funcionalidad hidrófila (por ejemplo, una superficie biocompatible), una funcionalidad óptica (por ejemplo, un tinte, un pigmento, una guía de ondas óptica, una superficie fotoluminiscente o una superficie de índice de refracción negativo), o cualquier combinación de las mismas).

Después de aplicar la solución de pretratamiento de copolímero de injerto, la capa de polímero se reticula aplicando un agente de reticulación o una solución del mismo mediante incubación, inmersión, laminado, pulverización o cualquier técnica de aplicación adecuada. La reticulación conduce a una mayor estabilidad estructural y robustez de las capas de composición de pretratamiento de copolímero de injerto. En contacto con un buen disolvente, normalmente agua, la capa de polímero reticulado se hincha y forma una capa de gel de polímero. Un gel de polímero muestra propiedades viscoelásticas que pueden mejorar la lubricación.

Opcionalmente, las aleaciones de aluminio recubiertas pueden ser parte de una estructura unida que incluye la aleación de aluminio recubierta y un segundo metal o aleación de una composición diferente. Por ejemplo, la aleación de aluminio recubierta puede ser una aleación de la serie 1xxx, una aleación de la serie 2xxx, una aleación de la serie 3xxx, una aleación de la serie 4xxx, una aleación de la serie 5xxx, una aleación de la serie 6xxx, una aleación de la serie 7xxx o una aleación de la serie 8xxx, preparada a partir de un producto de aleación de aluminio fundido, que se une a otra aleación o metal.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 1xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleaciones de aluminio AA1100, AA1100A, AA1200, AA1200A, AA1300, AA1110, AA1120, AA1230, AA1230A, AA1235, AA1435, AA1145, AA1345, AA1445, AA1150, AA1350, AA1350A, AA1450, AA1370, AA1275, AA1185, AA1285, AA1385, AA1188, AA1190, AA1290, AA1193, AA1198, o AA1199.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 2xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleaciones de aluminio: AA2001, AA2002, AA2004, AA2005, AA2006, AA2007, AA2007A, AA2007B, AA2008, AA2009, AA2010, AA2011, AA2011A, AA2111, AA2111A, AA2111B, AA2012, AA2013, AA2014, AA2014A, AA2214, AA2015, AA2016, AA2017, AA2017A, AA2117, AA2018, AA2218, AA2618, AA2618A, AA2219, AA2319, AA2419, AA2519, AA2021, AA2022, AA2023, AA2024, AA2024A, AA2124, AA2224, AA2224A, AA2324, AA2424, AA2524, AA2624, AA2724, AA2824, AA2025, AA2026, AA2027, AA2028, AA2028A, AA2028B, AA2028C, AA2029, AA2030, AA2031, AA2032, AA2034, AA2036, AA2037, AA2038, AA2039, AA2139, AA2040, AA2041, AA2044, AA2045, AA2050, AA2055, AA2056, AA2060, AA2065, AA2070, AA2076, AA2090, AA2091, AA2094, AA2095, AA2195, AA2295, AA2196, AA2296, AA2097, AA2197, AA2297, AA2397, AA2098, AA2198, AA2099, o AA2199.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 3xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleaciones de aluminio: AA3002, AA3102, AA3003, AA3103, AA3103A, AA3103B, AA3203, AA3403, AA3004, AA3004A, AA3104, AA3204, AA3304, AA3005, AA3005A, AA3105, AA3105A, AA3105B, AA3007, AA3107, AA3207, AA3207A, AA3307, AA3009, AA3010, AA3110, AA3011, AA3012, AA3012A, AA3013, AA3014, AA3015, AA3016, AA3017, AA3019, AA3020, AA3021, AA3025, AA3026, AA3030, AA3130, o AA3065.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 4xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleaciones de aluminio: AA4004, AA4104, AA4006, AA4007, AA4008, AA4009, AA4010, AA4013, AA4014, AA4015, AA4015A, AA4115, AA4016, AA4017, AA4018, AA4019, AA4020, AA4021, AA4026, AA4032, AA4043, AA4043A, AA4143, AA4343, AA4643, AA4943, AA4044, AA4045, AA4145, AA4145A, AA4046, AA4047, AA4047A, o AA4147.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 5xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleaciones de aluminio AA5005, AA5005A, AA5205, AA5305, AA5505, AA5605, AA5006, AA5106, AA5010, AA5110, AA5110A, AA5210, AA5310, AA5016, AA5017, AA5018, AA5018A, AA5019, AA5019A, AA5119, AA5119A, AA5021, AA5022, AA5023, AA5026, AA5027, AA5028, AA5040, AA5040A, AA5040B, AA5041, AA5042, AA5043, AA5049, AA5149, AA5249, AA5349, AA5449, AA5449A, AA5050, AA5050A, AA5050C, AA5150, AA5051, AA5051A, AA5151, AA5251, AA5251A, AA5351, AA5451, AA5052, AA5252, AA5352, AA5154, AA5154A, AA5154B, AA5154C, AA5254, AA5354, AA5454, AA5554, AA5654, AA5654A, AA5754, AA5854, AA5954, AA5056, AA5356, AA5356A, AA5456, AA5456A, AA5456B, AA5556, AA5556A, AA5556B, AA5556C, AA5257, AA5457, AA5557, AA5657, AA5058, AA5059, AA5070, AA5180, AA5180A, AA5082, AA5182, AA5083, AA5183, AA5183A, AA5283, AA5283A, AA5283B, AA5383, AA5483, AA5086, AA5186, AA5087, AA5187, o AA5088.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 6xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleaciones de aluminio: AA6101, AA6101A, AA6101B, AA6201, AA6201A, AA6401, AA6501, AA6002, AA6003, AA6103, AA6005, AA6005A, AA6005B, AA6005C, AA6105, AA6205, AA6305, AA6006, AA6106, AA6206, AA6306, AA6008, AA6009, AA6010, AA6110, AA6110A, AA6011, AA6111, AA6012, AA6012A, AA6013, AA6113, AA6014, AA6015, AA6016, AA6016A, AA6116, AA6018, AA6019, AA6020, AA6021, AA6022, AA6023, AA6024, AA6025, AA6026, AA6027, AA6028, AA6031, AA6032, AA6033, AA6040, AA6041, AA6042, AA6043, AA6151, AA6351, AA6351A, AA6451, AA6951, AA6053, AA6055, AA6056, AA6156, AA6060, AA6160, AA6260, AA6360, AA6460, AA6460B, AA6560, AA6660, AA6061, AA6061A, AA6261, AA6361, AA6162, AA6262, AA6262A, AA6063, AA6063A, AA6463, AA6463A, AA6763, AA6963, AA6064, AA6064A, AA6065, AA6066, AA6068, AA6069, AA6070, AA6081, AA6181, AA6181A, AA6082, AA6082A, AA6182, AA6091, o AA6092.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 7xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleación de aluminio: AA7011, AA7019, AA7020, AA7021, AA7039, AA7072, AA7075, AA7085, AA7108, AA7108A, AA7015, AA7017, AA7018, AA7019A, AA7024, AA7025, AA7028, AA7030, AA7031, AA7033, AA7035, AA7035A, AA7046, AA7046A, AA7003, AA7004, AA7005, AA7009, AA7010, AA7011, AA7012, AA7014, AA7016, AA7116, AA7122, AA7023, AA7026, AA7029, AA7129, AA7229, AA7032, AA7033, AA7034, AA7036, AA7136, AA7037, AA7040, AA7140, AA7041, AA7049, AA7049A, AA7149, AA7249, AA7349, AA7449, AA7050, AA7050A, AA7150, AA7250, AA7055, AA7155, AA7255, AA7056, AA7060, AA7064, AA7065, AA7068, AA7168, AA7175, AA7475, AA7076, AA7178, AA7278, AA7278A, AA7081, AA7181, AA7185, AA7090, AA7093, AA7095, o AA7099.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 8xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleación de aluminio: AA8005, AA8006, AA8007, AA8008, AA8010, AA8011, AA8011A, AA8111, AA8211, AA8112, AA8014, AA8015, AA8016, AA8017, AA8018, AA8019, AA8021, AA8021A, AA8021B, AA8022, AA8023, AA8024, AA8025, AA8026, AA8030, AA8130, AA8040, AA8050, AA8150, AA8076, AA8076A, AA8176, AA8077, AA8177, AA8079, AA8090, AA8091, o AA8093.

Opcionalmente, las aleaciones de aluminio recubiertas se pueden proporcionar en cualquier estado metalúrgico, por ejemplo, cualquier temple o condición adecuada. Por ejemplo, las aleaciones de aluminio se pueden proporcionar en un temple F, un temple O o un temple W como se describió anteriormente. En algunos casos, las aleaciones de aluminio tratables térmicamente (por ejemplo, aleaciones de aluminio de la serie 2xxx, aleaciones de aluminio de la serie 6xxx, aleaciones de aluminio de la serie 7xxx y ciertas aleaciones de aluminio 8xxx) pueden someterse a un proceso de envejecimiento natural y/o a un proceso de envejecimiento artificial. Como se describe en este documento, un proceso de envejecimiento natural incluye almacenar las aleaciones de aluminio endurecibles por envejecimiento a una temperatura de aproximadamente la temperatura ambiente durante un período de tiempo para proporcionar las aleaciones de aluminio endurecidas por envejecimiento en un temple T1, un temple T2, un temple T3 o un temple T4. Opcionalmente, las aleaciones de aluminio endurecibles por envejecimiento se pueden someter a un proceso de envejecimiento artificial que incluye el calentamiento de las aleaciones de aluminio a una temperatura elevada que es menor que la temperatura de liquidus de la aleación de aluminio para proporcionar las aleaciones de aluminio endurecidas por envejecimiento en un temple T5, un temple T6x, un temple T7, un temple T8x o un temple T9. En otros ejemplos, las aleaciones de aluminio endurecibles por deformación (por ejemplo, aleaciones de aluminio de la serie 1xxx, aleaciones de aluminio de la serie 3xxx, aleaciones de aluminio de la serie 4xxx, aleaciones de aluminio de la serie 5xxx y ciertas aleaciones de aluminio de la serie 8xxx) se pueden someter a un proceso de endurecimiento por deformación para proporcionar las aleaciones de aluminio endurecidas por deformación en un temple Hxx como se describió anteriormente. Como se describe en este documento, un proceso de endurecimiento por deformación incluye el trabajo en frío y opcionalmente el recocido de las aleaciones de aluminio endurecibles por deformación para proporcionar las aleaciones de aluminio endurecidas por deformación en un temple H, tal como un temple Hx1, un temple Hx2, un temple Hx3, un temple Hx4, un temple Hx5, un temple Hx6 y un temple Hx7, un temple Hx8 o un temple Hx9.

La aleación de aluminio recubierta se puede fabricar en un producto de aleación de aluminio, incluyendo una placa, lámina o plancha de aleación de aluminio. En algunos ejemplos, la aleación se puede fabricar en una lámina de aleación de aluminio que incluye el recubrimiento de copolímero de injerto descrito en este documento que tiene cualquier funcionalidad deseada. En algunos ejemplos, la aleación se puede fabricar en un producto moldeado formado a partir de cualquier lámina de aleación de aluminio descrita en este documento e incluyendo cualquier capa de recubrimiento formada a partir de una composición de pretratamiento de copolímero de injerto como se describe en este documento. En algunos ejemplos, la aleación de aluminio es un producto moldeado formado a partir de cualquier lámina de aleación de aluminio descrita en este documento e incluye cualquier recubrimiento de copolímero de injerto descrito en este documento, en donde el producto moldeado está unido a otro producto formado a partir de una aleación diferente o un metal diferente (por ejemplo, una segunda aleación o un segundo metal). En algunos ejemplos no limitantes, la aleación de aluminio y el segundo metal y/o aleación se unen para formar una unión de cualquier configuración adecuada, incluyendo traslapo, borde, tope, tope en T, dobladillo, borde en T y similares.

Los recubrimientos y métodos de copolímero de injerto descritos adaptan las características de la superficie del aluminio y las aleaciones de aluminio. Las aleaciones de aluminio que pueden beneficiarse de las capas de

recubrimiento protector descritas en este documento incluyen aquellas usadas en la industria de vehículos de motor (por ejemplo, en juntas automotrices), aplicaciones de fabricación, aplicaciones electrónicas, aplicaciones industriales y otras. Opcionalmente, la aleación forma parte de una estructura unida como, por ejemplo, el chasis de un automóvil u otro vehículo de motor. El chasis puede ser en carrocería en etapa blanca o pintado.

5

Síntesis de polímeros

Los polímeros para las composiciones de pretratamiento descritas en este documento se pueden preparar sintetizando un polímero que tenga fracciones de unión o enlace de superficie y fracciones funcionales polimerizando o copolimerizando monómeros adecuados mediante un método de polimerización en cadena, tal como polimerización radical, polimerización catiónica, polimerización aniónica, polimerización catalítica o polimerización por transferencia de grupo. En algunos casos, la cadena principal de polímero es una cadena principal de homopolímero obtenida polimerizando un solo tipo de unidad repetida (por ejemplo, un monómero). Opcionalmente, la cadena principal de polímero puede ser una cadena principal de copolímero obtenida polimerizando una variedad de monómeros diferentes mediante un método de polimerización en cadena, tal como polimerización radical, polimerización catiónica, polimerización aniónica, polimerización catalítica o polimerización por transferencia de grupo. Cada unidad de repetición puede incluir una fracción de unión o enlace de superficie, una fracción funcional, tanto una fracción de unión o enlace de superficie como una fracción funcional, o la unidad de repetición puede estar desprovista de una fracción funcional colgante (por ejemplo, un espaciador de la cadena principal).

En algunos casos no limitantes, los polímeros para las composiciones de pretratamiento descritas en este documento se pueden preparar sintetizando una cadena principal de polímero que tiene fracciones de enlace de superficie y fracciones funcionales opcionales mediante una polimerización o copolimerización radical de monómeros metacrílicos o acrílicos, tales como metacrilato de metilo, ácido metacrililoiloxi(metil)fosfónico (MMPA), metacrilato de hidroxietilo (HEMA) o metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol) (PEGMEMA). Los pesos moleculares promedio en número (M_n) de la cadena de poli(etilenglicol) pueden variar, por ejemplo, de 300 a 5000 (por ejemplo, 300, 400, 700, 1000, 2000 o 5000).

En ciertos aspectos, se puede realizar una polimerización usando un monómero (por ejemplo, metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol), que tiene un $M_n = 2000$ (PEGMEMA-2000)), un iniciador (por ejemplo, persulfato de amonio (APS)) y una base (por ejemplo, N,N,N',N' -tetrametilendiamina (TEMED)) en una relación estequiométrica predeterminada en un disolvente (por ejemplo, agua, metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano, metiletilcetona o cualquier combinación de los mismos). Además, se puede realizar una polimerización de copolímero usando al menos dos monómeros (por ejemplo, PEGMEMA-2000 y ácido (metacrililoiloxi)metilfosfónico (MMPA)), un iniciador (por ejemplo, APS) y una base (por ejemplo, TEMED) en una relación estequiométrica predeterminada en un solvente como se describió anteriormente. A continuación, en el Ejemplo 1, se detallan métodos sintéticos ejemplares para preparar polímeros para las composiciones de pretratamiento descritas en este documento.

40

Métodos de uso

Los productos de aleación de aluminio proporcionados en los templates descritos en este documento pueden incorporarse a los procedimientos y líneas existentes para la producción de productos de aleación de aluminio, como artículos de aluminio conformados en caliente (por ejemplo, miembros estructurales de automoción conformados en caliente), mejorando así los procedimientos y los productos resultantes de una forma simplificada y económica. Los sistemas y métodos para realizar los procesos de conformado y producir los productos descritos en este documento están incluidos dentro del alcance de la divulgación.

Los productos y procedimientos de aleación de aluminio descritos se pueden emplear ventajosamente en las industrias de transporte y de automoción, que incluyen, pero no se limitan a, fabricación de automóviles, fabricación de camiones, fabricación de barcos y embarcaciones, fabricación de trenes, aviones y fabricación de vehículos espaciales. Algunos ejemplos no limitantes de las partes de automoción incluyen paneles del suelo, paredes traseras, balancines, capós de motor, guardabarros, techos, paneles de puertas, pilares B, largueros, costados de la carrocería, balancines o miembros de choque. El término "automoción" y los términos relacionados tal como se usan en este documento no se limitan a automóviles e incluyen diversas clases de vehículos, tales como automóviles, coches, autobuses, motocicletas, vehículos marinos, vehículos todo terreno, camiones ligeros, camiones o camionetas. Sin embargo, los productos de aleación de aluminio no se limitan a partes de automoción; se prevén otros tipos de productos de aluminio fabricados de acuerdo con los procedimientos descritos en esta solicitud. Por ejemplo, los procedimientos descritos pueden emplearse ventajosamente en la fabricación de diversas partes de dispositivos o maquinaria mecánicos y de otro tipo, incluidas armas, herramientas, cuerpos de dispositivos electrónicos y otras partes y dispositivos.

Los productos y procedimientos de aleación de aluminio descritos en este documento también pueden usarse en aplicaciones electrónicas para preparar, por ejemplo, revestimientos externos e internos. Por ejemplo, las aleaciones y los procedimientos descritos en este documento también pueden usarse para preparar carcasas de

65

dispositivos electrónicos, incluidos teléfonos móviles y tabletas. En algunos ejemplos, las aleaciones se pueden usar para preparar carcasas para la cubierta exterior de teléfonos móviles (por ejemplo, teléfonos inteligentes) y el armazón de la parte inferior de tabletas.

5 Ilustraciones de composiciones, productos y métodos adecuados

La ilustración 1 es una composición de pretratamiento de copolímero de injerto, que comprende: una cadena principal de polímero, al menos una fracción de unión o enlace de superficie unida a la cadena principal de polímero y configurada para enlazar o unir la cadena principal de polímero a una primera superficie de un producto metálico; al menos una fracción funcional unida a la cadena principal de polímero y configurada para proporcionar al menos una primera funcionalización de superficie a la primera superficie del producto de metal; y al menos una segunda fracción funcional unida a la cadena principal de polímero y configurada para proporcionar al menos una segunda funcionalización de superficie a la primera superficie del producto de metal, en donde la al menos una fracción funcional y la al menos una segunda fracción funcional proporcionan un recubrimiento de superficie multifuncional.

La ilustración 2 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde la cadena principal de polímero comprende una estructura de polímero de cadena de clase acrílica, una estructura de polímero de cadena de clase metacrílica, una estructura de polímero de cadena de clase vinílica, una estructura de polímero de cadena de clase dieno, una estructura de polímero de cadena de clase vinilideno o cualquier combinación de las mismas.

La ilustración 3 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde la cadena principal de polímero es poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de etilo), poli(acrilato de etilo), poli(acrilonitrilo), polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), polibutadieno, poliisopreno, policloropreno o cualquier combinación de los mismos.

La ilustración 4 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde al menos una fracción de unión o enlace de superficie comprende un grupo fosfonato, un grupo carboxilo, un grupo catecol o un grupo trialcóxilisilo.

La ilustración 5 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde el grupo fosfonato comprende poli(fosfonato de vinilo).

La ilustración 6 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde la al menos una fracción funcional comprende un promotor de adhesión.

La ilustración 7 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde el promotor de adhesión comprende un grupo hidroxilo, un grupo amida, un grupo tiol, un grupo epóxido, un grupo vinilo, un grupo diol, una composición adhesiva, un grupo de unión covalente o un grupo de unión iónica.

La ilustración 8 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde la al menos una fracción funcional comprende una cadena lateral de polímero que proporciona una función lubricante.

La ilustración 9 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde la cadena lateral de polímero que proporciona una función lubricante comprende polietilenglicol, politetrahidrofurano, poliisobuteno, polisilicona o cualquier combinación de los mismos.

La ilustración 10 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde la al menos una fracción funcional comprende un humectante.

La ilustración 11 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde el humectante comprende polipropilenglicol, hexilenglicol, butilenglicol, ácido láctico, hexametáfosfato de sodio, glicerol, sorbitol, xilitol, maltitol, urea o cualquier combinación de los mismos.

La ilustración 12 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde la al menos una fracción funcional comprende un promotor de soldadura.

La ilustración 13 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde la al menos una fracción funcional comprende un inhibidor de corrosión.

La ilustración 14 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde el inhibidor de corrosión comprende un inhibidor de corrosión inorgánico, un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico, un inhibidor de corrosión orgánico, un inhibidor de corrosión de tipo barrera orgánico o cualquier combinación de los mismos.

La ilustración 15 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde el inhibidor de corrosión comprende un inhibidor de corrosión inorgánico y en donde el inhibidor de corrosión inorgánico comprende un metal de transición, una sal de metal de transición, un metal de tierras raras o una sal de metal de tierras raras.

La ilustración 16 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde el inhibidor de corrosión inorgánico comprende un metal de transición y en donde el metal de transición comprende titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), circonio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), cadmio (Cd), hafnio (Hf), tantalio (Ta), tungsteno (W), renio (Re), osmio (Os), iridio (Ir), platino (Pt) u oro (Au).

La ilustración 17 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde el inhibidor de corrosión inorgánico comprende una sal de metal de transición y en donde la sal de metal de transición comprende una sal de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt o Au.

La ilustración 18 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde el inhibidor de corrosión inorgánico comprende un metal de tierras raras y en donde el metal de tierras raras comprende cerio (Ce), escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) o lutecio (Lu).

La ilustración 19 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde el inhibidor de corrosión inorgánico comprende una sal de metal de tierras raras y en donde la sal de metal de tierras raras comprende una sal de Ce, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, o Lu.

La ilustración 20 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde el inhibidor de corrosión comprende un inhibidor de corrosión orgánico y en donde el inhibidor de corrosión orgánico comprende mercaptobenzotiazol, benzotriazol, salicilaldoxima, ditiooxamida, ácido quináldico, tioacetamida u 8-hidroxiquinolina.

La ilustración 21 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde la al menos una segunda fracción funcional comprende un promotor de adhesión, una cadena lateral de polímero que proporciona una función lubricante, un humectante, un promotor de soldadura o un inhibidor de corrosión.

La ilustración 22 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde la composición de pretratamiento de copolímero de injerto está reticulada con un agente de reticulación.

La ilustración 23 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde el agente de reticulación es una sal de circonio o un complejo de circonio.

La ilustración 24 es la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde el agente de reticulación es una solución acuosa de la sal de circonio o el complejo de circonio.

La ilustración 25 es un método de pretratamiento de al menos una parte de una superficie de metal, que comprende: aplicar la composición de pretratamiento de copolímero de injerto de cualquier ilustración anterior o posterior a al menos la parte de la superficie de metal.

La ilustración 26 es el método de cualquier ilustración anterior o posterior, en donde la aplicación de la composición de pretratamiento de copolímero de injerto comprende recubrir con solución al menos la parte de la superficie de metal.

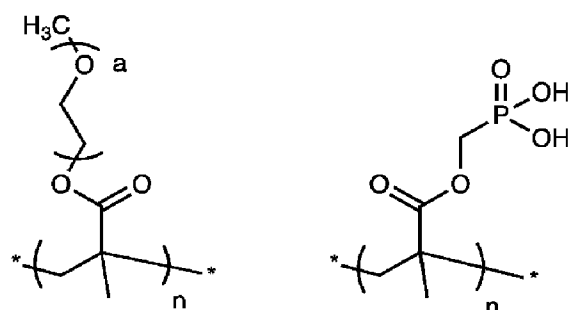
La ilustración 27 es el método de cualquier ilustración anterior, en donde el recubrimiento de solución comprende recubrimiento por rodillo, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por inmersión en un baño, recubrimiento por centrifugación o recubrimiento por pulverización de al menos la parte de la superficie de metal.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de polímeros

Los productos químicos y materiales usados en la síntesis de polímeros incluyen metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol), que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) 2000 (PEGMEMA-2000), metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol) con un M_n 950 (PEGMEMA-950), metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol) con un M_n 500 (PEGMEMA-500), metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol), que tiene un M_n 300 (PEGMEMA-300), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), metacrilato de butilo (BMA), 2-metacrililoiloxietilfosforilcolina (MPC), metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo (TFEMA), ácido 4,4'-azobis(4-cianovalérico) (V-501), ácido (metacrililoiloxi)metilfosfónico (MMPA), persulfato de amonio (APS), N,N,N',N' -tetrametilendiamina (TEMED) y ácido 4-ciano-4-(fenilcarbonotioil)pentanoico. Los productos se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).



a = 4.5, 9.1, 19.3, 43.2
Homopolímero 1a, 1b

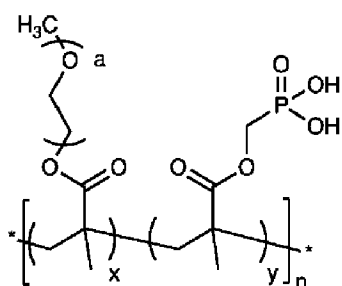
Homopolímero 2a, 2b

Homopolímero 1a: Poli(metacrilato)-injerto-poli(etilenglicol). La polimerización se realizó usando PEGMEMA-2000, APS como iniciador y TEMED como base en una relación estequiométrica de 1.0/0.5/2.3 equivalentes. Se añadieron PEGMEMA-2000 (0.6 g; solución acuosa al 50 % en peso, 0.15 mmol), 17.4 mg de APS (0.076 mmol) y 3 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Luego, se añadió TEMED (52 μ l, 0.345 mmol) bajo presión de argón positiva. Se volvió a sellar el matraz y se agitó la mezcla a 400 revoluciones por minuto (rpm) a temperatura ambiente durante 2 horas. El homopolímero 1a se obtuvo mediante secado por congelación.

Homopolímero 1b: Poli(metacrilato)-injerto-poli(etilenglicol). La polimerización se realizó usando PEGMEMA-2000 como monómero y 5 % en moles de V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-2000 (0.6 g; solución acuosa al 50 % en peso, 0.15 mmol), 2.1 mg de V-501 (0.0075 mmol) y 3 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 18 horas. El homopolímero 1b se obtuvo por secado por congelación.

Homopolímero 2a: Ácido poli(metacrililoiloxi)metilfosfónico. La polimerización se realizó con un monómero de MMPA, APS como el iniciador, y TEMED como la base en una relación estequiométrica de 1.0/0.5/2.3 equivalentes. Se añadieron MMPA (0.3 g, 1.67 mmol), 193 mg de APS (0.846 mmol) y 33.3 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Se añadió TEMED (574 μ l, 3.83 mmol) bajo presión de argón positiva. Se volvió a sellar el matraz y se agitó la mezcla a 400 rpm a temperatura ambiente durante 2 horas. El homopolímero 2a se obtuvo mediante secado por congelación.

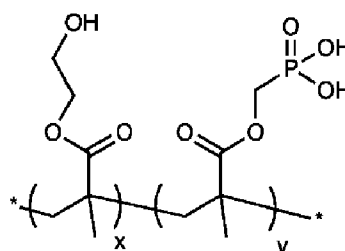
Homopolímero 2b: Ácido poli(metacrililoiloxi)metilfosfónico) 2b. La polimerización se realizó usando monómero MMPA y 5 % en moles de V-501 como el iniciador. Se añadieron MMPA (0.3 g, 1.67 mmol), 23.3 mg de V-501 (0.0831 mmol) y 0.6 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 104 horas. El homopolímero 2b se obtuvo por secado por congelación.



$a = 4.5, 9.1, 19.3, 43.2$

$x:y = 3:1, 1:1, 1:3$

Copolímero 3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 3f, 3g, 3h, 3i, 3j, 3k, 3l, 3m, 3o



$x = 3, y = 1$

Copolímero 4

Copolímero 3a: Poli(ácido metacriloiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)). La polimerización se realizó usando monómeros PEGMEMA-300 y MMPA en una relación estequiométrica de 3.0/1.0, con V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-300 (276 mg, 0.92 mmol), MMPA (55.8 mg, 0.31 mmol), V-501 (17.2 mg, 0.062 mmol) y 0.3 ml de metanol a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 72 horas. El copolímero 3a se obtuvo mediante secado por congelación.

Copolímero 3b: Poli(ácido metacriloiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)). La polimerización se realizó usando monómeros PEGMEMA-300 y MMPA en una relación estequiométrica de 1.0/1.0, con V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-300 (186 mg, 0.62 mmol), MMPA (111.7 mg, 0.62 mmol), V-501 (17.4 mg, 0.062 mmol) y 0.3 ml de metanol a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 72 horas. El copolímero 3b se obtuvo por secado por pulverización.

Copolímero 3c: Poli(ácido metacriloiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)). La polimerización se realizó usando monómeros PEGMEMA-300 y MMPA en una relación estequiométrica de 1.0/3.0, con V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-300 (108 mg, 0.36 mmol), MMPA (192.7 mg, 1.07 mmol), V-501 (20.0 mg, 0.072 mmol) y 0.3 ml de metanol a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 72 horas. El copolímero 3c se obtuvo por secado por pulverización.

Copolímero 3d: Poli(ácido metacriloiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)). La polimerización se realizó usando monómeros PEGMEMA-500 y MMPA en una relación estequiométrica de 3.0/1.0, con V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-500 (267.8 mg, 0.54 mmol), MMPA (32.2 mg, 0.18 mmol), V-501 (10 mg, 0.034 mmol), 0.3 ml de metanol y 0.3 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. El matraz se selló y se desoxigenó purgando el volumen por encima de la solución durante 15 minutos con argón, seguido de burbujeo de argón a través de la solución durante 5 minutos. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 72 horas. El copolímero 3d se obtuvo por secado por congelación.

Copolímero 3e: Poli(ácido metacriloiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)) La polimerización se realizó usando monómeros PEGMEMA-500 y MMPA en una relación estequiométrica de 1.0/1.0, con V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-500 (220.6 mg, 0.44 mmol), MMPA (79.4 mg, 0.44 mmol), V-501 (6.2 mg, 0.022 mmol), 0.3 ml de metanol y 0.3 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. El matraz se selló y se desoxigenó purgando el volumen por encima de la solución durante 15 minutos con argón, seguido de burbujeo de argón a través de la solución durante 5 minutos. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 72 horas. El copolímero 3e se obtuvo por secado por congelación.

Copolímero 3f: Poli(ácido metacriloiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)) La polimerización se realizó usando monómeros PEGMEMA-500 y MMPA en una relación estequiométrica de 1.0/3.0, con V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-500 (144.2 mg, 0.29 mmol), MMPA (155.8 mg, 0.87 mmol), V-501 (8.1 mg, 0.029 mmol), 0.15 ml de metanol y 0.15 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. El matraz se selló y se desoxigenó purgando el volumen por encima de la solución durante 15 minutos con argón, seguido de burbujeo de argón a través de la solución durante 5 minutos. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 24 horas. El copolímero 3f se

obtuvo por secado por congelación.

Copolímero 3g: Poli(ácido metacrililoiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)) La polimerización se realizó usando monómeros PEGMEMA-950 y MMPA en una relación estequiométrica de 3.0/1.0, con V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-950 (282.2 mg, 0.30 mmol), MMPA (17.8 mg, 0.099 mmol), V-501 (5.5 mg, 0.020 mmol), 0.8 ml de metanol y 0.8 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. El matraz se selló y se desoxigenó purgando el volumen por encima de la solución durante 15 minutos con argón, seguido de burbujeo de argón a través de la solución durante 5 minutos. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 72 horas. El copolímero 3g se obtuvo por secado por congelación.

Copolímero 3h: Poli(ácido metacrililoiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)) La polimerización se realizó usando monómeros PEGMEMA-950 y MMPA en una relación estequiométrica de 1.0/1.0, con V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-950 (252.2 mg, 0.27 mmol), MMPA (47.8 mg, 0.27 mmol), V-501 (3.7 mg, 0.013 mmol), 0.8 ml de metanol y 0.8 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. El matraz se selló y se desoxigenó purgando el volumen por encima de la solución durante 15 minutos con argón, seguido de burbujeo de argón a través de la solución durante 5 minutos. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 72 horas. El copolímero 3h se obtuvo por secado por congelación.

Copolímero 3i: Poli(ácido metacrililoiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)) La polimerización se realizó usando monómeros PEGMEMA-950 y MMPA en una relación estequiométrica de 1.0/3.0, con V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-950 (191.2 mg, 0.20 mmol), MMPA (108.8 mg, 0.60 mmol), V-501 (5.6 mg, 0.020 mmol), 0.4 ml de metanol y 0.4 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. El matraz se selló y se desoxigenó purgando el volumen por encima de la solución durante 15 minutos con argón, seguido de burbujeo de argón a través de la solución durante 5 minutos. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 24 horas. El copolímero 3i se obtuvo por secado por congelación.

Copolímero 3j: Poli(ácido metacrililoiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)) La polimerización se realizó usando monómeros PEGMEMA-2000 y MMPA en una relación estequiométrica de 3.0/1.0, con 0.7 % en peso de V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-2000 (600 mg; solución acuosa al 50 % en peso, 0.15 mmol), 9 mg de MMPA (0.05 mmol), 2.2 mg de V-501 (0.0078 mmol) y 3 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 80 horas. El copolímero 3j se obtuvo por secado por congelación.

Copolímero 3k: Poli(ácido metacrililoiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)). La polimerización se realizó usando monómeros PEGMEMA-2000 y MMPA en una relación estequiométrica de 1.0/1.0, con 0.7 % en peso de V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-2000 (600 mg; solución acuosa al 50 % en peso, 0.15 mmol), 27 mg de MMPA (0.15 mmol), 2.3 mg de V-501 (0.0082 mmol) y 3 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 80 horas. El copolímero 3k se obtuvo por secado por congelación.

Copolímero 3l: Poli(ácido metacrililoiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)). La polimerización se realizó usando monómeros PEGMEMA-2000 y MMPA en una relación estequiométrica de 1.0/3.0, con 0.7 % en peso de V-501 como el iniciador. Se añadieron PEGMEMA-2000 (600 mg; solución acuosa al 50 % en peso, 0.15 mmol), 81.1 mg de MMPA (0.45 mmol), 2.7 mg de V-501 (0.0096 mmol) y 3 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 80 horas. El copolímero 3l se obtuvo por secado por congelación.

Copolímero 3m: Poli(ácido metacrililoiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)). La polimerización se realizó usando los monómeros PEGMEMA-2000 y MMPA, con APS como el iniciador y TEMED como la base en una relación estequiométrica de 3.0/1.0/2.0/9.2. Se añadieron PEGMEMA-2000 (583 mg, solución acuosa al 50 % en peso, 0.146 mmol), 8.7 mg de MMPA (0.0485 mmol), 22.5 mg de APS (0.0987 mmol) y 3.9 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Luego, se añadió TEMED (67 µl, 0.446 mmol) bajo presión de argón positiva. Se volvió a sellar el matraz y se agitó la mezcla a 400 rpm a temperatura ambiente durante 2 horas. El copolímero 3m se obtuvo por secado por congelación.

Copolímero 3n: Poli(ácido metacrililoiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)). La polimerización se realizó usando los monómeros PEGMEMA-2000 y MMPA, con APS como el iniciador y TEMED como la base en una relación estequiométrica de 1.0/1.0/1.0/4.6. Se añadieron PEGMEMA-2000 (550 mg, solución acuosa al 50 % en peso, 0.138 mmol), 24.8 mg de MMPA (0.138 mmol), 31.9 mg de APS (0.140 mmol) y 5.5 ml de

agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Se añadió TEMED (95 μ l, 0.633 mmol) bajo presión de argón positiva. Se volvió a sellar el matraz y se agitó la mezcla a 400 rpm a temperatura ambiente durante 2 horas. El copolímero 3n se obtuvo por secado por congelación.

5

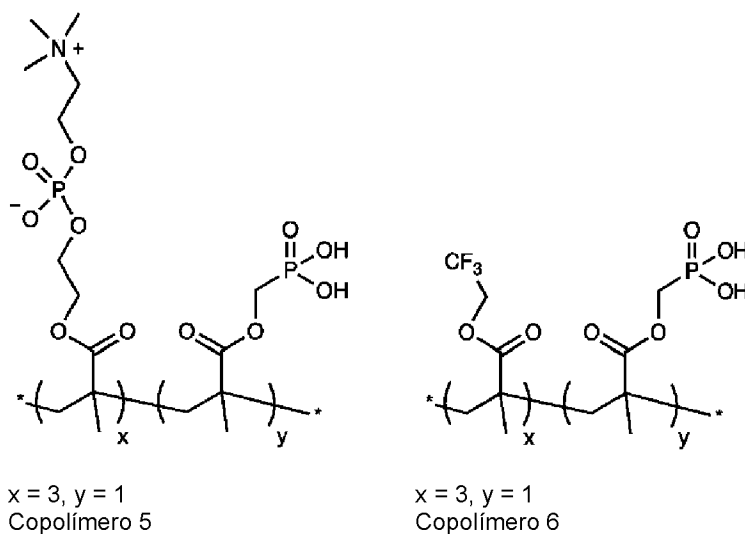
Copolímero 3o: Poli(ácido metacrililoiloximetilfosfónico)-co-(injerto de metacrilato-poli(óxido de etileno)). La polimerización se realizó usando los monómeros PEGMEMA-2000 y MMPA, con APS como el iniciador y TEMED como la base en una relación estequiométrica de 1.0/3.0/2.0/9.2. Se añadieron PEGMEMA-2000 (472 mg, solución acuosa al 50 % en peso, 0.118 mmol), 63.8 mg de MMPA (0.354 mmol), 54.8 mg de APS (0.240 mmol) y 9.4 ml de agua a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. Se selló el matraz y se sometió la solución a tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Luego, se añadió TEMED (162.8 μ l, 1.09 mmol) bajo presión de argón positiva. Se volvió a sellar el matraz y se agitó la mezcla a 400 rpm a temperatura ambiente durante 2 horas. El copolímero 3o se obtuvo por secado por congelación.

10

15

Copolímero 4: Poli(metacrilato de hidroxietilo)-co-(ácido metacrililoiloximetilfosfónico). La polimerización se realizó usando los monómeros HEMA y MMPA en una relación estequiométrica de 3.0/1.0, con 5 % en moles de V-501 como el iniciador. Se añadieron HEMA (300 mg, 2.31 mmol), 136 mg de MMPA (0.77 mmol), 41.3 mg de V-501 (0.147 mmol) y 2 ml de metanol a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. El matraz se selló y se desoxigenó purgando durante 15 minutos con argón, seguido de burbujeo de argón a través de la solución durante 5 minutos. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 72 horas. El copolímero 4 se obtuvo por precipitación en n-hexano.

20



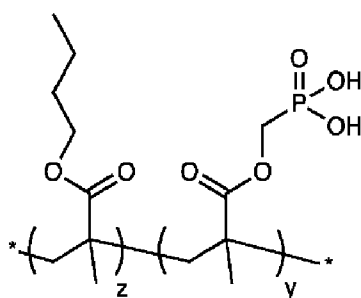
25

Copolímero 5: Poli(2-metacrililoiloxietilfosforilcolina)-co-(ácido metacrililoiloximetilfosfónico). La polimerización se realizó usando los monómeros MPC y MMPA en una relación estequiométrica de 3.0/1.0, con 5 % en moles de V-501 como el iniciador. Se añadieron MPC (300 mg, 1.02 mmol), 61 mg de MMPA (0.339 mmol), 19 mg de V-501 (0.068 mmol) y 0.8 ml de metanol a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. El matraz se selló y se desoxigenó purgando durante 15 minutos con argón, seguido de burbujeo de argón a través de la solución durante 5 minutos. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 72 horas. El copolímero 5 se obtuvo por precipitación en acetona.

30

Copolímero 6: Poli(metacrilato de 2,2,2-trifluoroetil)-co-(ácido metacrililoiloximetilfosfónico). La polimerización se realizó usando los monómeros TFEMA y MMPA en una relación estequiométrica de 3.0/1.0, con 5 % en moles de V-501 como el iniciador. Se añadieron TFEMA (300 mg, 1.78 mmol), 107 mg de MMPA (0.595 mmol), 33.3 mg de V-501 (0.119 mmol) y 0.8 ml de metanol a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. El matraz se selló y se desoxigenó purgando durante 15 minutos con argón, seguido de burbujeo de argón a través de la solución durante 5 minutos. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 72 horas. El copolímero 6 se obtuvo por precipitación en n-hexano.

40



$x = 3, y = 1$
Copolímero 7

Copolímero 7: Poli(metacrilato de butilo)-co-(ácido metacrililoximetilfosfónico). La polimerización se realizó usando los monómeros BMA y MMPA en una relación estequiométrica de 3.0/1.0, con 5 % en moles de V-501 como el iniciador. Se añadieron BMA (300 mg, 2.10 mmol), 126.7 mg de MMPA (0.703 mmol), 39.3 mg de V-501 (0.140 mmol), 0.4 ml de isopropanol y 0.6 ml de metanol a un matraz Schlenk equipado con una barra agitadora magnética. El matraz se selló y se desoxigenó purgando durante 15 minutos con argón, seguido de burbujeo de argón a través de la solución durante 5 minutos. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado a 70 °C y la mezcla se agitó a 400 rpm durante 72 horas. El copolímero 7 se obtuvo por precipitación en metanol/agua (1:1, v/v).

Ejemplo 2: Recubrimiento de productos de metal con la solución de pretratamiento

Instrumentos y métodos analíticos:

Mediciones del ángulo de contacto con el agua. Los ángulos de contacto con el agua se determinaron usando un sistema de medición de ángulos de contacto con el agua DataPhysics OCA 35 (Dataphysics, San José, CA, EE. UU.). Se depositaron gotas de agua y gotas de lubricante (1 µl cada una) sobre los sustratos y se equilibraron durante 10 segundos. Los ángulos de contacto se calcularon a partir de las formas de las gotas usando la ecuación de Young-Laplace.

Análisis elipsométrico de espesores de película seca. Los espesores de película seca se determinaron usando un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable (Semilab SE2000, Semilab ZRt, Budapest, Hungría). Los datos elipsométricos se registraron en ángulos de incidencia de 65°, 70° y 75° usando un intervalo de longitud de onda de 245 nm a 990 nm. Los datos elipsométricos, ángulos Ψ y Δ , se analizaron usando el software proporcionado con el instrumento (Spectroscopic Ellipsometry Analyzer v1.6.1 (Semilab)). El método de cálculo se basó en un modelo de cinco capas de silicio/óxido de silicio/óxido de aluminio/polímero en peine/entorno ambiental, asumiendo que la capa de polímero en peine era isotrópica y homogénea. El índice de refracción (n) de la capa de polímero en peine se aproximó mediante la aproximación de Cauchy ($n = A_n + B_n/\lambda^2$) y se ajustó al espesor de la capa mediante el software. Todos los espesores de película elipsométricos informados sobre obleas de silicio están corregidos para la capa de óxido nativo de aproximadamente 1.5 nm de espesor sobre los sustratos de silicio y la capa de óxido de aluminio de 10 nm desarrollada por deposición de capa atómica (ALD).

Microscopio de fuerza atómica (AFM). La obtención de imágenes AFM se realizó en una plataforma Cypher VRS (Asylum Research, Oxford Instruments, Oxford, Reino Unido) en modo de golpeteo (topografía de aire AC) usando voladizos de silicio HQ-NSC18/Al BS (frecuencia de resonancia $f = 60$ -90 kHz, constante de fuerza $k = 1.2$ -5.5 N/m). La oscilación del voladizo fue impulsada por excitación fototérmica. El área analizada fue de 2 µm × 2 µm usando una frecuencia de escaneo de 2.5 Hz.

Análisis de fricción mediante nanotribómetro. Para las mediciones de fricción se usó el instrumento TTX, STeP - NTR³ (Nano Tribometer, Anton Paar GmbH, Graz, Austria) junto con voladizos ST-S (cargas normales y de fricción máximas, $F_n, F_t = 100$ mN) o HL-S (F_n máxima, $F_t = 1$ N). Las pruebas de nanotribología se realizaron en obleas de silicio/alúmina recubiertas de polímero usando bolas de acero 100Cr6 de 2 mm de diámetro con cargas de 1, 10, 100 (usando un voladizo ST-S) y 300 mN (usando un voladizo HL-S). La distancia de deslizamiento fue de 2 mm a 0.8 Hz (velocidad lineal máxima de 5 mm/s) durante 500 ciclos. No se usó lubricante adicional.

Procedimientos de recubrimiento:

Se realizó un recubrimiento por centrifugación para evaluar recubrimientos de copolímero de injerto aplicados a capas de óxido de aluminio sobre obleas de silicio como sustratos modelo. Los sustratos de recubrimiento por centrifugación (por ejemplo, obleas de silicio recubiertas de óxido de aluminio) se sonicaron en acetona e isopropanol durante 5 minutos cada uno. Luego, las obleas se enjuagaron con isopropanol y se secaron por

soplado con argón. Posteriormente, las obleas se colocaron en un generador de plasma de oxígeno energizado a 92 W bajo un flujo de oxígeno de 10 ml/min durante 5 minutos. Las obleas limpias se recubrieron por centrifugación con 10 µl de soluciones acuosas de homopolímero 2a al 2 % en peso, 5 % en peso y 10 % en peso. El recubrimiento por centrifugación se realizó durante 5 minutos a 1000 rpm y 2000 rpm, y durante 1 minuto a 4000 rpm y 8000 rpm para evaluar las características del recubrimiento por centrifugación. Luego, las obleas recubiertas se colocaron en una platina de calentamiento precalentada a 70 °C y se secaron durante 2 horas. Las muestras se almacenaron bajo atmósfera ambiente y se analizaron mediante mediciones del ángulo de contacto con el agua y elipsometría espectroscópica. El espesor de la solución colada por centrifugación al 2 % en peso varió entre 5 y 15 nm, el espesor de la solución colada por centrifugación al 5 % en peso varió entre 20 y 55 nm, y el espesor de la solución colada por centrifugación al 10 % en peso varió entre 35 y 95 nm. Las mediciones elipsométricas se realizaron una semana después del recubrimiento.

La Figura 1 es un gráfico que muestra el espesor de la película de polímero seca en función de la velocidad de recubrimiento por centrifugación (denominada "w" en la Figura 1 en rpm) para tres soluciones de homopolímero 2a en agua en concentraciones de 2 % en peso, 5 % en peso y 10 % en peso. Los espesores de película escalan bien con la dependencia teórica indicada por la línea discontinua (es decir, el espesor de película es proporcional al inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de centrifugación, $d = A \cdot w^{-1/2}$, donde d es el espesor de película, w es la velocidad de centrifugación y A es la duración de la centrifugación).

Los copolímeros 3j, 3k y 3l se recubrieron por centrifugación sobre capas de óxido de aluminio en obleas de silicio para evaluar el espesor de película. Las obleas limpiadas como se describió anteriormente se recubrieron por centrifugación con 10 µl de una solución acuosa al 2 % en peso de copolímeros 3j, 3k y 3l durante 5 minutos a 2000 rpm y durante 1 minuto a 4000 rpm y 8000 rpm. A continuación, las obleas recubiertas se colocaron en una platina de calentamiento precalentada a 70 °C y se secaron durante 2 horas. Las muestras se almacenaron bajo atmósfera ambiente y se analizaron mediante mediciones del ángulo de contacto con el agua, elipsometría espectroscópica y microscopía de fuerza atómica. El espesor de la solución de la solución colada por centrifugación a 2000 rpm varió entre 5.3 nm y 8.2 nm, a 4000 rpm varió entre 14.9 nm y 48.3 nm, y a 8000 rpm varió entre 15.2 nm y 35.9 nm. Estos valores fueron similares a los valores obtenidos a partir del análisis el paso de microscopía de fuerza atómica en el que se eliminó parte del recubrimiento de copolímero raspándolo con una aguja de acero afilada (véase figura 2 y figura 3). La figura 2 muestra imágenes AFM de sustratos recubiertos por centrifugación con una solución acuosa al 2 % en peso de copolímero 3j. Las secciones transversales indican un recubrimiento de copolímero de 33.7 nm a 43.6 nm. La figura 3 muestra imágenes AFM de sustratos recubiertos por centrifugación con una solución acuosa al 2 % en peso de copolímero 3j y posteriormente lavados con agua. Las secciones transversales indican un recubrimiento de copolímero de 8.8 nm a 9.3 nm de espesor.

Los copolímeros 3a, 4, 5, 6 y 7 se recubrieron por centrifugación sobre capas de óxido de aluminio en obleas de silicio para evaluar el espesor de película. Las obleas limpias se recubrieron por centrifugación con 50 µl de una solución acuosa al 2 % en peso de polímero 3a, 4, 5, 6, y 7 durante 1 minuto a 8000 rpm. Luego, las obleas recubiertas se colocaron en una platina de calentamiento precalentada a 70 °C y se secaron durante 10 minutos. Las muestras se almacenaron en atmósfera ambiente y el espesor del recubrimiento de polímero se evaluó mediante elipsometría espectroscópica como se muestra en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Recubrimiento de polímero	Espesor (nm)
Copolímero 3a	27.5 ± 3.0
Copolímero 4	24.5 ± 2.8
Copolímero 5	29.96 ± 0.85
Copolímero 6	56.1 ± 2.1
Copolímero 7	70.72 ± 0.36

Además, los copolímeros 3a, 4, 5, 6 y 7 se recubrieron por centrifugación sobre capas de óxido de aluminio limpias en obleas de silicio durante 1 minuto a 8000 rpm. Luego, las obleas recubiertas se colocaron en una platina de calentamiento precalentada a 70 °C y se secaron durante 10 minutos. Luego, las muestras se sumergieron durante 15 minutos en agua (copolímeros 3a, 4 y 5) o isopropanol (copolímeros 6 y 7), seguido de enjuague con su respectivo disolvente, luego con isopropanol y secado por soplado con argón. Las muestras se almacenaron en atmósfera ambiente y el espesor de película se evaluó mediante elipsometría espectroscópica como se muestra en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Recubrimiento de polímero	Espesor (nm)
Copolímero 3a	9.66 ± 0.25
Copolímero 4	5.13 ± 0.40
Copolímero 5	7.22 ± 0.62
Copolímero 6	7.4 ± 1.5
Copolímero 7	3.99 ± 0.28

Los copolímeros 3a, 3b y 3c recubiertos por centrifugación sobre capas de óxido de aluminio en obleas de silicio se analizaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) con barridos de alta resolución de C 1s, P 2s y P 2p para confirmar la presencia de copolímeros. Las figuras 4 a 6 muestran barridos de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de películas de copolímero 3a (Figura 4), copolímero 3b (Figura 5) y copolímero 3c (Figura 6). Los barridos C 1s deconvolucionados (gráfico izquierdo en cada una de las Figuras 4-6) indican la presencia de átomos de carbono alifáticos (señal a 285 eV), átomos de carbono en cadenas de PEG (señal a 286.3 eV) y átomos de carbonilo que pertenecen al grupo metacrilato de la cadena principal de polímero (señal a 289 eV). Los barridos de fósforo muestran picos a 191 eV en el barrido P 2s y a 134 eV en el escaneo P 2p. La intensidad de los barridos de fósforo tanto en la región P 2s (gráfico central en cada una de las Figuras 4-6) como en la región P 2p (gráfico derecho en cada una de las Figuras 4-6) se escalan bien con la cantidad creciente de ácido fosfónico dentro de las muestras de copolímero (es decir, la señal P para el copolímero 3b se duplica en comparación con el copolímero 3a, y la señal P para el copolímero 3c se triplica en comparación con el copolímero 3a).

El copolímero 3h se recubrió por centrifugación sobre capas de óxido de aluminio en obleas de silicio para evaluar el espesor de película de las capas de gel de polímero. Las obleas limpiadas como se describió anteriormente se recubrieron por centrifugación con 40 μ l de una solución al 2 % en peso de copolímeros 3h en una mezcla de metanol-agua 9:1 durante 1 minuto a 2500, 5000, 7000 y 8000 rpm. Posteriormente, las obleas de silicio se incubaron en una solución 5 mM de bis(acetilacetato) de circonio en etanol durante una hora. Los iones de circonio reticulan las funcionalidades del ácido fosfónico en el copolímero y se forma una capa de gel de polímero. Después de enjuagar con etanol, las obleas de silicio se secaron por centrifugación a 8000 rpm durante 30 segundos. Los espesores de película resultantes determinados por elipsometría fueron 58.6 ± 1.9 nm para 2500 rpm, 42.5 ± 1.2 para 5000 rpm, 38.8 ± 1.4 nm para 7000 rpm y 38.1 ± 1.4 para 8000 rpm respectivamente.

El copolímero 3h se recubrió por centrifugación sobre capas de óxido de aluminio en obleas de silicio y muestras de aluminio 5754 pretratadas con EDT, un derivado de tetrahidroacridina (por ejemplo, aluminio 5754 EDT) a 8000 rpm durante un minuto como se describió anteriormente. El espesor de la capa de polímero se controló variando la concentración de polímero en la solución de recubrimiento por centrifugación, que variaba entre 0.38 % en peso y 3.0 % en peso en una mezcla de metanol y agua (9:1). Después del recubrimiento por centrifugación, las muestras se incubaron durante 1 hora en una solución 5 mM de bis(acetilacetato) de circonio en etanol para la reticulación. Las muestras se enjuagaron con etanol y se secaron por centrifugación a 8000 rpm durante 10 segundos. La Figura 7 y la Tabla 3 muestran cómo el espesor de la capa de gel se correlaciona con la concentración de polímero en el paso de recubrimiento por centrifugación. El espesor de la capa de gel de polímero se puede controlar mediante la concentración de polímero en el paso de recubrimiento por centrifugación. La figura 8 es una representación esquemática de la capa de gel de polímero. La Figura 9 y la Tabla 4 muestran los datos XPS antes (Figura 9, panel superior) y después (Figura 9, panel inferior) de la reticulación (denominada "circonación" en la Figura 9), lo que indica la presencia de reticulaciones de circonio.

Tabla 3

Concentración de solución de polímero (% en peso)	Espesor (nm)
0.38	17.0 ± 0.5
0.75	33.6 ± 0.3
1.5	65.7 ± 1.6
3.0	158.2 ± 2.8

Tabla 4

	Concentración atómica (%)			
	C1s	O1s	P2p	Zr3d
Antes de la circonización	67.7	31.9	0.35	0

	Concentración atómica (%)			
	C1s	O1s	P2p	Zr3d
Después de la circonización	65.6	33.2	0.55	0.50

La reticulación de una capa recubierta por centrifugación de copolímero 3h mediante iones de circonio se logra típicamente mediante incubación de hasta 15 minutos a concentraciones en un intervalo milimolar a temperatura ambiente. Para concentraciones de circonio en el intervalo submilimolar, el espesor de la capa de gel de polímero disminuye significativamente después del enjuague, lo que indica que no se logra un grado suficiente de reticulación para formar una capa de gel de polímero estructuralmente estable. La disminución del espesor de la capa de gel de polímero también se refleja en una menor distancia de deslizamiento en los experimentos de nanotribología. Concentraciones más altas no mejoran aún más la estabilidad de la capa de gel de polímero (Figura 10 y Tabla 5). Después de la incubación durante 1 minuto en una solución de bis(acetilacetato) de circonio ($\text{Zr}(\text{acac})_4$) 5 mM en etanol a temperatura ambiente, se forma una capa de gel de polímero estable. Los datos XPS implican que la reticulación se completa después de un máximo de 15 minutos (Figura 11 y Tabla 6). No se observó un aumento significativo en el contenido de circonio durante tiempos de incubación más prolongados. En muestras comparativas que no fueron reticuladas, se observa una reducción significativa en el espesor de la capa de polímero después del enjuague, lo que indica que sin reticular los iones de circonio, una cantidad sustancial del polímero se elimina de la superficie durante el paso de enjuague.

Tabla 5

Concentración de $\text{Zr}(\text{acac})_4$ (mM)	Espesor (nm)	XPS (Zr3d/P2p)
0	9.0 ± 1.8	0
0.05	16.5 ± 0.3	0.57
0.5	29 ± 5	0.78
5	151 ± 4	1.49
50	166 ± 3	1.24

Tabla 6

Tiempo de incubación (min)	Espesor (nm)	XPS (Zr3d/P2p)
0	15.3 ± 0.4	0.05
1	131.5 ± 1.8	0.86
15	135 ± 3	1.26
60	129.3 ± 2.1	0.95
420	125.9 ± 2.3	1.04

La reticulación con bis(acetilacetato) de circonio también se puede lograr mediante inmersión en soluciones acuosas. La Figura 19 muestra el desempeño tribológico con una fuerza de una carga normal de 300 mN de una capa de gel de polímero preparada mediante la reticulación de una capa de copolímero 3h de 239 nm recubierta por centrifugación sobre aluminio 5457 EDT en una solución de bis(acetilacetato) de circonio 5 mM en etanol en agua a pH 6.19 y en una solución acuosa ligeramente ácida con pH 4.56 respectivamente. En la última solución, se redujo el pH añadiendo una pequeña cantidad de ácido sulfúrico. El pH más bajo facilita la solubilidad y estabilidad del bis(acetilacetato) de circonio en soluciones acuosas, lo que se demuestra por el desempeño tribológico mejorado de la superficie modificada con gel de polímero correspondiente. Los productos de descomposición pueden formar precipitados en la superficie y provocar un mayor coeficiente de fricción inicial y una menor distancia de deslizamiento, como se observa en el gel de polímero preparado en agua a pH 6.19. La aplicación de soluciones acuosas es un factor importante por los aspectos ambientales y económicos.

Ejemplo 3: Propiedades del recubrimiento

Las películas de homopolímero 2a se analizaron mediante nanotribología para determinar el coeficiente de fricción de la superficie recubierta. Las pruebas de nanotribología se realizaron en capas de óxido de aluminio sobre obleas de silicio recubiertas con homopolímero 2a usando los métodos descritos anteriormente. Las pruebas nanotribológicas se realizaron bajo fuerzas de 100 mN, 10 mN y 1 mN. La figura 12 muestra los resultados de nanotribología para obleas recubiertas con una película de 4.6 nm de espesor y una película de 2.3 nm de espesor. La película de 4.6 nm de espesor y la película de 2.3 nm de espesor se probaron bajo una fuerza de 100 mN

durante 500 ciclos. Como se muestra en la Figura 12, tanto la película de 4.6 nm de espesor como la película de 2.3 nm de espesor proporcionaron un coeficiente de fricción (μ) de aproximadamente 0.7 y fueron constantes durante los 500 ciclos. La figura 13 muestra los resultados de nanotribología para obleas recubiertas con una película de 30.6 nm de espesor. La película de 30.6 nm de espesor se probó bajo una fuerza de 10 mN durante 500 ciclos. Como se muestra en la Figura 13, la película de 30.6 nm de espesor proporcionó un coeficiente de fricción inestable durante 500 ciclos. La Figura 14 es un gráfico que compara los resultados de nanotribología para obleas recubiertas con una película de 30.6 nm de espesor, una película de 4.6 nm de espesor y una película de 2.3 nm de espesor. La película de 30.6 nm de espesor, la película de 4.6 nm de espesor y la película de 2.3 nm de espesor se probaron bajo una fuerza de 1 mN durante 500 ciclos. La película de 4.6 nm de espesor y la película de 2.3 nm de espesor exhibieron coeficientes de fricción más bajos y mayor estabilidad en comparación con la película más gruesa de 30.6 nm. Como se muestra en la Figura 14, tanto la película de 4.6 nm de espesor como la película de 2.3 nm de espesor proporcionaron un coeficiente de fricción de menos de aproximadamente $\mu = 0.4$ y fueron constantes durante los 500 ciclos, y la película de 30.6 nm de espesor proporcionó un coeficiente de fricción más alto e inestable durante 500 ciclos.

Las películas de copolímero 3a, 4, 5, 6 y 7 se analizaron mediante nanotribología para determinar el coeficiente de fricción de la superficie recubierta y la distancia máxima de deslizamiento del coeficiente de fricción inicial. Las pruebas de nanotribología se realizaron en capas de óxido de aluminio sobre obleas de silicio recubiertas con copolímero 3a, copolímero 4, copolímero 5, copolímero 6 y copolímero 7 usando los métodos descritos anteriormente. Los ensayos nanotribológicos se realizaron bajo fuerzas de 300 mN (Figura 15 y Figura 17) y 100 mN (Figura 16 y Figura 18). Todas estas pruebas muestran coeficientes de fricción de las superficies inicialmente bajos, seguidos de un rápido aumento, lo que indica un daño mecánico de los recubrimientos.

Las figuras 15 y 16 muestran el desempeño de películas recubiertas por centrifugación con espesores de 24 nm a 71 nm. Las figuras 17 y 18 muestran el desempeño de películas recubiertas por centrifugación con espesores de 24 nm a 71 nm que se sometieron posteriormente a un paso de lavado para eliminar el material de copolímero no unido y/o el exceso. Bajo fuerzas de 300 mN y 100 mN, las películas que comprenden el copolímero 3a muestran coeficientes de fricción iniciales más bajos de 0.15 para la prueba realizada con 300 mN y 0.2 para la prueba realizada con una carga normal de 100 mN. De manera similar, las películas de copolímero 3a mantienen su coeficiente de fricción más bajo para distancias de deslizamiento más largas de 43 cm para la prueba realizada bajo 100 mN, y 10 cm para la prueba realizada bajo una carga de 300 mN para películas recubiertas por centrifugación. Estos resultados indican un desempeño sorprendentemente bueno de los copolímeros descritos en este documento, dado el espesor de película del orden de nanómetros y la ausencia de cualquier lubricante adicional. Las películas que comprenden copolímeros que no tienen cadenas de PEG injertadas mostraron un desempeño consistentemente peor. Después de lavar el exceso de copolímero, las pruebas (véase Figura 17 y 18) muestran un efecto insignificante en los coeficientes de fricción más bajos. En la prueba de 100 mN (véase Figura 17), la distancia máxima de deslizamiento se reduce de 43 cm a aproximadamente 23 cm para la película de copolímero 3a. Por el contrario, en la prueba de 300 mN (véase Figura 18) esta distancia no se reduce. Sorprendentemente, con espesores de 300 mN los recubrimientos más gruesos parecen jugar un papel muy pequeño y el desempeño está determinado únicamente por la capa más firmemente unida.

Las mediciones del ángulo de contacto del agua (denominado "WCA" en la Figura 24) y del ángulo de contacto con el lubricante AL200 (denominado "AL200 CA" en la Figura 24) de las películas de copolímero 3a (denominado "PEGMEMA300-MMPA" en la Figura 24), 4 (denominado "HEMA-MMPA" en la Figura 24), 5 (denominado "MPC-MMPA" en la Figura 24), 6 (denominado "FEMA-MMPA" en la Figura 24) y 7 (denominado "BMA-MMPA" en la Figura 24), y su comparación se muestra en la Figura 24. El ángulo de contacto con el agua para el copolímero 3a fue de aproximadamente 60°. Se observó un ángulo de contacto con el agua de aproximadamente 42° para el copolímero 5, que incluye constituyentes de comonomero zwitteriónico altamente polares.

Las películas de copolímero 3a con recubrimiento de 9.66 nm se lubricaron con AL200 mediante recubrimiento por centrifugación con una solución de isopropanol al 1 % en peso de AL200 durante 1 minuto a 8000 rpm. El espesor de las superficies lubricadas fue de aproximadamente 54 nm, según lo evaluado mediante elipsometría espectroscópica. Además, un sustrato de referencia que no estaba recubierto con un polímero se lubricó de manera similar. Las muestras lubricadas fueron analizadas mediante nanotribología para determinar el coeficiente de fricción y la distancia máxima de deslizamiento del coeficiente de fricción inicial de las superficies recubiertas (véase Figura 25 y Figura 26). Las pruebas nanotribológicas se realizaron bajo fuerzas de 100 mN (gráfico de la izquierda en cada una de las Figuras 25 y 26), 300 mN (segundo desde el gráfico de la izquierda en cada una de las Figuras 25 y 26), 600 mN (tercero desde el gráfico de la izquierda en cada una de las Figuras 25 y 26) y 1000 mN (gráfico de la derecha en cada una de las Figuras 25 y 26). Para todas las muestras, el coeficiente de fricción inicial es de aproximadamente 0.1. Después de una cierta distancia de deslizamiento, este coeficiente de fricción aumenta rápidamente a aproximadamente 0.7, lo que indica la eliminación del lubricante AL200. Esta distancia máxima de deslizamiento con un coeficiente de fricción bajo es generalmente mucho mayor para las películas de copolímero 3a. Por ejemplo, a 100 mN, la distancia de deslizamiento aumenta de 600-800 cm a más de 1200 cm; para 300 mN, hay un aumento de 100 cm a más de 600 cm; para 600 mN no se observó ningún aumento; para 1000 mN se observa un aumento de 0-50 cm a 200-230 cm.

Se analizaron películas de copolímero 3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 3h y 3k mediante nanotribología para estudiar sistemáticamente el efecto de las características de la estructura química, como la longitud de la cadena de PEG y la densidad de los grupos de anclaje de ácido fosfónico en el desempeño de los recubrimientos. Los ensayos nanotribológicos se realizaron bajo fuerzas de 300 mN (Figuras 27 y 29) y 100 mN (Figuras 28 y 30).

Las figuras 27 y 28 muestran el desempeño tribológico de las películas de copolímero 3a (columna izquierda en las figuras 27-28), 3b (columna central en las figuras 27-28) y 3c (columna derecha en las figuras 27-28), que consisten en cadenas de copolímero sintetizadas usando PEGMEMA-300 y una cantidad creciente de MMPA (en relaciones molares de 3:1, 1:1 y 1:3). Estas películas proporcionaron sólo una lubricación moderada, ya que los coeficientes de fricción iniciales de estos sustratos fueron superiores a 0.3 para las pruebas bajo cargas normales de 100 mN. Además, las distancias máximas de deslizamiento con estos coeficientes de fricción más bajos fueron en su mayoría inferiores a 10 cm. El aumento de la cantidad de metacrilato de ácido fosfónico enlazante dentro de las cadenas de copolímero no mejoró estas distancias sino que más bien deterioró el desempeño, ya que los coeficientes iniciales de fricción aumentaron de 0.3, para el contenido más bajo de ácido fosfónico, a 0.5 para el contenido más alto de ácido fosfónico. Estos efectos fueron ligeramente menores durante las pruebas bajo cargas más altas de 300 mN (por ejemplo, los coeficientes de fricción iniciales aumentaron de 0.2, para el contenido más bajo de ácido fosfónico, a 0.4 para el contenido más alto de ácido fosfónico, y las distancias máximas de deslizamiento solo se vieron ligeramente afectadas).

Las figuras 29 y 30 muestran el desempeño tribológico del copolímero 3d (columna izquierda en las figuras 29-30) y 3e (segundo desde la columna izquierda en las figuras 29-30), que se sintetizaron usando los monómeros PEGMEMA-500 y MMPA (relaciones molares de 3:1 y 1:1). Los copolímeros 3d y 3e mostraron sorprendentemente una clara mejora en la distancia máxima de deslizamiento en el coeficiente de fricción inicial al aumentar la cantidad de grupos de anclaje de ácido fosfónico al 50 % en moles. Las distancias máximas de deslizamiento aumentaron de aproximadamente 10 cm a 25 cm para las muestras recubiertas por centrifugación. El copolímero 3h (tercero desde la columna de la izquierda en las Figuras 29-30) y 3k (columna de la derecha en las Figuras 29-30), se sintetizaron usando los monómeros PEGMEMA-950 y PEGMEMA-2000, respectivamente. Las películas de copolímero 3h exhibieron una distancia de deslizamiento máxima similar en comparación con los copolímeros 3d y 3e, pero mostraron un coeficiente de fricción inicial más bajo, 0.1, en comparación con 0.2 para las películas de copolímero 3e. Un mayor aumento de la longitud de las cadenas de PEG no produce mejoras adicionales, ya que el coeficiente de fricción inicial se mantiene en aproximadamente 0.1 y la distancia máxima de deslizamiento se reduce de 20 cm a 10 cm para las muestras recubiertas por centrifugación.

La Figura 21 muestra el desempeño tribológico de películas de gel de polímero reticulado con circonio de copolímero 3h con espesores aplicados mediante recubrimiento por rodillo a partir de soluciones acuosas de polímero. Se recubrieron láminas de aluminio 5754 EDT de tamaño 210 x 297 mm (A4). Las láminas se secaron a 35 °C durante 5 minutos y posteriormente se incubaron en una solución de bis(acetilacetato) 5 mM de circonio en etanol durante una hora a temperatura ambiente. Se emplearon concentraciones de polímero de 2.22, 1.11, 0.55 y 0.28 % en peso en agua y se lograron películas de gel de polímero reticulado con circonio de copolímero 3h con espesores de 16.5 nm a 147 nm. Las láminas se enjuagaron con etanol y se secaron a temperatura ambiente, antes de realizar mediciones nanotribológicas. Se aplicó una fuerza de carga normal de 300 mN a las películas. Este ejemplo demuestra que es posible aplicar el polímero a partir de soluciones acuosas usando técnicas comúnmente usadas en la producción a gran escala. La figura 21 muestra el desempeño tribológico bajo una carga normal de 300 mN. Las películas muestran coeficientes de fricción iniciales (COF, μ) < 0.2. Las distancias de deslizamiento varían entre 11.7 cm para la capa de gel de polímero de 16.5 nm de espesor y 71 cm para la capa de gel de polímero de 128 nm de espesor. Estos resultados indican un buen desempeño de lubricación de los geles de copolímero descritos en este documento, dado un espesor de película en el intervalo nanométrico y la ausencia de cualquier lubricante adicional.

Se investigó la estabilidad de almacenamiento de geles de polímero preparados a partir de copolímero 3h en las siguientes condiciones: hasta 72 horas en un liofilizador, hasta 64 horas a 60 °C en un horno y hasta 1 mes en condiciones ambientales (Figura 23). El espesor de la capa de gel de polímero durante el almacenamiento se monitorizó mediante elipsometría usando obleas de silicio recubiertas de óxido de aluminio como sustrato y el desempeño tribológico usando aluminio 5754 EDT como un sustrato aplicando una fuerza de carga normal de 300 mN. Como se puede observar en la Figura 23, el desempeño tribológico no disminuye significativamente cuando se almacena en condiciones ambientales, e incluso las condiciones de alto vacío en el liofilizador durante hasta 72 no afectaron el desempeño tribológico. A temperaturas elevadas, por ejemplo, cuando se almacena a 60 °C en un horno durante 64 horas, el desempeño tribológico disminuye después de más de una hora de incubación. Las propiedades lubricantes fallan después de 64 horas de incubación. Las muestras no fueron rehumedecidas ni tratadas de otro modo antes de la medición tribológica. Los datos presentados demuestran la ventajosa estabilidad de almacenamiento de los geles de polímero.

Se puede lograr una estructura en capas repitiendo el paso de recubrimiento por centrifugación y reticulación varias veces. El copolímero 3h se recubrió por centrifugación sobre una oblea de silicio recubierta de óxido de aluminio y posteriormente se reticuló mediante incubación en una solución de bis(acetilacetato) de circonio 5 mM en etanol. Este procedimiento de dos pasos se repitió hasta dos veces más. En la Figura 22, se demuestra el

desempeño nanotribológico aplicando una fuerza de carga normal de 300 mN después de una (segundo panel desde la izquierda), dos (tercer panel desde la izquierda) y tres (panel más a la derecha) aplicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un producto de aleación de aluminio que tiene una composición de pretratamiento de copolímero de injerto unida a al menos una parte de una superficie de un producto de aleación de aluminio, en donde
 - 5 la composición de pretratamiento de copolímero de injerto comprende:
 - una cadena principal de polímero;
 - 10 al menos una fracción de unión o enlace de superficie unida a la cadena principal de polímero y configurada para enlazar o unir la cadena principal de polímero a una primera superficie del producto de aleación de aluminio, en donde la al menos una fracción de unión o enlace de superficie comprende una fracción que contiene fósforo y en particular un ácido fosfórico, un ácido fosfónico o un grupo fosfonato;
 - 15 al menos una fracción funcional unida a la cadena principal de polímero y configurada para proporcionar al menos una primera funcionalización de superficie a la primera superficie del producto de aleación de aluminio; y
 - al menos una segunda fracción funcional unida a la cadena principal de polímero y configurada para proporcionar al menos una segunda funcionalización de superficie a la primera superficie del producto de aleación de aluminio,
 - 20 en donde la al menos una fracción funcional y la al menos una segunda fracción funcional proporcionan un recubrimiento de superficie multifuncional y en donde la composición de pretratamiento de copolímero de injerto está reticulada con un agente de reticulación, en donde el agente de reticulación es una sal de circonio o un complejo de circonio.
 - 25 2. El producto de aleación de aluminio de la reivindicación 1, en donde la cadena principal de polímero comprende una estructura de polímero de cadena de clase acrílica, una estructura de polímero de cadena de clase metacrílica, una estructura de polímero de cadena de clase vinílica, una estructura de polímero de cadena de clase dieno, una estructura de polímero de cadena de clase vinilideno o cualquier combinación de las mismas; y/o en donde la
 - 30 cadena principal de polímero es poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de etilo), poli(acrilato de etilo), poli(acrilonitrilo), polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), polibutadieno, poliisopreno, policloropreno o cualquier combinación de los mismos.
 - 35 3. El producto de aleación de aluminio de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde al menos una fracción de unión o enlace de superficie comprende un grupo fosfonato; y en particular, en donde el grupo fosfonato comprende poli(fosfonato de vinilo).
 4. El producto de aleación de aluminio de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde al menos una fracción funcional comprende un promotor de adhesión; y en particular en donde el promotor de adhesión comprende un grupo hidroxilo, un grupo amida, un grupo tiol, un grupo epóxido, un grupo vinilo, un grupo diol, una composición
 - 40 adhesiva, un grupo de unión covalente o un grupo de unión iónica.
 5. El producto de aleación de aluminio de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde al menos una fracción funcional comprende una cadena lateral de polímero que proporciona una función lubricante, y en particular en donde la cadena lateral de polímero que proporciona una función lubricante comprende polietilenglicol,
 - 45 politetrahidrofurano, poliisobuteno, polisilicona o cualquier combinación de los mismos.
6. El producto de aleación de aluminio de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde al menos una fracción funcional comprende un humectante; y en particular en donde el humectante comprende polipropilenglicol, hexilenglicol, butilenglicol, ácido láctico, hexametáfosfato de sodio, glicerol, sorbitol, xilitol, maltitol, urea o cualquier
 - 50 combinación de los mismos.
7. El producto de aleación de aluminio de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde al menos una fracción funcional comprende un promotor de soldadura.
- 55 8. El producto de aleación de aluminio de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la al menos una fracción funcional comprende un inhibidor de corrosión; y en particular en donde el inhibidor de corrosión comprende un inhibidor de corrosión inorgánico, un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico, un inhibidor de corrosión orgánico, un inhibidor de corrosión de tipo barrera orgánico o cualquier combinación de los mismos.
- 60 9. El producto de aleación de aluminio de la reivindicación 8, en donde el inhibidor de corrosión comprende un inhibidor de corrosión inorgánico y en donde el inhibidor de corrosión inorgánico comprende un metal de transición, una sal de metal de transición, un metal de tierras raras o una sal de metal de tierras raras.
- 65 10. El producto de aleación de aluminio de la reivindicación 9, en donde el inhibidor de corrosión inorgánico comprende un metal de transición y en donde el metal de transición comprende titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), circonio (Zr), niobio (Nb),

molibdeno (Mo), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), cadmio (Cd), hafnio (Hf), tantalio (Ta), tungsteno (W), renio (Re), osmio (Os), iridio (Ir), platino (Pt) u oro (Au); y/o

5 en donde el inhibidor de corrosión inorgánico comprende una sal de metal de transición y en donde la sal de metal de transición comprende una sal de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, o Au; y/o

10 en donde el inhibidor de corrosión inorgánico comprende un metal de tierras raras y en donde el metal de tierras raras comprende cerio (Ce), escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) o lutecio (Lu).

15 en donde el inhibidor de corrosión inorgánico comprende una sal de metal de tierras raras y en donde la sal de metal de tierras raras comprende una sal de Ce, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, o Lu.

11. El producto de aleación de aluminio de la reivindicación 8, en donde el inhibidor de corrosión comprende un inhibidor de corrosión orgánico y en donde el inhibidor de corrosión orgánico comprende mercaptobenzotiazol, benzotriazol, salicilaldoxima, ditiooxamida, ácido quináldico, tioacetamida u 8-hidroxiquinolina.

20 12. El producto de aleación de aluminio de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde al menos una segunda fracción funcional comprende un promotor de adhesión, una cadena lateral de polímero que proporciona una función lubricante, un humectante, un promotor de soldadura o un inhibidor de corrosión.

25 13. El producto de aleación de aluminio reivindicación 12, en donde el agente de reticulación es una solución acuosa de la sal de circonio o del complejo de circonio.

14. Un método de pretratamiento de al menos una parte de una superficie de aleación de aluminio, que comprende:

30 aplicar una composición de pretratamiento de copolímero de injerto que comprende

una cadena principal de polímero;

35 al menos una fracción de unión o enlace de superficie unida a la cadena principal de polímero y configurada para enlazar o unir la cadena principal de polímero a una primera superficie del producto de aleación de aluminio, en donde la al menos una fracción de unión o enlace de superficie comprende una fracción que contiene fósforo y en particular un ácido fosfórico, un ácido fosfónico o un grupo fosfonato;

40 al menos una fracción funcional unida a la cadena principal de polímero y configurada para proporcionar al menos una primera funcionalización de superficie a la primera superficie del producto de aleación de aluminio; y

45 al menos una segunda fracción funcional unida a la cadena principal de polímero y configurada para proporcionar al menos una segunda funcionalización de superficie a la primera superficie del producto de aleación de aluminio, en donde la al menos una fracción funcional y la al menos una segunda fracción funcional proporcionan un recubrimiento de superficie multifuncional y en donde la composición de pretratamiento de copolímero de injerto está reticulada con un agente de reticulación, en donde el agente de reticulación es una sal de circonio o un complejo de circonio a al menos la parte de la superficie de la aleación de aluminio.

50 15. El método de la reivindicación 14, en donde la aplicación de la composición de pretratamiento de copolímero de injerto comprende el recubrimiento en solución de al menos una parte de la superficie de la aleación de aluminio; y en particular en donde el recubrimiento en solución comprende recubrimiento por rodillo, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por inmersión en un baño, recubrimiento por centrifugación o recubrimiento por pulverización de al menos la parte de la superficie de aleación de aluminio.

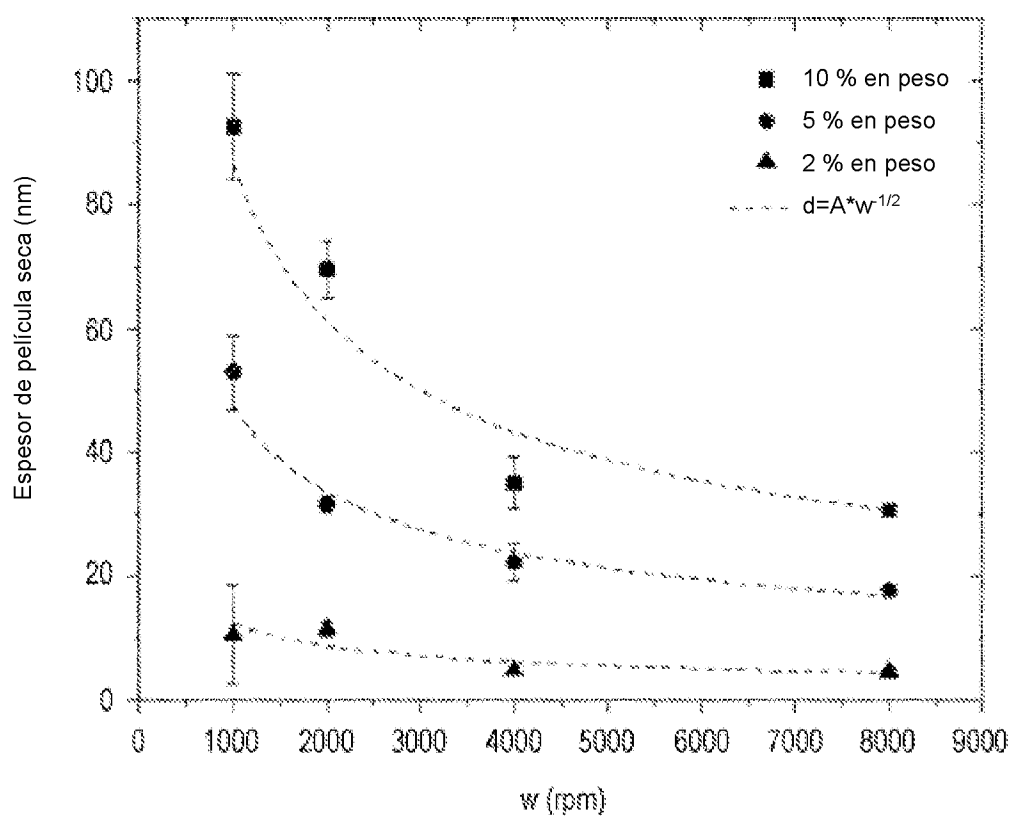


FIGURA 1

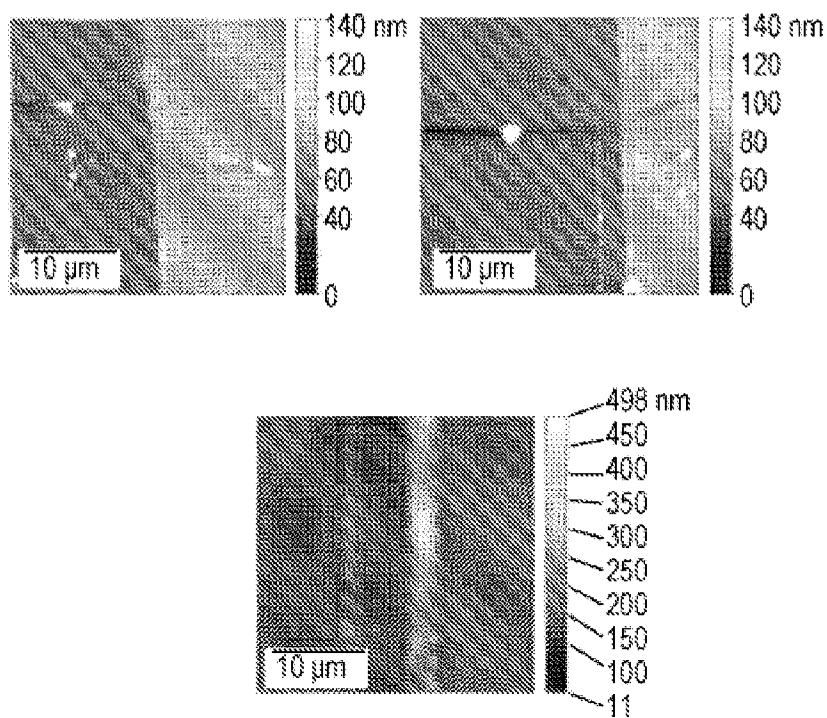


FIGURA 2

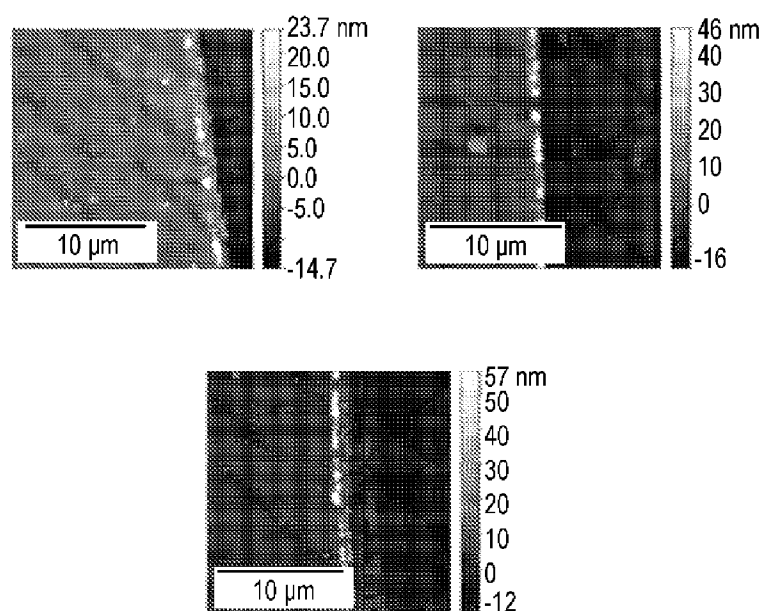


FIGURA 3

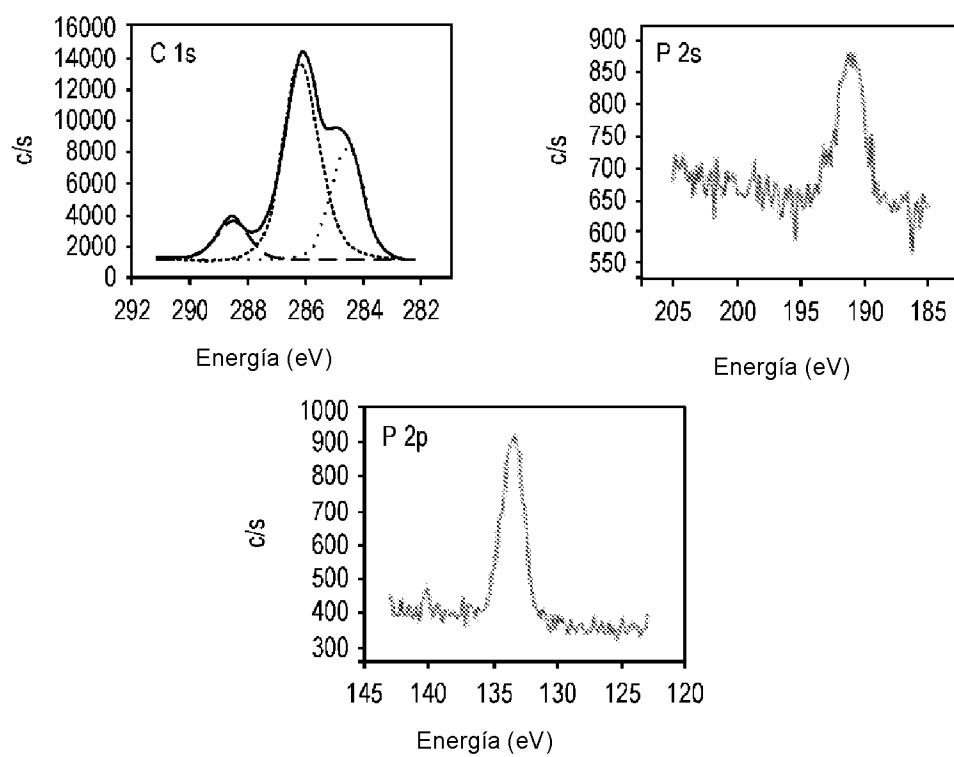


FIGURA 4

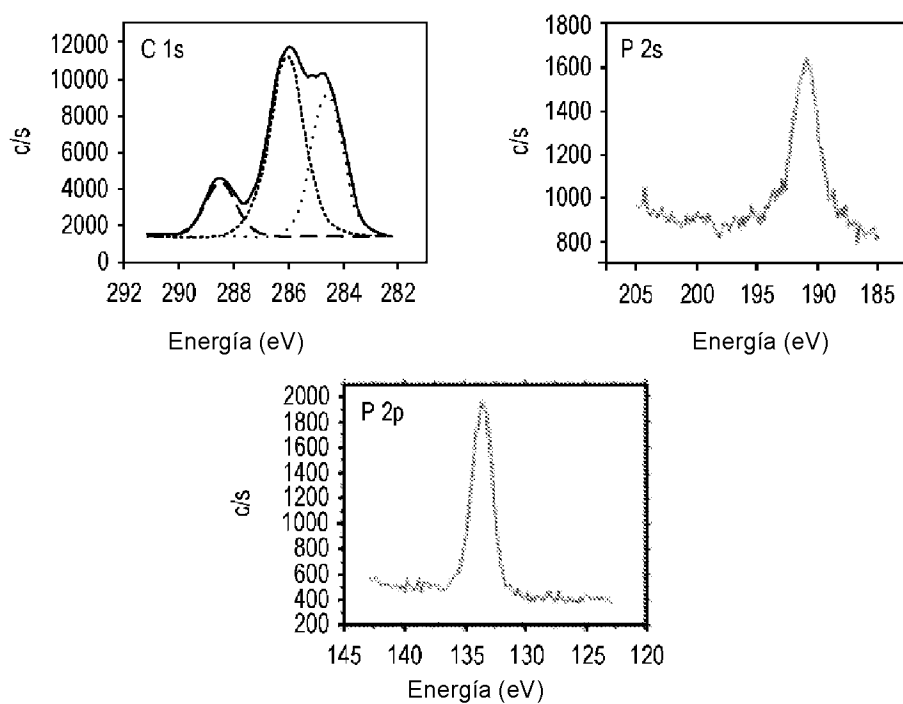


FIGURA 5

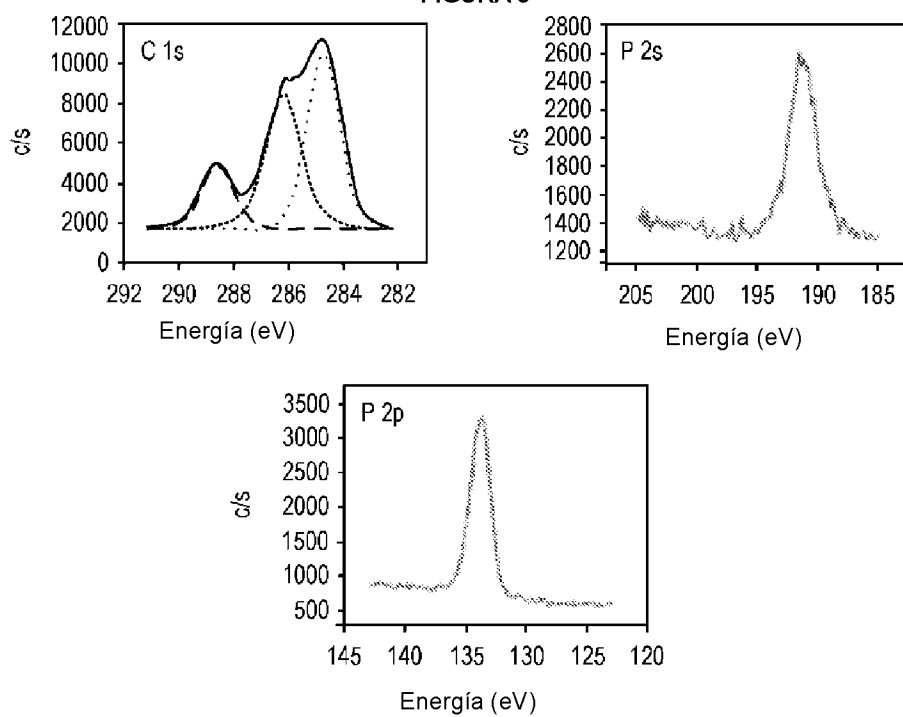


FIGURA 6

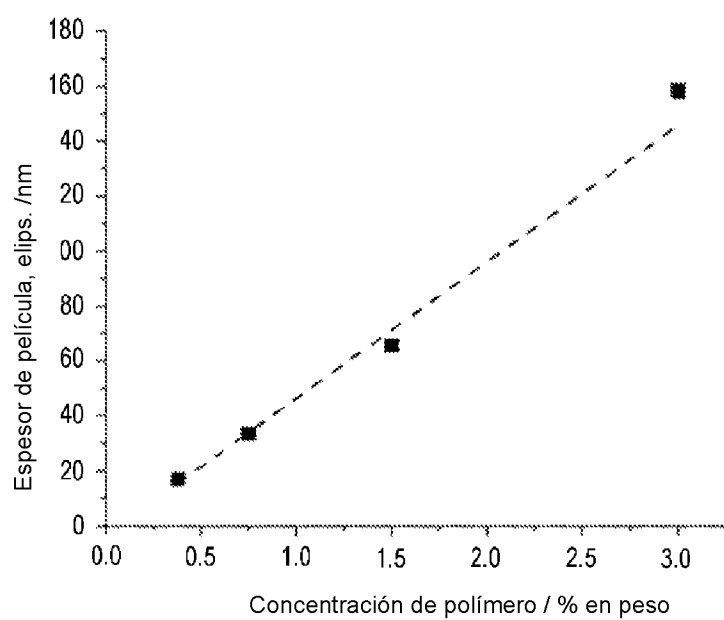


FIGURA 7

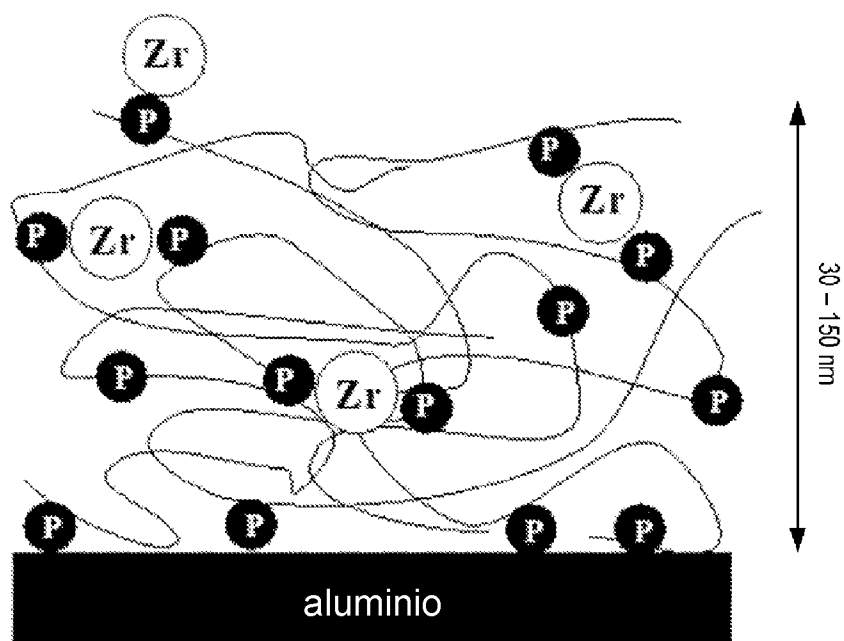


FIGURA 8

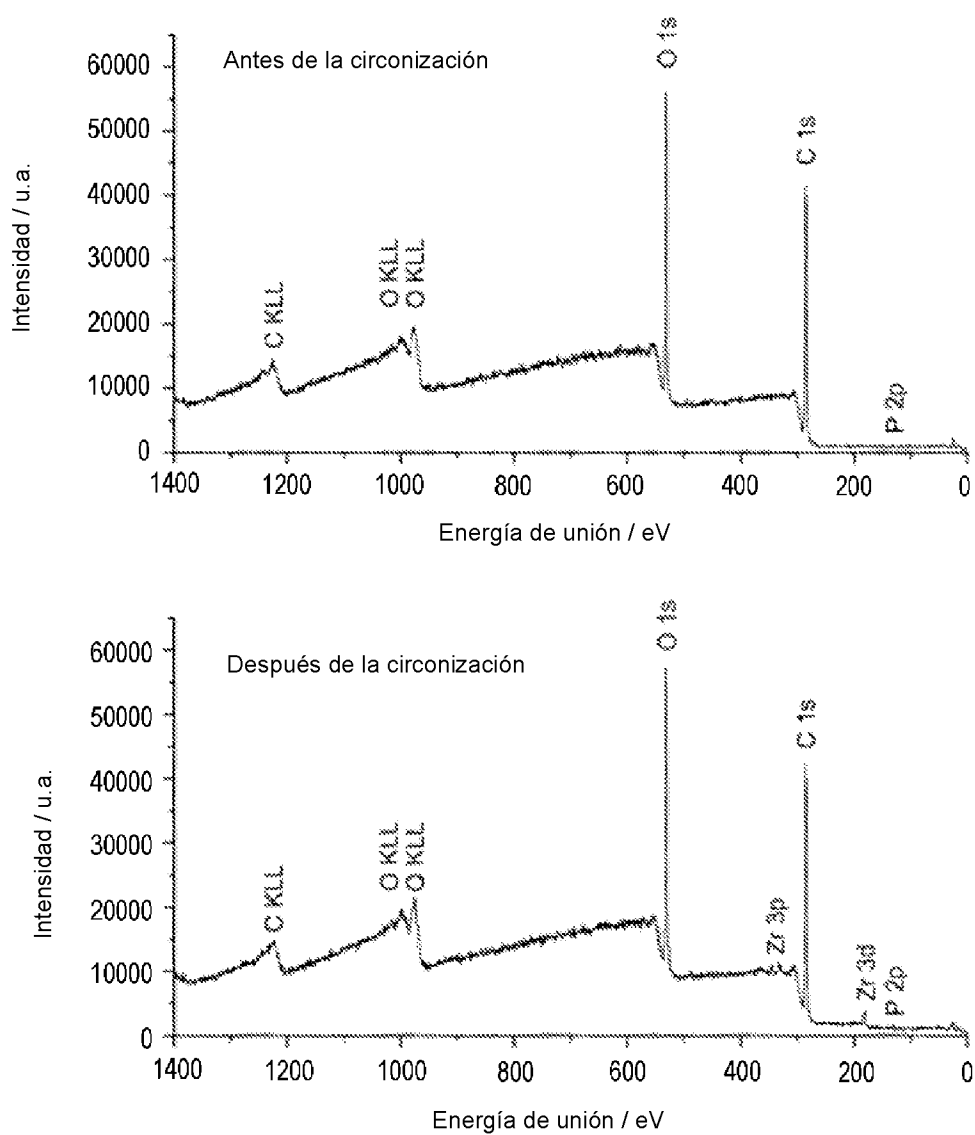


FIGURA 9

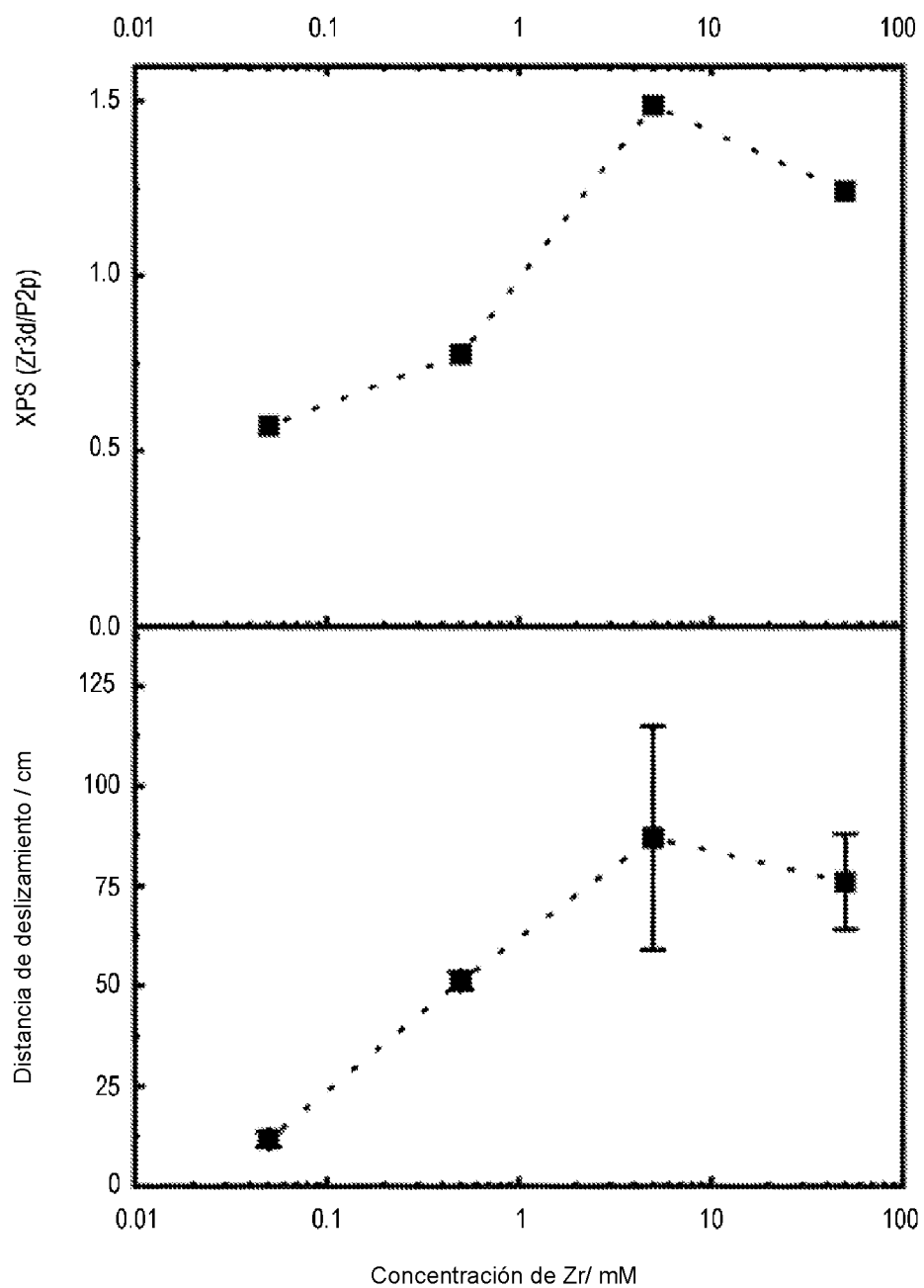


FIGURA 10

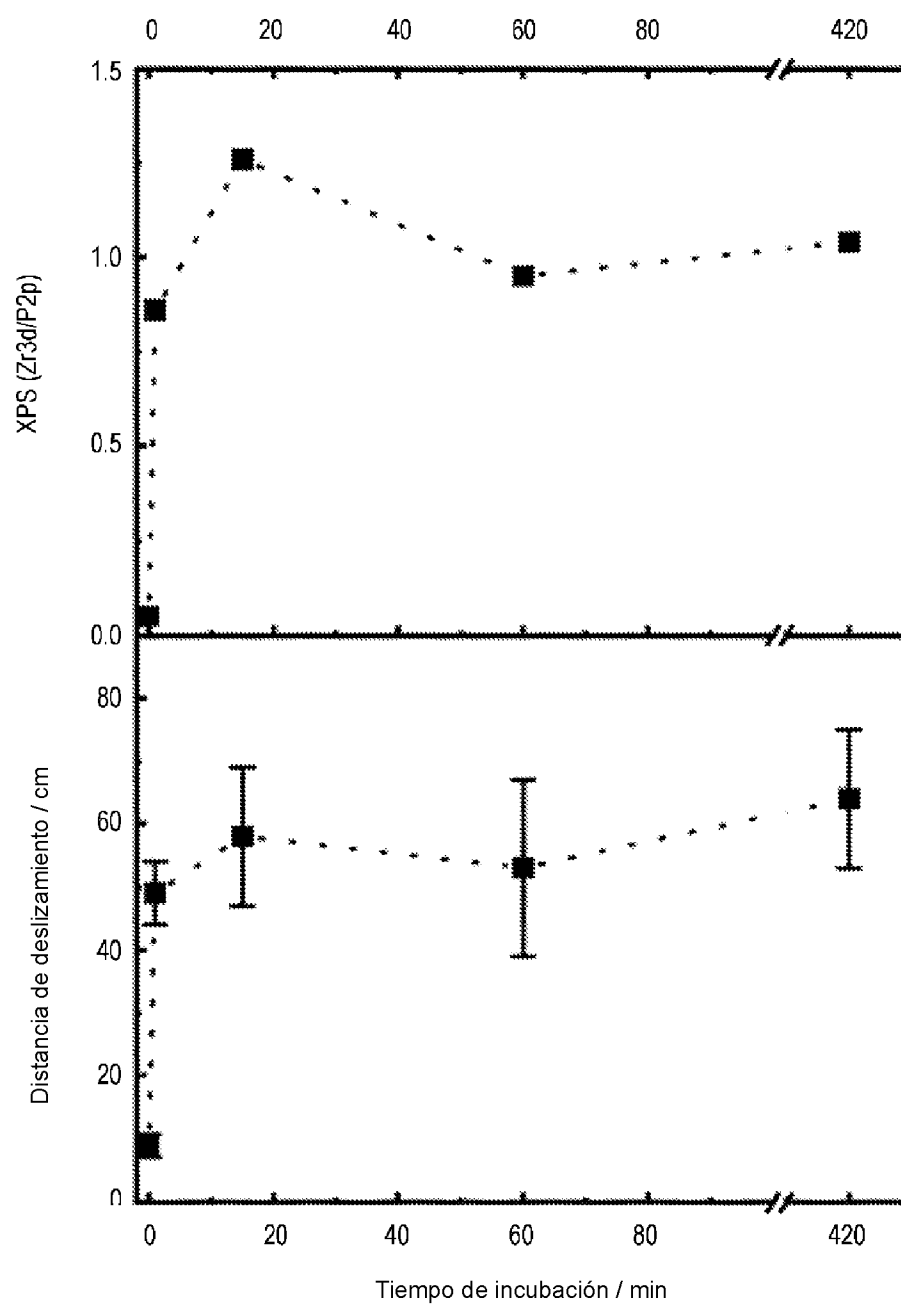


FIGURA 11

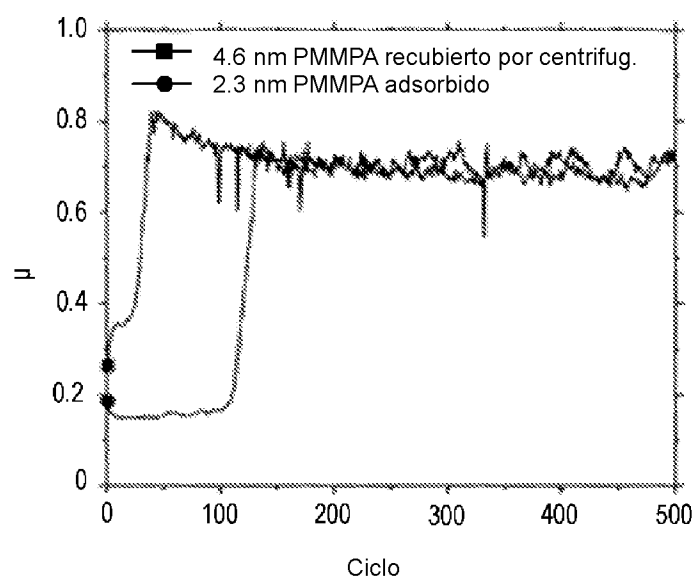


FIGURA 12

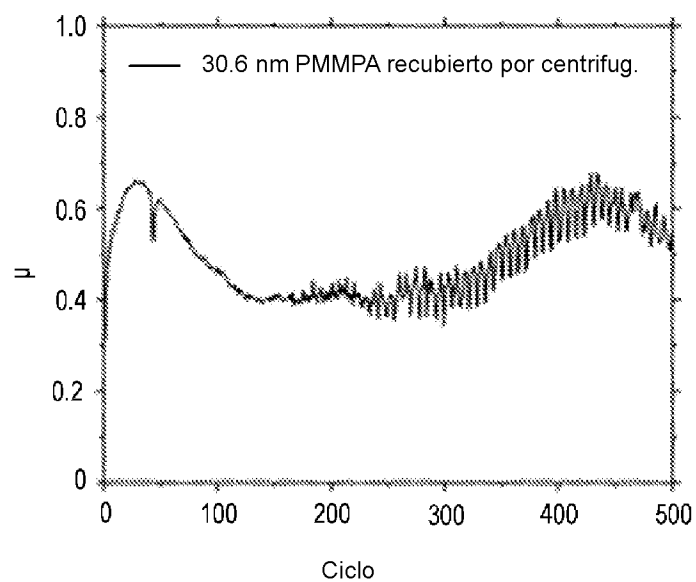


FIGURA 13

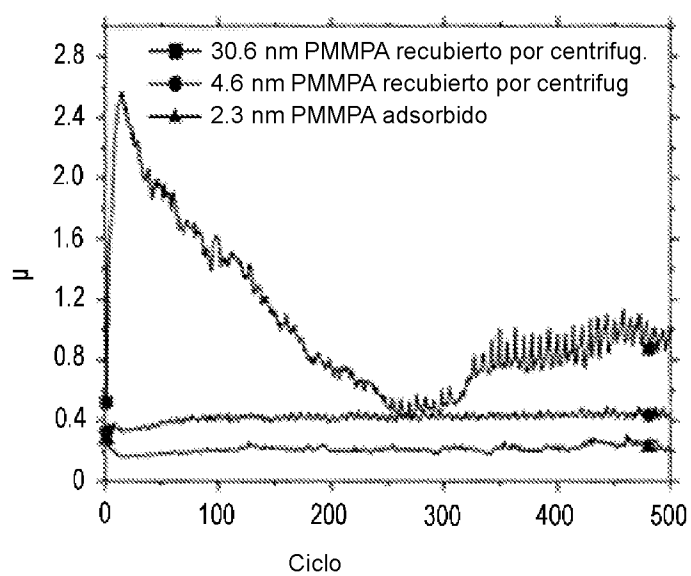


FIGURA 14

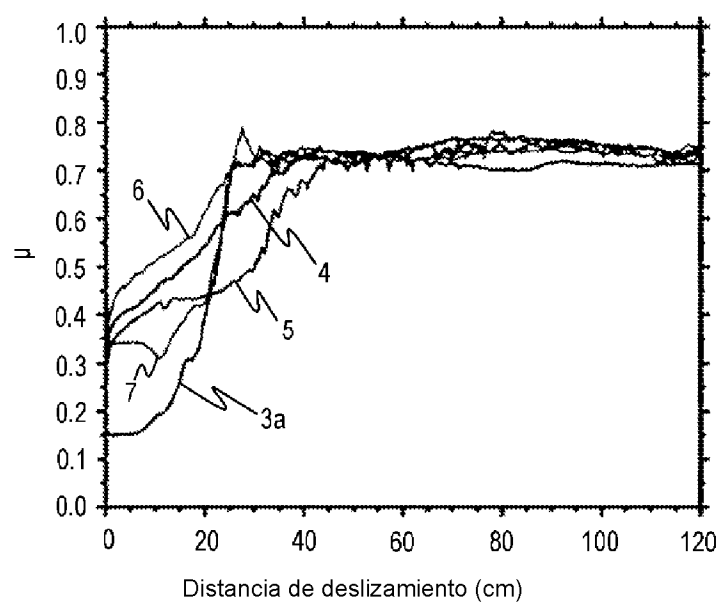


FIGURA 15

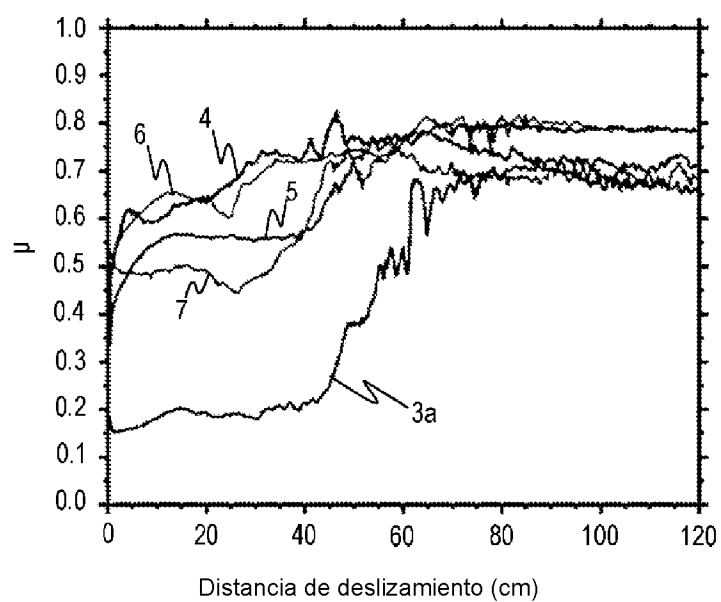


FIGURA 16

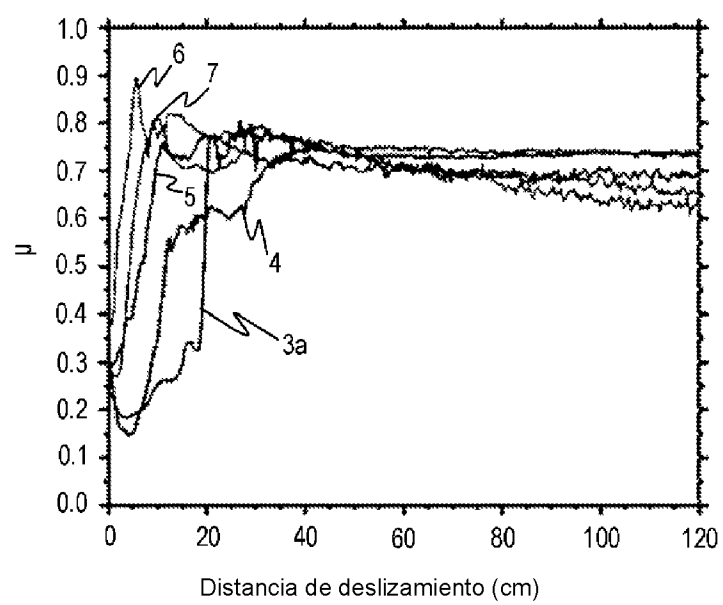


FIGURA 17

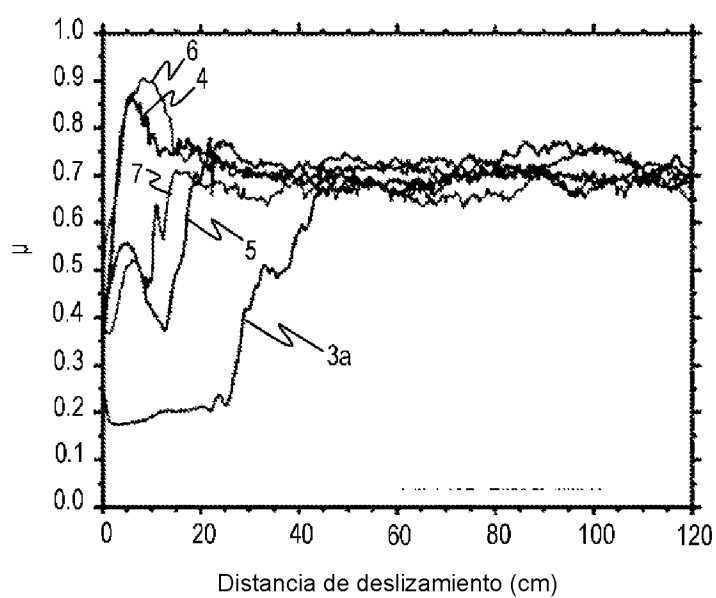


FIGURA 18

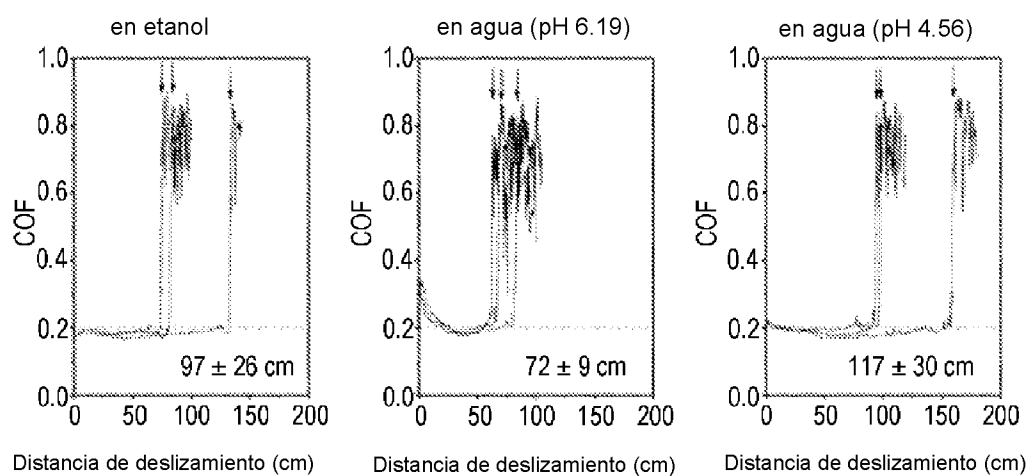


FIGURA 19

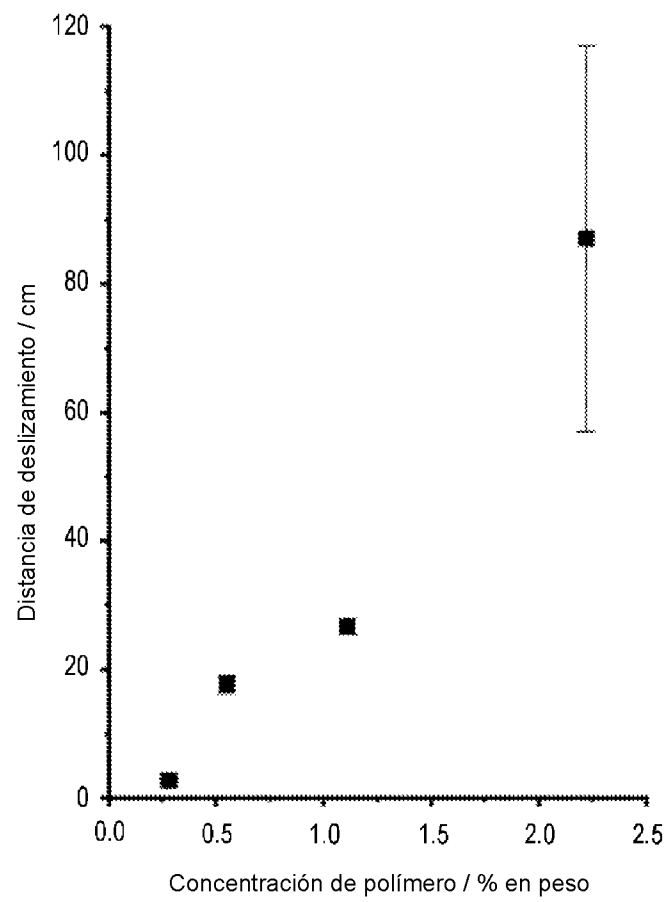


FIGURA 20

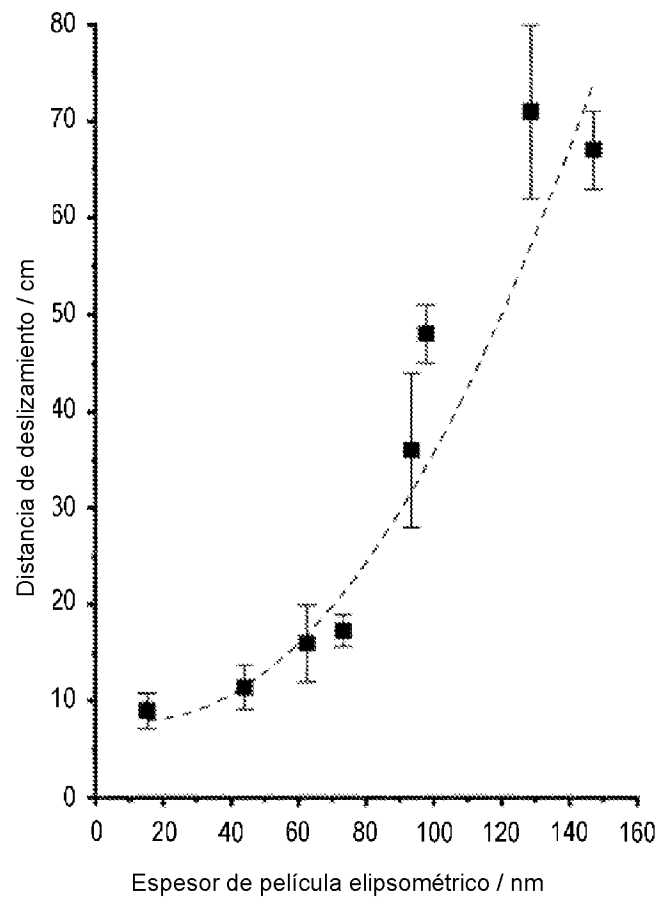


FIGURA 21

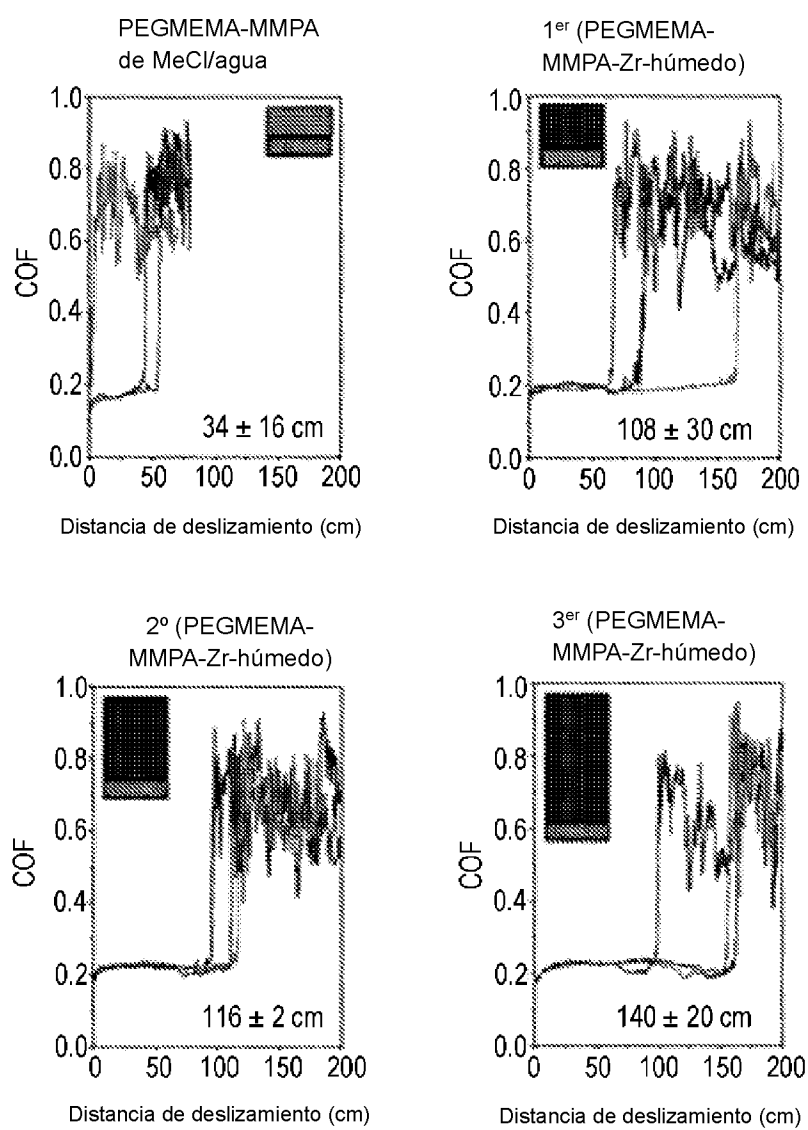


FIGURA 22

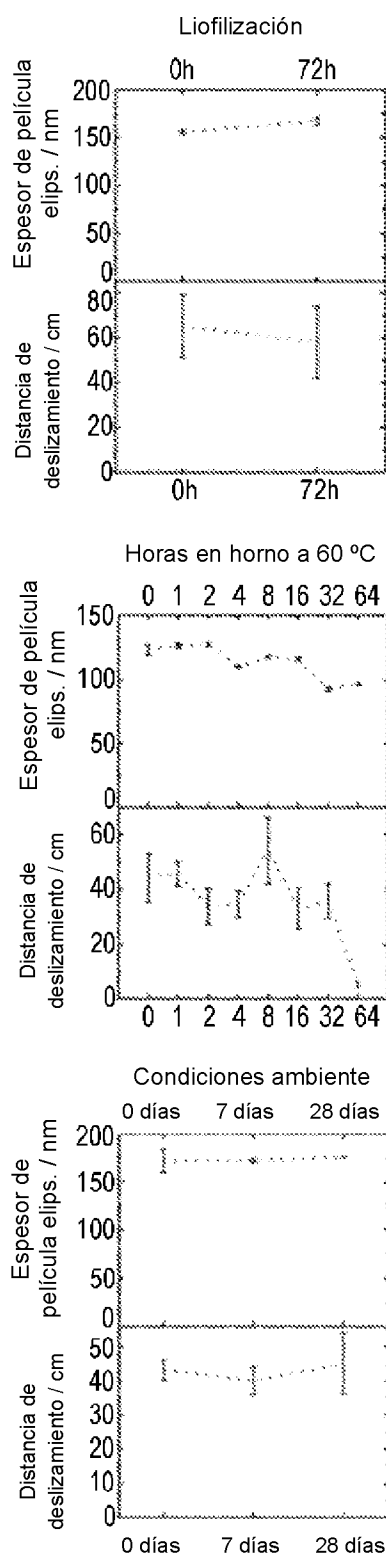


FIGURA 23

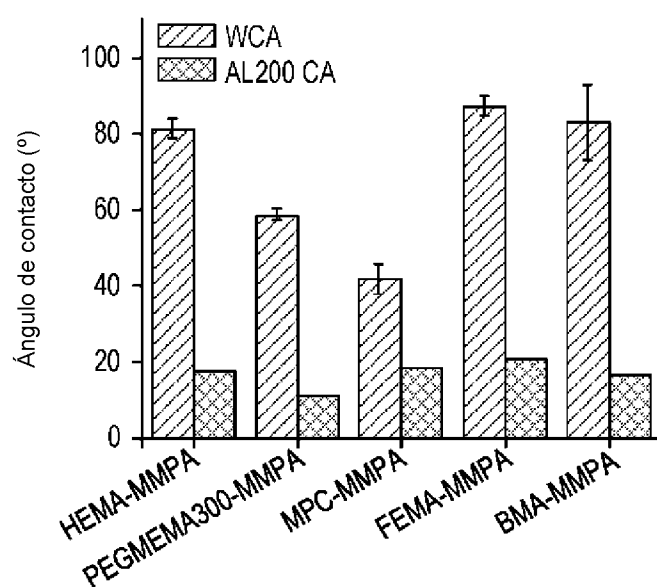


FIGURA 24

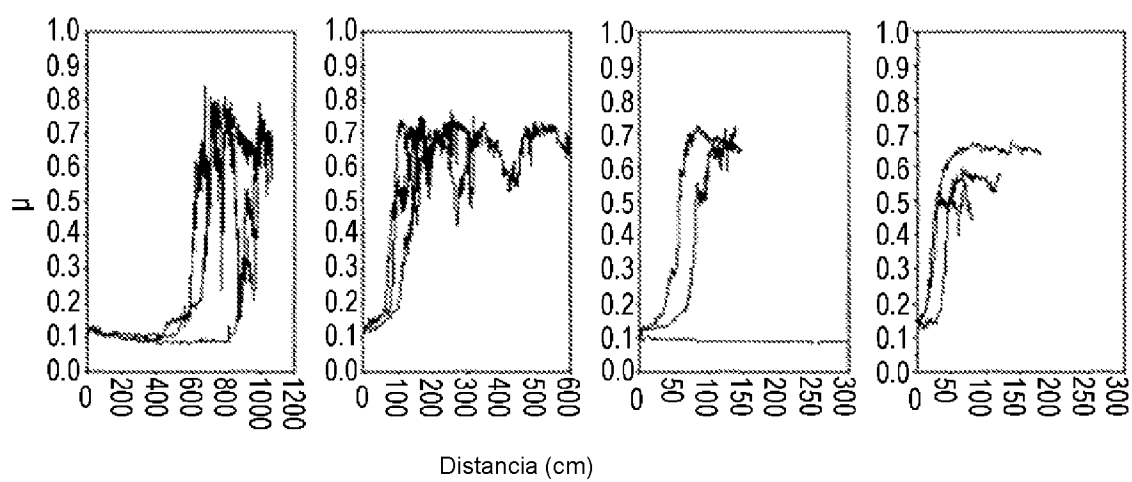


FIGURA 25

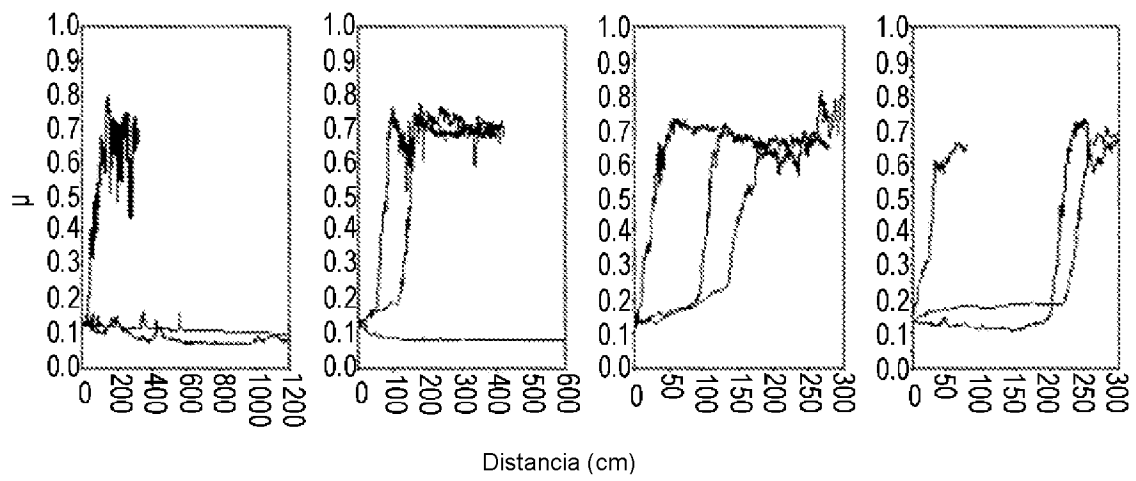
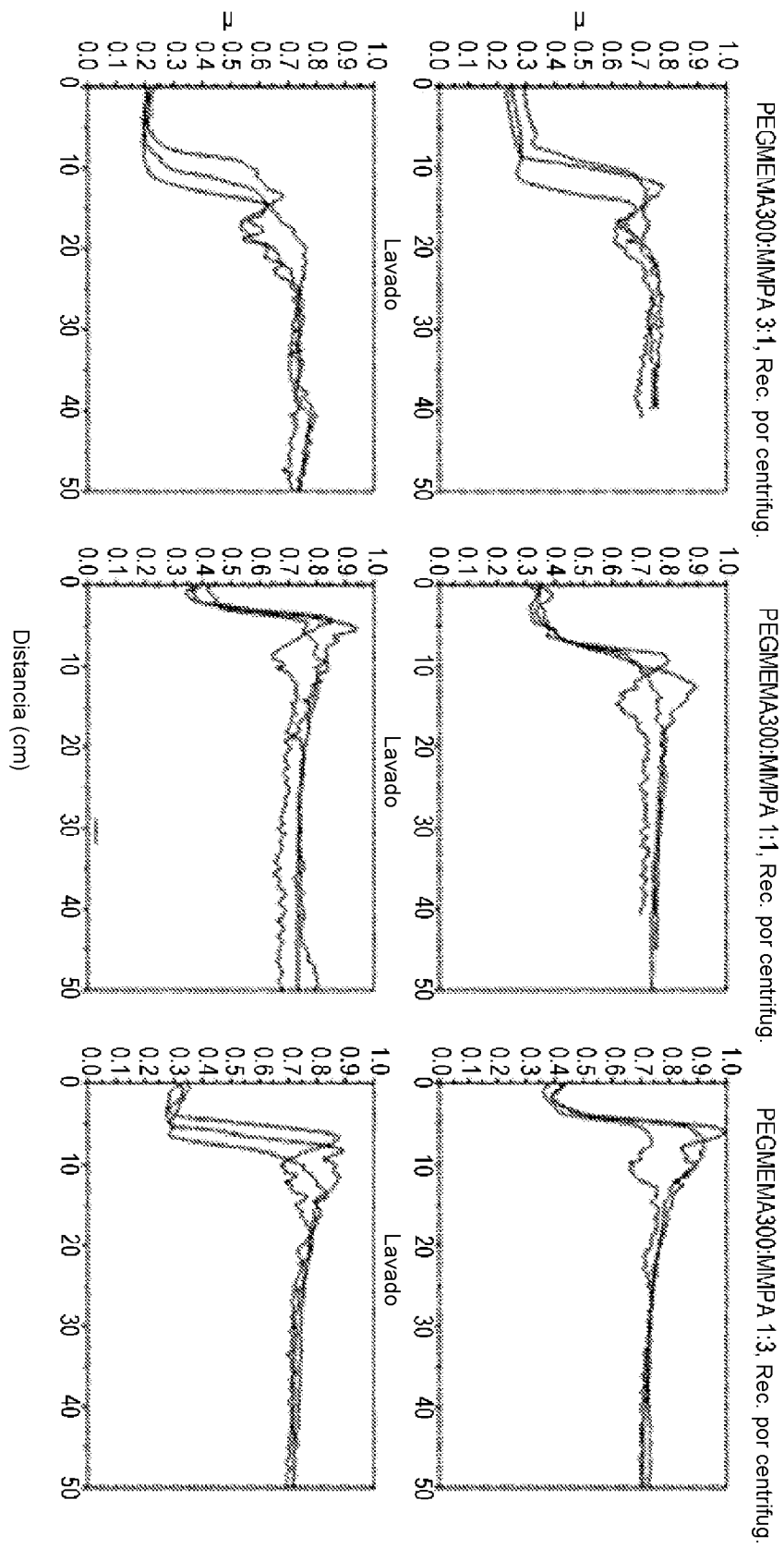


FIGURA 26



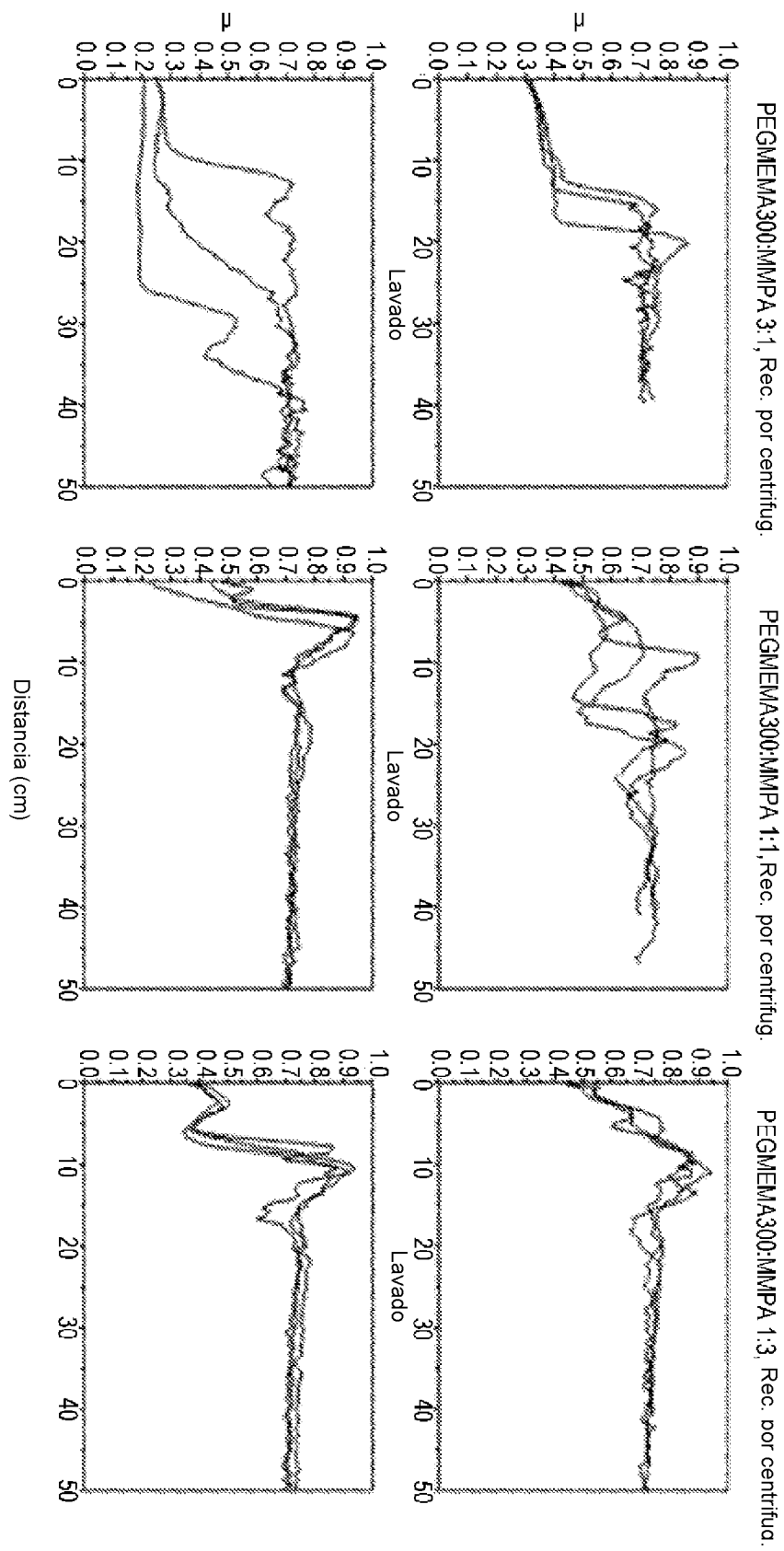


FIGURA 28

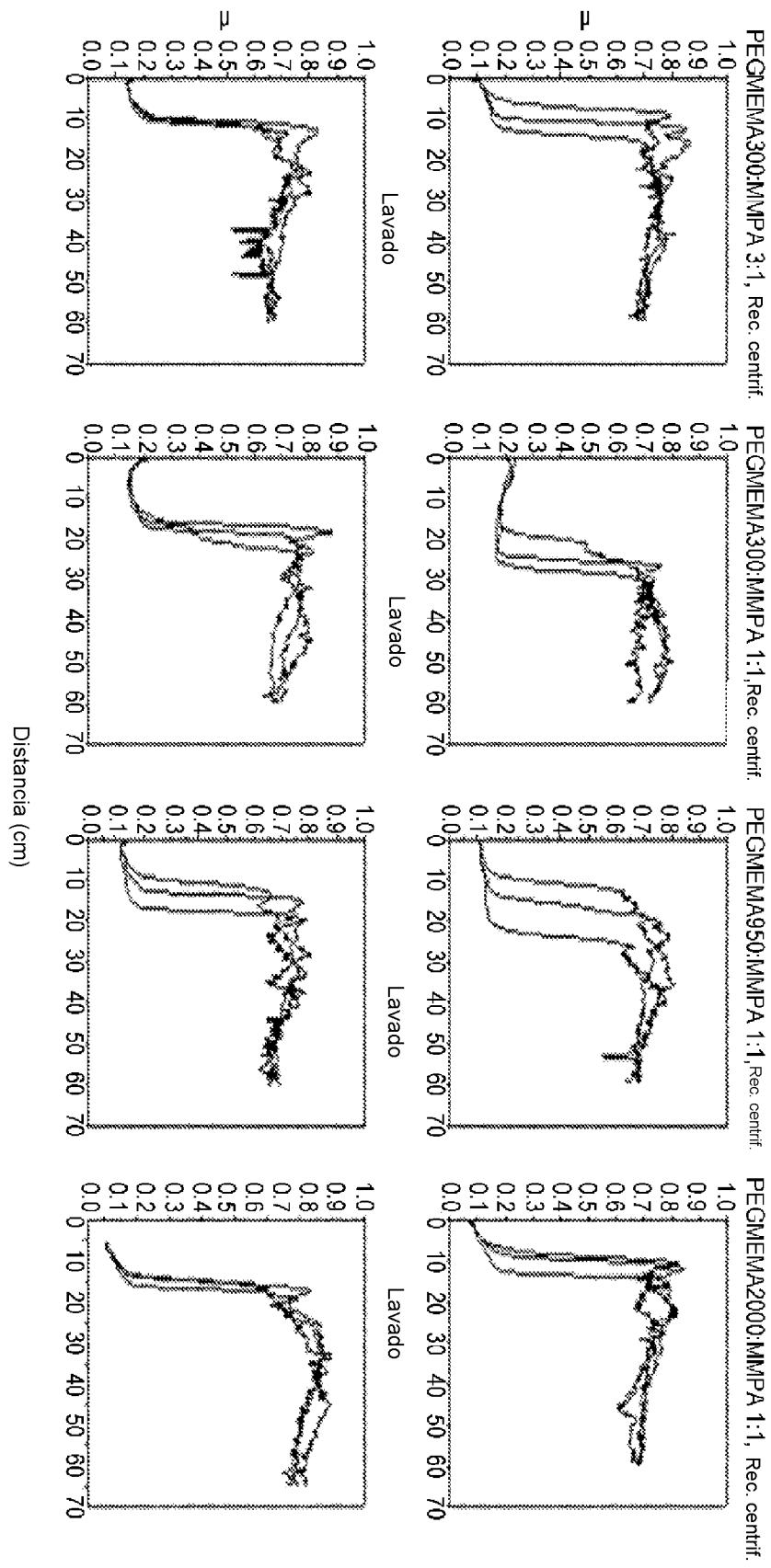


FIGURA 29

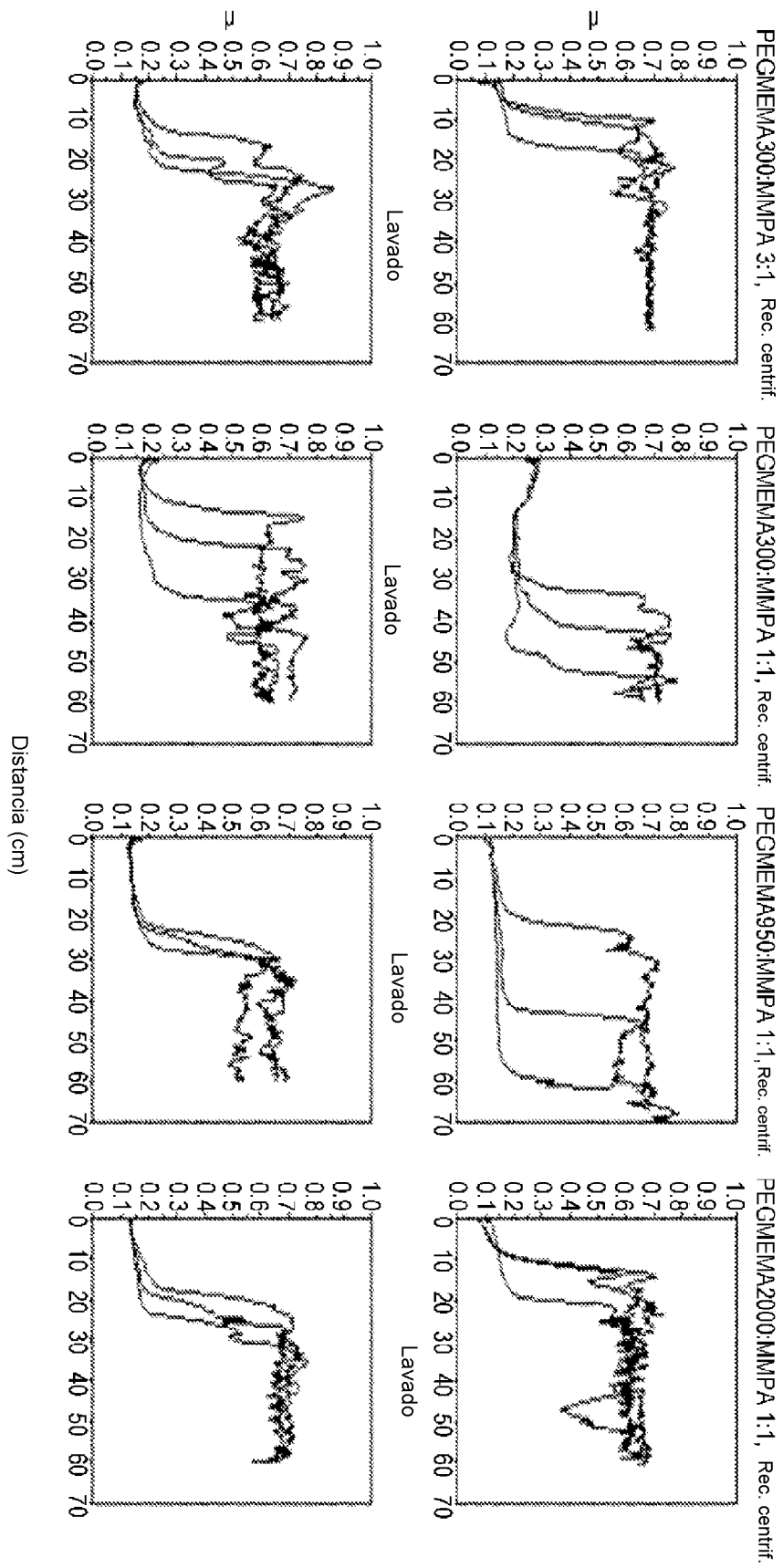


FIGURA 30