

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 680**

51 Int. Cl.:

C09D 5/08

(2006.01)

C09D 17/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06762819 .8**

96 Fecha de presentación: **26.07.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1913098**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2008**

54 Título: **Mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc, procedimiento para su preparación y utilización de la misma**

30 Prioridad:
04.08.2005 DE 102005036630

73 Titular/es:
**BASF COATINGS GMBH
GLASURITSTRASSE 1
48165 MÜNSTER, DE**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.04.2012

72 Inventor/es:
**LAUMANN, Gisela;
VOGT, Andreas y
PHILIPS, Ewald**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.04.2012

74 Agente/Representante:
Aznárez Urbieto, Pablo

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).

ES 2 379 680 T3

DESCRIPCIÓN

Mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc, procedimiento para su preparación y utilización de la misma.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una nueva mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc. Además, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de una mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc. La presente invención también se refiere a la utilización de la nueva mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc y de la mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc preparada de acuerdo con el nuevo procedimiento
- 10 para la producción de nuevos materiales endurecibles libres de cromo y de bajo contenido en zinc, en particular materiales de imprimación, en especial imprimaciones, materiales de carga para imprimaciones, materiales de carga y tapaporos. No en último lugar, la presente invención se refiere a la utilización de los nuevos materiales endurecibles libres de cromo y de bajo contenido en zinc para la producción de nuevos materiales endurecidos anticorrosión libres de cromo y de bajo contenido en zinc, en particular imprimaciones y revestimientos intermedios.

15 **Estado actual de la técnica**

El concepto "lacados de imprimación", o de forma más concisa "imprimaciones", es la designación general para las capas delgadas que se aplican directamente sobre un sustrato metálico con una función determinada, tal como una imprimación, en un sistema de revestimiento, en particular como promotor de adhesión y como anticorrosivo (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Primer").

- 20 Los materiales de carga para imprimación o imprimaciones de carga son materiales de revestimiento de base que reúnen las propiedades de las imprimaciones y los materiales de carga (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Grundierfüller").

- Los materiales de imprimación, incluyendo los materiales para revestimientos intermedios, son materiales de revestimiento que se aplican directamente sobre un sustrato o sobre un lacado antiguo con el fin de repararlo. A este grupo pertenecen en particular los materiales de carga de imprimación, imprimaciones, materiales de carga y tapaporos (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Grundiermaterialien").
- 25

- Los materiales de carga son materiales de revestimiento para el revestimiento intermedio en el lacado en serie de automóviles, el lacado de reparación de automóviles y el lacado industrial. Tienen la función de igualar las irregularidades del sustrato, favorecer la adherencia y la protección anticorrosión (en particular como material de carga de imprimación) y proporcionar una buena resistencia a los golpes de piedras a todo el sistema de revestimiento o del lacado multicapa (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Füller"; o Goldschmidt/Streitberger, BASF Handbuch Lackiertechnik, Editorial Vincentz, Hannover, 2002, "7.1.4 Füller", páginas 725 a 728, y "7.2 Automobilreparaturlackierung", páginas 737 a 744).
- 30

- Según la norma DIN 55945:1996-09, los tapaporos o masillas tapaporos son materiales de revestimiento pigmentados altamente cargados que se utilizan para igualar aquellas irregularidades de un sustrato que son demasiado grandes para corregirlas mediante imprimaciones o materiales de carga (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Spachtel"; o Goldschmidt/Streitberger, BASF Handbuch Lackiertechnik, Editorial Vincentz, Hannover, 2002, "7.2 Automobilreparaturlackierung", páginas 737 a 744).
- 35

- El efecto anticorrosión de los revestimientos arriba descritos se basa principalmente en su contenido en pigmentos anticorrosión (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Korrosionsschutz-Beschichtungsstoff" y "Korrosionsschutz-Pigmente"). En este contexto, los pigmentos anticorrosión que contienen cromato y/o zinc desarrollan un efecto anticorrosión especialmente alto (véase en el lugar citado "Chromat-Pigmente", "Zinkchromate", "Zinkoxid", "Zinkphosphat" y "Zink-Pigmente" y la solicitud de patente alemana DE 100 48 268 A1). Sin embargo, estos pigmentos son toxicológicamente muy peligrosos, por lo que el mundo técnico se esfuerza por sustituirlos por otros pigmentos anticorrosión toxicológicamente menos peligrosos o inocuos.
- 40
- 45

Los pigmentos anticorrosión libres de cromo y zinc son conocidos en sí.

Por ejemplo, la firma Heubach GmbH comercializa hidrogenofosfato de calcio libre de agua de cristalización bajo la marca Heucophos®CHP como pigmento anticorrosión para sistemas híbridos diluibles en agua.

- 50 La firma Lawrence Industries comercializa borosilicatos de calcio, en particular Halox®CW-2230, como pigmentos anticorrosión para materiales de revestimiento basados en resinas alquídicas, ésteres de resinas epoxi, aceites, resinas fenólicas, alquida/clorocaucho y resinas alquídicas VT.

La firma Grace comercializa dióxido de silicio amorfo modificado con calcio bajo la marca Shieldex® AC-3 como pigmento anticorrosión no tóxico para imprimaciones *coil coating* (revestimiento de bobinas) e imprimaciones base de 1 o 2 componentes.

5 La firma Heubach comercializa además una sal de zinc de un nitrocompuesto orgánico (contenido en zinc: 44% en peso) bajo la marca Heucorin®RZ como inhibidor de corrosión para revestimientos.

10 Sin embargo, se ha comprobado que ninguno de estos pigmentos anticorrosión y ninguno de los inhibidores tiene un efecto anticorrosión suficiente como para satisfacer los estrictos requisitos impuestos a los materiales de imprimación para el lacado de reparación de automóviles. Además, los materiales de imprimación en cuestión o las imprimaciones y revestimientos intermedios producidos con éstos dejan mucho que desear en cuanto a su adherencia al sustrato y a su adherencia intercapa y en cuanto a su efecto protector contra los golpes de piedras.

El documento WO 2006/015756 A1 da a conocer un procedimiento para revestir superficies metálicas con una composición anticorrosión que contiene un polímero conductor. La utilización de dicho polímero permite, en caso de deterioro del revestimiento, producir un efecto de restablecimiento (efecto de reparación).

15 En el documento de patente US 6.464.899 B1 se describen productos de revestimiento para inhibir la corrosión en sustratos metálicos. Los productos de revestimiento dados a conocer en dicho documento son económicos, fácilmente manipulables y se pueden eliminar con ayuda de métodos convencionales. Se mencionan numerosos inhibidores de corrosión posibles, entre los que también se encuentra el cromato de dicitlohexilamina.

20 El documento WO 03/011984 A2 da a conocer una composición de revestimiento soldable y endurecible con adherencia inter-capas mejorada. Ésta puede incluir uno o más compuestos inhibidores de corrosión, por ejemplo pigmentos anticorrosión. Normalmente, la composición de revestimiento está libre de compuestos que contienen cromo; es decir, la proporción porcentual en peso de compuestos con contenido en cromo (expresados como CrO_3) es típicamente aproximadamente el 0,00001 con respecto al peso total de la proporción de sólidos de la composición de revestimiento.

25 El documento WO 02/24344 A2 se refiere a un procedimiento para revestir una banda metálica para la industria de la fabricación de vehículos, la industria aeronáutica y la industria aeroespacial. En este procedimiento, la banda o las secciones de banda producidas a partir de ésta en el proceso posterior, primero se revisten con al menos una capa anticorrosión y después con al menos una capa que contiene polímeros similares a la laca, revistiéndose la banda después de recortarla con al menos una capa anticorrosión o dividiéndose la banda en secciones de banda después de revestirla con al menos una capa de un revestimiento similar a la laca. A continuación, las secciones de banda revestidas se conforman, se unen y/o se revisten con al menos una capa (adicional) similar a la laca y/o una capa de laca, produciéndose el revestimiento similar a la laca revistiendo la superficie con una dispersión acuosa que contiene al menos un inhibidor de corrosión entre otros componentes. Dependiendo del paso de procedimiento correspondiente se pueden utilizar dispersiones en gran medida o totalmente libres de metales pesados como cromo, cobre y níquel.

35 La DE 198 26 379 A1 da a conocer pigmentos blancos para la protección anticorrosión que consisten en cuerpos básicos de TiO_2 revestidos superficialmente. Para mejorar el efecto inhibidor de corrosión, sobre dichos cuerpos básicos se precipita $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ o $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ y también mezclas correspondientes de estos dos fosfatos y una o más sustancias seleccionadas entre óxidos, hidróxidos, fosfatos, hidrogenofosfatos, dihidrogenofosfatos y polifosfatos de aluminio.

40 En los documentos DE 199 07 287 A1 y US 6.596.061 B1 se dan a conocer pigmentos anticorrosión inorgánicos que consisten en cuerpos sólidos revestidos superficialmente con un tamaño de grano de 0,1 a 75 μm . Para mejorar la resistencia de las capas de pintura y los revestimientos que contienen estos pigmentos, sobre los sólidos se precipita $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ o $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ y también mezclas correspondientes de estos dos fosfatos y una o más sustancias seleccionadas entre óxidos, hidróxidos, fosfatos, hidrogenofosfatos, dihidrogenofosfatos y polifosfatos de aluminio.

45 El documento EP 0 296 540 A2 da a conocer composiciones de revestimiento libres de cromo para aluminio y aleaciones de aluminio que contienen un aglutinante basado en polivinilbutanal y una resina fenólica y, como pigmento anticorrosión, una mezcla homogénea y/o un cristalizado mixto de hidrogenofosfato de calcio e hidrogenofosfato de magnesio, en caso dado junto con óxido de zinc.

Objeto de la invención

50 La presente invención tiene por objeto proporcionar una nueva mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc que se pueda preparar de modo sencillo a partir de pigmentos anticorrosión conocidos en sí y fácilmente obtenibles y que, en lo que respecta a su efecto anticorrosión, pueda sustituir a los pigmentos anticorrosión basados en cromo y/o zinc cumpliendo todos los requisitos.

La nueva mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc debe poder incorporarse fácilmente en materiales endurecibles, preferentemente en materiales de imprimación, en particular imprimaciones, materiales de carga de imprimación, materiales de carga y tapaporos.

55 Los nuevos materiales endurecibles, preferentemente los nuevos materiales de imprimación, en particular las nuevas imprimaciones, materiales de carga de imprimación, materiales de carga y tapaporos, han de proporcionar nuevos

5 materiales endurecidos anticorrosión libres de cromo y de bajo contenido en zinc, en particular imprimaciones y revestimientos intermedios, que presenten un efecto anticorrosión al menos comparable, si no superior, al correspondiente de los materiales endurecidos convencionales que contienen cromo y/o zinc. Las nuevas imprimaciones y revestimientos intermedios anticorrosión libres de cromo y de bajo contenido en zinc han de presentar una buena adherencia con respecto a los más diversos sustratos, incluyendo lacados antiguos, y una alta adherencia inter- capa, excelentes propiedades mecánicas y un efecto protector contra los golpes de piedras especialmente alto, y además han de igualar perfectamente las irregularidades gruesas en los sustratos.

Solución según la invención

10 En consecuencia, se ha descubierto la nueva mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc (A) formada a partir de

- (a1) un 30 a un 60% en peso de al menos un pigmento de hidrogenofosfato de calcio,
- (a2) un 15 a un 45% en peso de al menos un dióxido de silicio amorfo modificado con calcio,
- (a3) un 5 a un 25% en peso de al menos un pigmento de borosilicato de calcio y
- (a4) un 1 a un 15% en peso de al menos una sal de zinc de un nitrocompuesto orgánico,

15 con la condición de que el contenido en zinc de (A) no supere el 10% en peso, que en adelante se designará como "mezcla de pigmentos según la invención (A)".

20 Además, se ha descubierto el nuevo procedimiento para preparar una mezcla de pigmentos según la invención (A), donde los componentes se mezclan entre sí, con lo que resulta una mezcla de pigmentos según la invención (A) independiente, o sus componentes (a1), (a2), (a3) y (a4) se mezclan con otras sustancias, con lo que resulta una mezcla de pigmentos según la invención (A) *in situ*.

En adelante, el nuevo procedimiento para preparar una mezcla de pigmentos según la invención (A) se designará "procedimiento según la invención".

25 También se ha descubierto la nueva utilización de la mezcla de pigmentos según la invención (A) y de la mezcla de pigmentos según la invención (A) preparada mediante el procedimiento según la invención para la producción de materiales endurecibles, que en adelante se designará "utilización según la invención".

Otros objetos de la invención se desprenden de la descripción.

Ventajas de la invención

30 En vista del estado actual de la técnica ha sido sorprendente y no previsible por los especialistas que el objeto en que se basa la invención se pueda resolver con ayuda de la mezcla de pigmentos según la invención (A), del procedimiento según la invención y de la utilización según la invención.

En particular ha sido sorprendente que la mezcla de pigmentos según la invención (A) se pueda preparar de modo sencillo, en particular de acuerdo con el procedimiento según la invención, a partir de pigmentos anticorrosión conocidos en sí y fácilmente obtenibles y que, en lo que respecta a su efecto anticorrosión, puede sustituir a los pigmentos anticorrosión basados en cromo y/o zinc cumpliendo todos los requisitos.

35 La mezcla de pigmentos según la invención (A) se puede incorporar fácilmente en materiales endurecibles, preferentemente en materiales de imprimación, en particular imprimaciones, materiales de carga de imprimación, materiales de carga y tapaporos.

40 Los materiales endurecibles según la invención resultantes, preferentemente los materiales de imprimación según la invención, en particular las imprimaciones, materiales de carga de imprimación, materiales de carga y tapaporos según la invención, se pueden manipular y aplicar fácilmente.

Los materiales endurecibles según la invención se pueden endurecer por los mecanismos más diversos y, en consecuencia, se pueden utilizar en un campo extraordinariamente amplio. En particular presentan ventajas especiales si se utilizan en el lacado de reparación, sobre todo el lacado de reparación de automóviles.

45 Los materiales endurecibles según la invención proporcionan nuevos materiales endurecidos anticorrosión libres de cromo y de bajo contenido en zinc, en particular nuevas imprimaciones y revestimientos intermedios, que presentan un efecto anticorrosión al menos comparable, si no superior, al correspondiente de los materiales endurecidos convencionales que contienen cromo y/o zinc. Las nuevas imprimaciones y revestimientos intermedios según la invención presentan una buena adherencia con respecto a los más diversos sustratos, incluyendo lacados antiguos, y una alta adherencia entre capas, excelentes propiedades mecánicas y un efecto protector contra los golpes de piedras especialmente alto, y además pueden igualar perfectamente las irregularidades gruesas de los sustratos.

50

Pero sobre todo ha sido sorprendente que una cantidad relativamente pequeña de la mezcla de pigmentos según la invención (A) ya desarrolle sus efectos ventajosos en los materiales endurecidos según la invención.

Descripción detallada de la invención

5 La mezcla de pigmentos según la invención (A) está libre de cromo, es decir, a lo sumo contiene trazas de cromo, por ejemplo incorporadas debido a un eventual contenido natural de trazas de cromo en los componentes. Preferentemente, el contenido de cromo es inferior a los límites de detección de los métodos químicos y físicos usuales y conocidos para la determinación cualitativa y cuantitativa de cromo.

La mezcla de pigmentos según la invención (A) presenta un bajo contenido en zinc, es decir, su contenido de zinc no supera el 10% en peso, preferentemente el 7% en peso y en particular el 5% en peso.

10 La mezcla de pigmentos según la invención (A) consiste en

(a1) un 30 a un 60% en peso, preferentemente un 35 a un 55% en peso y en particular un 40 a un 50% en peso de al menos un pigmento de hidrogenofosfato de calcio, en particular un pigmento de hidrogenofosfato de calcio,

15 (a2) un 15 a un 45% en peso, preferentemente un 20 a un 40% en peso y en particular un 25 a un 35% en peso de al menos un dióxido de silicio amorfo modificado con calcio, en particular un dióxido de silicio amorfo modificado con calcio,

(a3) un 5 a un 25% en peso, preferentemente un 7 a un 22% en peso y en particular un 10 a un 20% en peso, de al menos un pigmento de borosilicato de calcio, en particular un pigmento de borosilicato de calcio, y

20 (a4) un 1 a un 15% en peso, preferentemente un 2 a un 12% en peso y en particular un 3 a un 10% en peso de al menos una sal de zinc de un nitrocompuesto orgánico, en particular una sal de zinc de un nitrocompuesto orgánico.

Preferentemente, el pigmento de hidrogenofosfato de calcio (a1) tiene un contenido en calcio, en forma de óxido de calcio, de un 38 a un 43% en peso, preferentemente de un 38,5 a un 42,5% en peso, y un contenido en fósforo, en forma de pentóxido de difósforo, de un 43 a un 48% en peso, preferentemente de un 43,5 a un 47,5% en peso. El tamaño de partícula medio, determinado con un Coulter Multisizer II, oscila preferentemente entre 1 y 10 μm , preferiblemente entre 1,5 y 5 μm y en particular entre 2,5 y 4 μm . El residuo de tamizado según DIN 53195 (> 32 μm) preferentemente es inferior al 0,01% en peso.

Los pigmentos de hidrogenofosfato de calcio (a1) son productos usuales y conocidos, comercializados por ejemplo por la firma Heubach bajo la marca Heucophos®CHP.

30 Preferentemente, el dióxido de silicio amorfo modificado con calcio (a2) tiene un contenido en calcio del 4 al 8% en peso, preferiblemente del 4,5 al 7,5% en peso y en particular del 5 al 7% en peso. El tamaño de partícula medio (determinado con un Coulter Counter, abertura de boquilla 50 μm), oscila preferentemente entre 1 y 10 μm , preferiblemente entre 1,5 y 5 μm y en particular entre 2 y 4 μm . El residuo de tamizado en húmedo (> 25 μm) es preferentemente inferior al 0,01% en peso.

35 Los dióxidos de silicio amorfos modificados con calcio (a2) son productos usuales y conocidos, comercializados por ejemplo por la firma Grace bajo la marca Shieldex®AC-3.

Preferentemente, el pigmento de borosilicato de calcio (a3) tiene un contenido en óxido de calcio del 43 al 44% en peso, un contenido de trióxido de diboro del 17 al 18% en peso y un contenido de dióxido de silicio del 38 al 39,5% en peso. Preferiblemente presenta los tamaños de partícula arriba indicados.

40 Los pigmentos de borosilicato de calcio (a3) son productos usuales y conocidos, comercializados por ejemplo por la firma Lawrence Industries bajo la marca Halox®CW-2230.

Preferentemente, la sal de zinc de un nitrocompuesto orgánico (a4) tiene un contenido en zinc del 40 al 50% en peso, preferiblemente del 43 al 45% en peso. Preferiblemente presenta los tamaños de partícula arriba indicados. Preferentemente, el residuo de tamizado (> 45 μm) según ISO 787, parte 18, es inferior al 0,02% en peso.

45 Las sales de zinc de nitrocompuestos orgánicos (a4) también son productos usuales y conocidos, comercializados por ejemplo por la firma Heubach bajo la marca Heucorin®RZ.

La mezcla de pigmentos según la invención (A) se puede preparar de cualquier forma deseada. Preferentemente se prepara de acuerdo con el procedimiento según la invención.

50 En el procedimiento según la invención, los componentes (a1), (a2), (a3) y (a4) se mezclan entre sí preferentemente en forma sólida en polvo, pudiendo utilizarse las mezcladoras de polvos usuales y conocidas. En esta forma de realización del procedimiento según la invención se obtienen mezclas de pigmentos según la invención (A) en forma de productos

independientes, que se pueden almacenar y transportar sin ninguna medida de precaución especial hasta su uso previsto, lo que constituye otra ventaja especial de las mezclas de pigmentos según la invención (A).

No obstante, en el procedimiento según la invención, los componentes (a1), (a2), (a3) y (a4) arriba descritos se mezclan preferentemente en forma de polvo con otras sustancias, preferiblemente componentes de materiales endurecibles según la invención, y después se homogeneizan las mezclas resultantes. Esto se puede llevar a cabo con ayuda de los procedimientos y dispositivos de mezcla usuales y conocidos, como recipientes de agitación, molinos agitadores, extrusoras, amasadoras, Ultraturrax, aparatos de disolución en línea, mezcladoras estáticas, micromezcladoras, aparatos de dispersión de corona dentada, boquillas de descarga de presión y/o microfluidizadores. En esta forma de realización, las mezclas de pigmentos según la invención (A) se obtienen *in situ*, preferentemente como pastas de pigmento o preparaciones de pigmento según la invención (véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Pigmentpräparationen") o como materiales endurecibles según la invención.

Otra ventaja especial de las mezclas de pigmentos según la invención (A) consiste en que si están en forma de pastas de pigmentos según la invención también se pueden procesar de modo especialmente sencillo y perfectamente reproducible para obtener los materiales endurecibles según la invención.

Las mezclas de pigmentos según la invención (A) se pueden utilizar en un campo extraordinariamente amplio. Preferentemente se utilizan en el marco de la utilización según la invención para la producción de materiales endurecibles.

Una ventaja muy especial de las mezclas de pigmentos según la invención (A) consiste en que desarrollan sus efectos ventajosos en cantidades relativamente pequeñas. El contenido de las mezclas de pigmentos según la invención (A) en los materiales endurecibles según la invención oscila preferentemente entre el 1 y el 50% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 40% en peso y en particular entre el 1 y el 25% en peso.

Preferentemente, el contenido en zinc de los materiales endurecibles según la invención, en cada caso con respecto al material según la invención, oscila entre el 0,02 y el 3% en peso, preferiblemente entre el 0,003 y el 2% en peso y en particular entre el 0,004 y el 1,5% en peso.

Los materiales endurecibles según la invención pueden ser endurecibles físicamente, térmicamente y/o con radiación actínica.

En el marco de la presente invención, el concepto "endurecimiento físico" se refiere al endurecimiento de los materiales endurecibles según la invención mediante formación de película por emisión de disolvente desde los materiales endurecibles según la invención, teniendo lugar la reticulación dentro de los materiales endurecibles según la invención por la formación de enlaces de las moléculas poliméricas de los ligantes (con respecto a este concepto, véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Bindemittel", páginas 73 y 74). O la formación de película tiene lugar por la coalescencia de las partículas del ligante (véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Härtung", páginas 274 y 275). De este modo se obtienen materiales endurecidos según la invención termoplásticos.

En el marco de la presente invención, el concepto "endurecimiento térmico" se refiere al endurecimiento iniciado por calor del material endurecible según la invención, donde normalmente se utiliza un aglutinante y un reticulante presente por separado. Normalmente, en el mundo técnico esto se denomina reticulación externa. Si los reticulantes ya están incorporados en los aglutinantes, se habla también de autorreticulación (véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Härtung", páginas 274 a 276, en particular página 275, parte inferior). De este modo se obtienen materiales endurecidos según la invención duroplásticos.

En el marco de la presente invención, por el concepto "radiación actínica" se entiende radiación electromagnética, como infrarrojo cercano (NIR), luz visible, radiación UV, radiación X o radiación gamma, en particular radiación UV, y radiación corpuscular, como radiación de electrones, radiación beta, radiación alfa, radiación de neutrones o radiación de protones, en particular radiación de electrones. Por consiguiente, los materiales endurecibles según la invención correspondientes contienen componentes que se pueden activar con radiación actínica, por lo que polimerizan de forma radical o iónica, especialmente radical. De este modo se produce una reticulación tridimensional de los materiales endurecibles según la invención, con lo que se obtienen materiales endurecidos según la invención duroplásticos.

Los materiales endurecibles según la invención se pueden endurecer mediante un mecanismo de endurecimiento o mediante dos o los tres mecanismos de endurecimiento. Principalmente son endurecibles térmicamente.

Los materiales endurecibles según la invención se pueden presentar en las formas tridimensionales y los estados físicos más diversos.

Por ejemplo, pueden ser sólidos, líquidos o fluidos a temperatura ambiente. Pero también pueden ser sólidos a temperatura ambiente y fluidos a temperaturas más altas, mostrando preferentemente un comportamiento termoplástico. En particular pueden consistir en materiales convencionales que contienen disolventes orgánicos, materiales acuosos, materiales líquidos esencial o totalmente libres de disolventes y agua (sistemas 100%), polvos sólidos esencial o

totalmente libres de disolventes y agua, o suspensiones de polvo esencial o totalmente libres de disolventes (suspensiones espesas de polvo). Además pueden ser sistemas de un componente, en los que los aglutinantes y los reticulantes están juntos, o sistemas de dos o más componentes, en los que los aglutinantes y los reticulantes están separados hasta poco antes de la aplicación.

- 5 La producción de los materiales endurecibles según la invención no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que se lleva a cabo mezclando y homogeneizando sus componentes con ayuda de los procedimientos y dispositivos de mezcla usuales y conocidos, como recipientes de agitación, molinos agitadores, extrusoras, amasadoras, Ultraturrax, aparatos de disolución en línea, mezcladoras estáticas, micromezcladoras, aparatos de dispersión de corona dentada, boquillas de descarga de presión y/o microfluidizadores, en caso dado con exclusión de radiación actínica. La selección del método óptimo para cada caso concreto se rige principalmente por el estado físico (líquido o sólido) y la forma tridimensional (polvo, granulado o lámina) que deba presentar el material endurecible según la invención.

Los materiales endurecibles según la invención pueden servir para los fines más diversos. Preferentemente se utilizan para la producción de los materiales endurecidos según la invención.

- 15 Preferentemente, los materiales endurecibles según la invención son materiales de imprimación, preferiblemente imprimaciones, materiales de carga de imprimación, materiales de carga y tapaporos. Éstos se utilizan preferentemente en el lacado de reparación, en particular en el lacado de reparación de automóviles. Por consiguiente, los materiales endurecidos según la invención especialmente ventajosos consisten en lacados de carga o lacados de carga de imprimación.
- 20 Preferentemente, los materiales de imprimación según la invención son sistemas líquidos de uno o de dos componentes que contienen disolventes orgánicos. Como es sabido, éstos incluyen al menos un componente I, que contiene grupos funcionales reactivos, y al menos un componente II, que contiene grupos funcionales reactivos complementarios, pudiendo reaccionar entre sí los dos tipos de grupos funcionales reactivos complementarios tan rápidamente que los componentes I y II en cuestión se han de almacenar separados entre sí hasta su uso previsto, es decir, hasta la producción de los materiales endurecibles según la invención. Estos grupos funcionales reactivos complementarios son usuales y conocidos, por lo que los especialistas los pueden seleccionar muy fácilmente basándose en sus conocimientos generales.
- 25

- Preferentemente, los materiales endurecibles según la invención son sistemas líquidos de dos componentes que contienen disolventes orgánicos, que de forma especialmente preferente incluyen un componente I libre de grupos isocianato y contiene grupos funcionales reactivos con isocianato, lo que se conoce en el mundo técnico también como "mezcla madre", y un componente II que contiene al menos un poliisocianato, denominado en el mundo técnico también como "endurecedor". Los componentes I y II se almacenan separados entre sí hasta su uso previsto.
- 30

Grupos funcionales reactivos frente a isocianato adecuados son, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos tiol y grupos amino primarios y secundarios, en particular grupos hidroxilo.

- 35 Los sistemas de dos componentes según la invención pueden contener adicionalmente al menos otro componente III, por ejemplo un, así llamado, diluyente, que normalmente consiste en una mezcla de los disolventes orgánicos inertes descritos más abajo.

Preferentemente, la mezcla de pigmentos según la invención (A) se encuentra en la mezcla madre I, que en adelante se denomina "mezcla madre I según la invención".

- 40 Las mezclas madre I según la invención contienen al menos un disolvente orgánico. El manual Paints Coatings and Solvents, Dieter Stoye y Werner Freitag (editores), Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998, "14. Solvents", páginas 277 a 373, da a conocer ejemplos de disolventes adecuados. La propiedad "inerte" significa que el disolvente orgánico en cuestión no participa en las reacciones que se desarrollan durante el endurecimiento térmico, sino que se volatiliza en gran medida o totalmente de los materiales endurecidos según la invención en su formación.

- 45 Tal como se ha mencionado más arriba, los disolventes orgánicos inertes se pueden utilizar para producir el diluyente III.

Además de los disolventes orgánicos inertes, las mezclas madre I según la invención pueden contener al menos un disolvente reactivo o un diluyente reactivo que participa en las reacciones que se desarrollan durante el endurecimiento térmico y se incorpora en la red tridimensional de los materiales endurecidos según la invención en formación (véase, por ejemplo, la solicitud de patente alemana DE 100 12 580 A1, página 9, líneas 54 y 55).

50

- El contenido en disolventes orgánicos de las mezclas madre I según la invención puede variar dentro de amplios márgenes y se rige principalmente por la viscosidad que deban presentar las mezclas madre I según la invención y los materiales de imprimación según la invención producidos a partir de ellas. Preferentemente, el contenido oscila entre el 5 y el 60% en peso, preferiblemente entre el 10 y el 55% en peso y en particular entre el 10 y el 50% en peso, en cada caso con respecto a la mezcla madre I según la invención.
- 55

Las mezclas madre I según la invención contienen al menos un aglutinante polimérico y/u oligomérico. Preferentemente contienen al menos dos y en particular tres aglutinantes poliméricos y/u oligoméricos.

En el marco de la presente invención, por el concepto "oligómero" se entiende un compuesto formado por 2 a 12 unidades estructurales monoméricas que pueden ser iguales o diferentes entre sí. Por el concepto "polímero" se entiende un compuesto formado por más de 8 y en particular más de 12 unidades estructurales monoméricas que pueden ser iguales o diferentes entre sí. El que un compuesto concreto formado por 8 a 12 unidades estructurales monoméricas sea considerado por los especialistas como oligómero o como polímero depende principalmente del peso molecular del compuesto en cuestión.

10 Como aglutinantes entran en consideración todos los aglutinantes usuales y conocidos, por ejemplo los dados a conocer en Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, "Bindemittel". Preferentemente se utilizan resinas epoxi (véase por ejemplo la solicitud de patente alemana DE 100 48 268 A1, página 5, párrafos [0057] y [0058]), (co)polímeros de (met)acrilato (véase por ejemplo la solicitud de patente alemana DE 100 12 580 A1, desde la página 5, línea 33, hasta la página 7, línea 34) y/o nitrocelulosa o nitrato de celulosa (véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Cellulosenitrat").

15 El contenido en aglutinantes de las mezclas madre I según la invención puede variar dentro de amplios márgenes y se rige por las necesidades de cada caso. Preferentemente, dicho contenido oscila entre el 10 y el 60% en peso, preferiblemente entre el 15 y el 50% en peso y en particular entre el 20 y el 40% en peso, en cada caso con respecto al material de imprimación.

20 Preferentemente, las mezclas madre I según la invención contienen además al menos un material de carga, tal como los dados a conocer por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE 100 48 268 A1, página 4, párrafos [0040] y [0041], o la solicitud de patente alemana DE 100 12 580 A1, página 9, líneas 39 a 42.

Preferentemente, las mezclas madre I según la invención contienen además al menos un pigmento diferente a los componentes de la mezcla de pigmentos según la invención (A), tal como los dados a conocer por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE 100 48 268 A1, página 4, párrafos [0042] y [0043].

25 Además, las mezclas madre I según la invención pueden contener al menos un aditivo usual y conocido, tal como los dados a conocer por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE 100 48 268 A1, página 4, párrafos [0044] y [0045], o en la solicitud de patente alemana DE 100 12 580 A1, desde la página 9, línea 62, hasta la página 10, línea 20, en cantidades eficaces.

30 Los endurecedores II de los sistemas de dos componentes según la invención contienen o consisten en al menos un poliisocianato. Si los endurecedores II consisten en al menos un poliisocianato, éste preferentemente es líquido a las temperaturas empleadas para la producción y la utilización de los endurecedores II, en particular a temperatura ambiente. Preferiblemente, los endurecedores II consisten en al menos un poliisocianato y al menos uno de los disolventes orgánicos inertes arriba descritos. El contenido de poliisocianatos en el endurecedor II puede variar dentro de amplios márgenes. Se rige principalmente por la viscosidad que deban presentar los endurecedores II durante su utilización. Preferentemente, la viscosidad es tan baja que los endurecedores II se pueden mezclar homogéneamente con las mezclas madre I según la invención sin un gran gasto en aparatos, tiempo y energía, en particular se pueden mezclar a mano en caso de cantidades pequeñas. El contenido de poliisocianatos en el endurecedor II oscila preferentemente entre el 30 y el 95% en peso, de forma especialmente preferente entre el 40 y el 90% en peso y en particular entre el 50 y el 90% en peso, en cada caso con respecto al endurecedor II.

40 En la solicitud de patente alemana DE 100 48 670 A1, desde la página 5, párrafo [0059], hasta la página 6, párrafo [0062], se describen detalladamente ejemplos de poliisocianatos adecuados. De forma especialmente preferente se utilizan poliisocianatos de baja viscosidad que contienen grupos uret-diona y/o grupos iminooxiadiazindiona.

45 En la producción de los materiales de imprimación según la invención preferentes, la relación en peso entre la mezcla madre I según la invención y el endurecedor II puede variar dentro de amplios márgenes. Preferentemente, la relación en peso se ajusta de tal modo que la relación equivalente entre los grupos funcionales reactivos frente a isocianato y los grupos isocianato oscila entre 1,5:1 y 1:1,5, preferiblemente entre 1,3:1 y 1:1,3 y en particular entre 1,2:1 y 1:1,2.

50 La producción de los materiales de imprimación según la invención preferentes a partir de los sistemas de dos componentes según la invención arriba descritos no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que se lleva a cabo mezclando una mezcla madre I según la invención con al menos un endurecedor II y en caso dado al menos otro componente III, en particular un diluyente III, y homogeneizando la mezcla resultante. El orden en el que se combinan los componentes I y II y en caso dado III no es crítico, sino que se puede adaptar a las necesidades de cada caso concreto. Para la producción se pueden utilizar los procedimientos y dispositivos arriba descritos.

55 Sorprendentemente, aunque presentan una reactividad especialmente alta que conduce a un endurecimiento rápido, los materiales de imprimación según la invención preferentes tienen un tiempo de empleo útil o tiempo de procesamiento particularmente largo adecuado para la aplicación práctica, lo que hace que su utilización sea especialmente atractiva no solo desde el punto de vista técnico, sino también desde el punto de vista económico y de organización.

La aplicación de los materiales de imprimación según la invención preferentes no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que puede tener lugar mediante cualquiera de los métodos de aplicación usuales, por ejemplo pulverización, aplicación a rasqueta, a brocha, por vertido, inmersión, gota a gota o aplicación a rodillo. Preferentemente se utilizan métodos de aplicación por pulverización, por ejemplo pulverización por aire a presión, pulverización sin aire, de alta rotación, aplicación por pulverización electrostática (ESTA), en caso dado junto con pulverización en caliente, por ejemplo pulverización con aire caliente.

Como sustratos entran en consideración metales, plásticos, madera, cerámica, piedra, material textil, materiales compuestos de fibras, cuero, vidrio, fibras de vidrio, lana de vidrio y lana mineral, materiales de construcción aglutinados con minerales y resina, como placas de yeso y cemento o tejas, y también elementos compuestos de estos materiales. En la utilización según la invención para el lacado de reparación, en particular el lacado de reparación de automóviles, los sustratos incluyen un lacado antiguo (véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Altlackierung").

En principio, los materiales de imprimación según la invención preferentes también son adecuados para aplicaciones distintas del lacado de reparación, en particular el lacado de reparación de automóviles. En este contexto entran en consideración en particular para el lacado de muebles, ventanas, puertas, interiores y exteriores de edificios y para el lacado industrial, incluyendo *coil coating* (revestimiento de bobinas), *container coating* (revestimiento de contenedores) y la impregnación o el revestimiento de componentes electrotécnicos. En el marco de los lacados industriales son adecuados para el lacado todos los elementos de uso privado o industrial, como radiadores, electrodomésticos, piezas pequeñas de metal como tornillos y tuercas, tapacubos, llantas, embalajes o componentes electrotécnicos como bobinas de motor o bobinas de transformador.

Si los materiales de imprimación según la invención preferentes se utilizan para el lacado de reparación de automóviles, los sustratos están revestidos con un lacado antiguo o lacado original.

Los materiales de imprimación según la invención preferentes aplicados muestran un comportamiento de secado y endurecimiento totalmente ventajoso. Por ejemplo, se pueden secar de forma especialmente cuidadosa a temperatura ambiente durante un tiempo de 15 minutos a 2 días. Pero también se pueden secar ventajosamente a 60°C durante un tiempo de 10 minutos a 4 horas, en particular de 30 minutos a 4 horas.

Preferentemente, en el lacado de reparación de automóviles, los materiales de imprimación según la invención preferentes aplicados, en particular los materiales de carga o materiales de carga de imprimación según la invención, se revisten húmedo-sobre-húmedo, preferiblemente después de una breve ventilación durante 1 a 15 minutos, con una laca cubriente pigmentada de dos componentes usual y conocida, tras lo cual la capa de material de carga o la capa de material de carga de imprimación según la invención y la capa de laca cubriente se secan conjuntamente a temperatura ambiente o a temperaturas hasta 90°C, por ejemplo en un horno de ventilación forzada o, en caso de superficies pequeñas, con ayuda de un secador de pelo o un radiador infrarrojo. No obstante, la capa de material de carga o la capa de material de carga de imprimación según la invención también se puede sobrelacar (en caso dado húmedo-sobre-húmedo) con una laca base usual y conocida y una laca transparente usual y conocida. A continuación se pueden endurecer las capas todavía no endurecidas.

En general, los materiales de imprimación según la invención se aplican con el espesor de capa húmeda necesario para que, después de su endurecimiento, resulten lacados de carga o lacados de carga de imprimación según la invención con los espesores de capa necesarios y ventajosos para su función. Preferentemente, los espesores de capa oscilan entre 20 y 200, preferiblemente entre 25 y 180, de forma especialmente preferente entre 30 y 150 y en particular entre 35 y 120 µm.

Además de las ventajas de los materiales endurecidos según la invención anteriormente descritas, los lacados de carga y los lacados de carga de imprimación según la invención presentan una capacidad especialmente buena para su pulido y sobrelacado.

45 Ejemplos y ensayos comparativos

Ejemplo 1: Producción del material de carga de imprimación anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc 1

El material de carga de imprimación se preparó mezclando los siguientes componentes y homogeneizando la mezcla resultante:

- 50 - un 14% en peso de una solución al 60 por ciento de una resina epoxi (Epikote® 1001 de la firma Resolution o Hexion) en xileno/acetato de butilo;
- un 12% en peso de una solución de un poliacrilato que contiene grupos hidroxilo (Macrynal® SM515 3. de la firma Cytec);
- un 10% en peso de pigmento de hidrogenofosfato de calcio (a1) (Heucophos® CHP de la firma Heubach);

- un 6,4% en peso de dióxido de silicio amorfo modificado con calcio (a2) (Shieldex® AC-3 de la firma Grace);
- un 3,5% en peso de un pigmento de borosilicato de calcio (a3) (Halox® CW2230 de la firma Lawrence Industries);
- un 1,5% en peso de una sal de zinc de un nitrocompuesto orgánico (a4) (Heucorin® RZ de la firma Heubach);
- un 2% en peso de dióxido de silicio pirógeno amorfo (Aerosil® R972 de la firma Degussa);
- 5 - un 11% en peso de pigmento de dióxido de titanio (TI-PURE® R960 de la firma Du Pont);
- un 1% en peso de pigmentos de matizado comerciales;
- un 10% en peso de sulfato de bario (Blanc fixe® de la firma Sachleben);
- un 10% en peso de talco (Luzenac® 10M0 de la firma Talc de Luzenac);
- 10 - un 4% en peso de lana de nitrocelulosa (NC Wolle LSG de la firma wolff cellulose, al 30 por ciento en acetato de butilo);
- un 1% en peso de una mezcla de aditivos (diluyente, catalizador y agente adhesivo); y
- un 13,6% en peso de una mezcla de disolventes basada en xileno/acetato de butilo.

La mezcla madre I resultante estaba libre de cromo y presentaba un contenido en zinc de un 0,66% en peso. Además era estable al almacenamiento y fácil de procesar.

- 15 Cuarenta partes en volumen de la mezcla madre I se mezclaron con 10 partes en volumen de un diluyente III basado en xileno y acetato de butilo y 10 partes en volumen de una solución de poliisocianato II al 50 por ciento (poliisocianato conteniendo grupos iminooxadiazindiona, Desmodur® XP2410 de la firma Bayer Aktiengesellschaft, en xileno/acetato de butilo). A continuación se homogeneizó la mezcla resultante.

- 20 El material de imprimación presentaba un tiempo de procesamiento para la aplicación práctica de varias horas y se podía aplicar perfectamente. Estaba libre de cromo y presentaba un contenido en zinc muy inferior al 0,66% en peso.

Ensayo comparativo V1: Producción del material de carga de imprimación anticorrosión con contenido en cromo y alto contenido en zinc V1

- 25 Se repitió el ejemplo 1, pero en lugar de los componentes (a1), (a2), (a3) y (a4) se utilizó un 16,5% en peso de fosfato de zinc con un contenido en zinc del 55 al 57% en peso y un contenido en cromo del 0,15% en peso (Heucophos® ZPZ de la firma Heubach). El contenido en zinc del material de carga de imprimación era del 9,2% en peso.

Ejemplo 2 y ensayo comparativo V2: Producción del material de carga de imprimación libre de cromo y de bajo contenido en zinc 2 y del material de carga de imprimación con contenido en cromo y contenido en zinc V2

Ejemplo 2:

- 30 El material de carga de imprimación 1 del ejemplo 1 se aplicó sobre una placa de ensayo de aluminio, hierro y acero galvanizado, se ventiló y secó durante una hora y se sobrelacó con una laca de dos componentes comercial de la serie 22 de BASF Coatings AG. Después, las dos capas se secaron juntas al aire durante 12 horas a temperatura ambiente o en un horno de ventilación forzada durante 30 minutos a 60°C.

Se obtuvieron el lacado de carga de imprimación 2 con un espesor de capa de 80 µm y un lacado cubriente con un espesor de capa de 60 µm.

- 35 **Ensayo comparativo V2:**

Se repitió el ejemplo 2, excepto que en lugar del material de carga de imprimación 1 del ejemplo 1 se utilizó el material de carga de imprimación V1 del ensayo comparativo V1, y que los espesores de capa en húmedo se ajustaron de tal modo que el lacado de carga de imprimación V2 presentaba un espesor de capa de 95 µm y los lacados cubrientes presentaban un espesor de capa de 50 µm.

- 40 La tabla muestra una comparación de las principales propiedades técnicas de uso de los lacados multicapa del ejemplo 2, que incluyen el lacado de carga de imprimación 2, y del ensayo comparativo V2, que incluye el lacado de carga de imprimación V2. El lacado multicapa V2 del ensayo comparativo V2 sirve como referencia y en la comparación se indica si el lacado multicapa 2 del ejemplo 2 no se desvía o no se desvía de forma significativa (nota 0) de la referencia, o si se desvía en el sentido de una mejora significativa (nota +), en el sentido de una mejora especialmente grande (nota ++) o en el sentido de una degradación significativa (nota -).
- 45

Tabla Comparación de las propiedades técnicas de uso de los lacados multicapa del ejemplo 2 y el ensayo comparativo V2 (= referencia)

Método de ensayo	Ejemplo 2 sustratos:		
	Al	Fe	Zn ^{a)}
<u>Estado de laca cubriente</u>			
Nota:	0	0	0
<u>Prueba de rayado</u>			
(cuchillo pelacables):			
Nota:	0	0	0
<u>Prueba de corte reticular</u>			
Nota:	0	0	0
<u>Prueba de rociado de agua (WS) (según DIN 50907, sec. 3.1):</u>			
1ª evaluación:			
4ª evaluación:			
A/U 1 h después de la carga:	0	0	0
	0	0	0
	0	0	+
<u>Prueba de agua de condensación (atmósfera constante) (DIN50017KK):</u>			
1ª evaluación:			
3ª evaluación:			
A/U 1 h después de la carga:	0	0	0
	0	0	0
A/U 24 h después de carga:	0	0	0
	0	0	0
<u>Prueba en niebla salina (SS) 480 h (DIN 50021SS)</u>			
infiltración visible:			
	nc	+	+
infiltración en rascado:			
	nc	++	0
A/U 1 h después de la carga:	nc	0	0
A/U 24 h después de carga:	nc	0	0

Método de ensayo	Ejemplo 2 sustratos:		
	Al	Fe	Zn ^{a)}
<u>Prueba en niebla salina (ESS) 480 h (DIN 50021SS)</u>			
infiltración visible:	0	nc	nc
infiltración en rascado:	0	nc	nc
A/U 1 h después de la carga:	0	nc	nc
A/U 24 h después de carga:	0	nc	nc
<u>Prueba de atmósfera alternante (KWT): 5 rondas</u>			
(VDA 621415)			
infiltración visible:	-	0	0
infiltración en rascado:	-	0	0
A/U 1 h después de la carga:	0	0	0
A/U 24 h después de carga:	0	0	0
A/U = adherencia y unión			
a) = acero galvanizado			
nc = no comprobado			

Los resultados recopilados en la tabla demuestran el excelente efecto anticorrosión de los lacados de carga de imprimación del ejemplo 2 sobre los sustratos más diversos, manteniéndose prácticamente inalteradas las demás propiedades técnicas de uso esenciales.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc (A) formada a partir de
 - (a1) un 30 a un 60% en peso de al menos un pigmento de hidrogenofosfato de calcio,
 - (a2) un 15 a un 45% en peso de al menos un dióxido de silicio amorfo modificado con calcio,
 - 5 (a3) un 5 a un 25% en peso de al menos un pigmento de borosilicato de calcio y
 - (a4) un 1 a un 15% en peso de al menos una sal de zinc de un nitrocompuesto orgánico,con la condición de que el contenido en zinc de (A) no sobrepase el 10% en peso.
2. Mezcla de pigmentos (A) según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene entre un 35 y un 55% en peso de (a1).
- 10 3. Mezcla de pigmentos (A) según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque contiene entre un 20 y un 40% en peso de (a2).
4. Mezcla de pigmentos (A) según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque contiene entre un 10 y un 20% en peso de (a3).
- 15 5. Mezcla de pigmentos (A) según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque contiene entre un 3 y un 12% en peso de (a4).
6. Mezcla de pigmentos (A) según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque su contenido en zinc no supera el 7% en peso.
- 20 7. Procedimiento para preparar una mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc (A) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque sus componentes se mezclan entre sí, con lo que resulta una mezcla de pigmentos (A) independiente, o sus componentes (a1), (a2), (a3) y (a4) se mezclan con otras sustancias, con lo que resulta una mezcla de pigmentos (A) *in situ*.
8. Utilización de la mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc (A) según una de las reivindicaciones 1 a 6 y de la mezcla de pigmentos anticorrosión libre de cromo y de bajo contenido en zinc (A) preparada según la reivindicación 7 para la producción de materiales endurecibles.
- 25 9. Utilización según la reivindicación 8, caracterizada porque los materiales endurecibles son endurecibles físicamente, térmicamente y/o con radiación actínica.
10. Utilización según la reivindicación 8 o 9, caracterizada porque los materiales endurecibles son materiales de imprimación.
- 30 11. Utilización según la reivindicación 9, caracterizada porque los materiales de imprimación son imprimaciones, materiales de carga de imprimación, materiales de carga y tapaporos.
12. Utilización según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizada porque los materiales endurecibles son sistemas de dos componentes o sistemas de varios componentes.
13. Utilización según la reivindicación 12, caracterizada porque los sistemas de dos componentes o sistemas de varios componentes incluyen
 - 35 (I) al menos un componente que contiene grupos funcionales reactivos frente a isocianato, y
 - (II) al menos un componente que contiene al menos un poliisocianato.
14. Utilización según una de las reivindicaciones 8 a 13, caracterizada porque los materiales endurecibles sirven para producir materiales endurecidos.
- 40 15. Utilización según una de las reivindicaciones 8 a 14, caracterizada porque los materiales endurecidos son imprimaciones y revestimientos intermedios.
16. Utilización según una de las reivindicaciones 8 a 15, caracterizada porque los materiales endurecibles y endurecidos se utilizan en el lacado de reparación de automóviles.