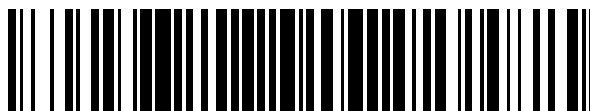


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 125**

51 Int. Cl.:  
**C09D 125/00** (2006.01)  
**C09D 125/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08774114 .6**  
96 Fecha de presentación: **18.06.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2167595**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2010**

54 Título: **Procedimiento para la aplicación de capas anticorrosivas sobre superficies metálicas**

30 Prioridad:  
**20.06.2007 EP 07110652**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.10.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE (100.0%)**  
**67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:  
**VANDERMEULEN, GUIDO;**  
**ROSCHMANN, KONRAD;**  
**AMTHOR, STEPHAN;**  
**SCHROEDER, MARC;**  
**BERGER, ALEXSANDRO y**  
**KLIPPEL, FRANK**

74 Agente/Representante:  
**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 389 125 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).

## DESCRIPCION

Procedimiento para la aplicación de capas anticorrosivas sobre superficies metálicas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la aplicación de capas anticorrosivas atmosféricas sobre superficies metálicas, en el que se emplean copolímeros que presentan como componentes monómeros monómeros que presentan grupos nitrilo, monómeros que presentan grupos ácidos, así como monómeros aromáticos vinílicos. Esta se refiere además a preparados para la aplicación de capas anticorrosivas.

10 Objetos metálicos, componentes, obras o construcciones metálicas constituidas por materiales metálicos habituales se deben proteger de la corrosión generalmente. En este caso adoptan un papel esencial en la protección anticorrosión revestimientos con los que la superficie metálica se protege de la influencia de medios corrosivos. Sistemas de revestimiento apropiados para la protección anticorrosión contienen habitualmente uno o varios agentes aglutinantes, pigmentos anticorrosivos, en caso dado inhibidores de corrosión orgánicos, así como otras substancias complementarias y aditivos.

Para la aplicación de capas anticorrosivas se pueden emplear diversas técnicas.

15 En el caso de construcciones metálicas inmóviles, como por ejemplo edificios, puentes, postes eléctricos, petroleros, oleoductos, centrales térmicas o instalaciones químicas, naturalmente se aplican y pulverizan revestimientos anticorrosivos en el lugar. El secado y endurecimiento de tales capas anticorrosivas se efectúa bajo condiciones atmosféricas, es decir, a temperatura ambiente, así como en presencia de aire y humedad ambiental habitual. Este tipo de protección anticorrosión se denomina también protección anticorrosión atmosférica, frecuentemente según tipo de carga por corrosión protección anticorrosión leve, media o severa.

20 La DE 2365583 y la DE 2346651 describen terpolímeros constituidos por hasta un 80 % en peso de estireno o derivados de estireno, al menos un 15 % en peso de un monómero de nitrilo con insaturación etilénica, y un 5 a un 35 % en peso de un monómero ácido con insaturación etilénica, que puede estar neutralizado en caso dado. Tales terpolímeros se emplean como componente de revestimiento de latas para productos alimenticios. A tal efecto, los revestimientos se secan al horno durante 60 a 90 segundos a una temperatura de 205°C.

25 No se hace referencia a la aplicabilidad de tales copolímeros en protección anticorrosión atmosférica.

30 La US 3707516 describe una composición de revestimiento constituida por un 5-50 % en peso de componentes filmógenos en un disolvente orgánico. Los componentes filmógenos están constituidos por polímeros de injerto con un 10,75 % en peso de un esqueleto polímero, y un 9 - 25 % en peso de cadenas laterales de polímero. El esqueleto polímero está constituido por un copolímero de acrilonitrilo, metacrilato de metilo, estireno, y mezclas de los mismos, así como menos de un 5 % en peso de un ácido carboxílico con insaturación etilénica incorporado por polimerización. Esta composición de revestimiento se puede emplear como imprimación o esmalte para proteger metales contra corrosión salina.

35 La JP 55-066940 describe una composición de revestimiento acuosa que se seca a temperatura ambiente para el revestimiento de superficies metálicas. Los revestimientos muestran una estabilidad química mejorada, estabilidad a la intemperie, brillo y adherencia. En este caso, se incorpora un hidrosol polímero en una resina hidrosoluble. El hidrosol polímero está constituido por partículas de un tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 µm, obtenido mediante polimerización de un ácido carboxílico con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica, un monómero aromático de alquenilo, un (met)acrilato y un 30 % en peso de otro monómero con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica, por ejemplo acrilonitrilo.

40 En el caso de los copolímeros descritos en este documento se trata de dispersiones secundarias. La proporción de estos copolímeros clasificados como "aditivo" respecto a agente aglutinante se sitúa entre 95 : 5 y 55 : 45, y por consiguiente constituye el componente principal de los revestimientos.

45 La WO 91/14722 (Henkel, también EP 311906) describe dispersiones de poliácrlato acuosas o emulsiones de poliácrlato, obtenibles mediante copolimerización de un monómero que porta al menos un grupo carboxilo, que se neutralizó antes de la copolimerización, y al menos otro monómero hidrófobo. La mezcla contiene adicionalmente un emulsionante, y al menos un agente espesante. La composición se emplea como agente de revestimiento para la protección temporal de superficies duras.

Era tarea de la invención poner a disposición un procedimiento mejorado para la aplicación de capas anticorrosivas para la protección anticorrosión atmosférica, así como a agentes anticorrosivos mejorados.

50 Por consiguiente, se encontró un procedimiento para la aplicación de capas anticorrosivas sobre superficies metálicas, en el que se aplica sobre la superficie metálica desnuda, o revestida previamente, un preparado endurecible bajo condiciones atmosféricas en un espesor de al menos 15 µm, conteniendo el preparado al menos

- un 15 a un 70 % en peso de al menos un sistema de agente aglutinante (A) endurecible bajo condiciones atmosféricas,

- un 1 a un 70 % en peso de al menos un componente (B), seleccionado a partir del grupo de cargas finamente divididas, pigmentos o colorantes,

- un 0,1 a un 40 % en peso de un agente anticorrosión polímero (C), así como

5 - un 5 a un 83,9 % en peso de al menos un disolvente (D), tratándose en el caso del sistema anticorrosión polímero de un copolímero (C), que está constituido por los siguientes componentes monómeros:

(C1) un 5 a un 60 % en peso de al menos un monómero con insaturación monoetilénica, que presenta al menos uno, de modo preferente exactamente un grupo nitrilo,

(C2) un 10 a un 70 % en peso de al menos un monómero con insaturación monoetilénica, que comprende al menos un grupo ácido,

10 (C3) un 20 a un 80 % en peso de al menos un hidrocarburo aromático con insaturación monoetilénica, así como

(C4) opcionalmente un 0 a un 25 % en peso de otros monómeros con insaturación etilénicas distintos de (C1) a (C3),

15 refiriéndose la cantidad respectivamente a la cantidad total de unidades estructurales monómeras en el copolímero, y subsiguiente endurecimiento de la capa aplicada bajo condiciones atmosféricas, entendiéndose por condiciones atmosféricas temperaturas de endurecimiento de más de 0 a 40°C en presencia de aire, y una humedad relativa de un 10 a un 80 %.

Esta protección anticorrosiva es eficaz también en cantidades reducidas, y es miscible fácilmente con los demás componentes de la masa de revestimiento.

20 La diferencia de requisitos de revestimientos y masas de revestimiento de protección anticorrosión atmosférica frente a otras condiciones anticorrosivas consiste en que los revestimientos presentan en protección anticorrosión atmosférica presentan un grosor de capa sensiblemente más elevado que en otras aplicaciones, y se secan y endurecen a temperatura ambiente, de modo que secado y endurecimiento comprenden intervalos de tiempo esencialmente más largos. En la mayor parte de los casos y preferentemente, el revestimiento anticorrosión se aplica también bajo condiciones atmosféricas. Durante el intervalo de tiempo total, las capas húmedas no endurecidas son vulnerables, por ejemplo, frente al agua pulverizada o a influencias medioambientales, de modo que en las masas de revestimiento se plantean requisitos claramente diferentes que en otras masas de revestimiento anticorrosivas.

30 En el caso de la invención se trata de un procedimiento para la protección anticorrosión atmosférica, en el que se emplea un sistema de agente aglutinante endurecible bajo condiciones atmosféricas, y se endurece la capa tras la aplicación bajo condiciones atmosféricas.

En otro aspecto, la invención se refiere a formulaciones para la aplicación de capas anticorrosivas, que comprenden los copolímeros citados al inicio.

35 Sorprendentemente se descubrió que los copolímeros según la invención conducen a capas anticorrosivas mejoradas para la protección anticorrosión atmosférica. Los copolímeros conceden a la superficie una buena protección anticorrosión, una buena adherencia, y también pueden mejorar significativamente las propiedades mecánicas de los esmaltes. Mediante incorporación de funcionalidades hidroxilo y/o amino adicionales se puede mejorar la unión de los copolímeros al sistema de agente aglutinante. Adicionalmente, el copolímero tiene un cierto carácter anfífilo, es decir, es apto para estabilizar interfases, como metal-esmalte, esmalte-entorno, interfases hidrófobas-hidrófilas en el esmalte.

En particular se debe explicar lo siguiente respecto a la invención.

Copolímero (C)

45 El copolímero (C) está constituido por los monómeros (C1), (C2), (C3), así como opcionalmente (C4), pudiéndose emplear naturalmente varios monómeros diferentes (C1), (C2), (C3), o bien opcionalmente (C4), en cada caso. Además de (C1), (C2), (C3), y en caso dado (C4), no están presentes más monómeros adicionales.

Monómeros (C1)

En el caso de los monómeros (C1) se trata de al menos un monómero con insaturación monoetilénica, que presenta al menos uno, de modo preferente exactamente un grupo nitrilo.

50 Aparte del grupo nitrilo y del grupo con insaturación monoetilénica, estos monómeros (C1) no portan preferentemente otros grupos funcionales.

El número de grupos nitrilo asciende a 1 hasta 1, de modo preferente exactamente 1.

Son ejemplos de monómeros (C1) acrilonitrilo, metacrilonitrilo, fumarodinitrilo y maleidinitrilo, preferentemente acrilonitrilo o metacrilonitrilo.

En el caso del monómero (C1) se trata de acrilonitrilo de modo muy especialmente preferente.

- 5 La cantidad total de monómeros (C1) conjuntamente asciende según la invención a un 5 hasta un 60 % en peso, referido a la cantidad total de unidades estructurales monómeras en el copolímero (C). La cantidad asciende preferentemente a un 5 hasta un 45 % en peso, y de modo especialmente preferente a un 10 hasta un 35 % en peso.

Monómeros (C2)

- 10 En el caso de los monómeros (C2) se trata de monómeros con insaturación monoetilénica, que presentan al menos un grupo ácido. El grupo ácido se puede presentar como grupo ácido libre, o bien también completa o parcialmente como sal.

En el caso de los grupos ácidos se trata de al menos un grupo seleccionado a partir de grupos carboxilo, grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico y grupos ácido sulfónico.

- 15 Los ejemplos de monómeros con grupos COOH comprenden ácido (met)acrílico, ácido vinilacético, ácido crotonico o ácido isocrotonico. También se puede tratar de monómeros con 2 grupos COOH. Los ejemplos comprenden ácido maleico, ácido fumárico, ácido metilfumárico, ácido metilmaleico, ácido dimetilmaleico, así como, en caso dado, los correspondientes anhídridos cíclicos. Monómeros preferentes con grupos COOH son ácido (met)acrílico, así como ácido itacónico.

- 20 Los ejemplos de monómeros que presentan grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico comprenden ácido vinilfosfónico, fosfato de monovinilo, ácido alilfosfónico, fosfato de monoalilo, ácido 3-butenilfosfónico, fosfato de (mono-3-butenilo), fosfato de mono-(4-viniloxibutilo), acrilato de (fosfonoxietilo), metacrilato de (fosfonoxietilo), fosfato de mono-(2-hidroxi-viniloxi-propilo), fosfato de mono-(1-fosfonoximetil-2-viniloxi-etilo), fosfato de mono-(3-aliloxi-2-hidroxi-propilo), fosfato de mono-2-(aliloxi-1-fosfonoximetil-etilo), 2-hidroxi-4-viniloximetil-1,3,2-dioxafosfol o 2-hidroxi-4-aliloximetil-1,3,2-dioxafosfol. Como monómero que presenta grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico es preferente ácido vinilfosfónico.

- 25 Los ejemplos de monómeros que contienen grupos ácido sulfónico comprenden ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico, sulfonato de estireno, ácido vinilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o ácido 2-(metilacriloil)etilsulfónico. Como monómero que contiene grupos ácido sulfónico es preferente ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

- 30 En el caso de protección anticorrosión atmosférica se emplean como monómero (C2) de modo especialmente preferente monómeros que contienen grupos COOH y grupos ácido sulfónico, es muy especialmente preferente ácido itacónico.

- 35 La cantidad total de monómeros (C2) conjuntamente asciende según la invención a un 10 hasta un 70 % en peso, referido a la cantidad total de unidades estructurales monómeras en el copolímero (C). La cantidad asciende preferentemente a un 15 hasta un 60 % en peso, y de modo especialmente preferente a un 20 hasta un 55 % en peso.

Monómeros (C3)

En el caso de los monómeros (C3) se trata de al menos un hidrocarburo aromático con insaturación monoetilénica.

- 40 Los ejemplos de tales hidrocarburos comprenden en especial estireno, así como derivados de estireno, como  $\alpha$ -metilestireno, 2-viniltolueno, 4-viniltolueno o alilbenceno.

De modo especialmente preferente se trata de estireno.

- 45 La cantidad total de monómeros (C3) conjuntamente asciende según la invención a un 20 hasta un 80 % en peso, referido a la cantidad total de unidades estructurales monómeras en el copolímero (C). La cantidad asciende preferentemente a un 30 hasta un 70 % en peso, y de modo especialmente preferente a un 35 hasta un 65 % en peso.

Monómeros (C4)

- 50 Los copolímeros (C) empleados según la invención pueden contener además un 0 a un 25 % en peso, preferentemente un 0 a un 15 % en peso, y de modo especialmente un 0 a un 10 % en peso de otros monómeros con insaturación etilénica (C4), que son distintas de (C1), (C2) y (C3), pero son copolimerizables con (C1), (C2) y

(C3), como unidades estructurales. Tales monómeros - en caso necesario - se pueden emplear para el ajuste fino de las propiedades del copolímero (C).

Prescindir completamente de un monómero (C4) adicional puede constituir una forma preferente de ejecución de la presente invención.

- 5 En el caso de los monómeros (C4) se trata de monómeros con insaturación monoetilénica distintos de los monómeros (C1) a (C3). El especialista hace una selección apropiada respecto a tipo y cantidad de tales monómeros (C4) según las propiedades deseadas, así como aplicación deseada del polímero.

10 En el caso del monómero (C4) se trata preferentemente de un monómero que presenta grupos OH. En especial se puede tratar de éster de hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono de ácido (met)acrílico, como por ejemplo (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo o 1,4-mono-acrilato de butanodiol. Es preferente acrilato de 2-hidroxietilo.

Preferentemente se puede tratar además de un monómero que presenta grupos -NH<sub>2</sub>, o bien un monómero, que puede formar grupos -NH<sub>2</sub> en el caso de hidrólisis. Un ejemplo de tal monómero es N-vinilformamida.

15 Los grupos OH y/o NH<sub>2</sub> pueden servir para la mejor unión del copolímero (C) con el sistema de agente aglutinante, reaccionando con componentes apropiados del sistema de agente aglutinante.

En tanto estén presentes, la cantidad de monómeros (C4) asciende generalmente a un 0,1 hasta un 25 % en peso, referido a la cantidad total de unidades estructurales monómeras en el copolímero (C). La cantidad asciende preferentemente a un 1 hasta un 15 % en peso, de modo especialmente preferente a un 2 hasta un 10 % en peso, y de modo muy especialmente preferente a un 3 hasta un 7 % en peso.

20 En el caso de los monómeros (C4) se puede tratar de monómeros de acción reticulante con dos o más dobles enlaces con insaturación etilénica aislados. Los ejemplos comprenden di-, o bien poli(met)acrilatos, como di(met)acrilato de etilenglicol o 1,4-di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol o tri(met)acrilato de trimetilolpropano. No obstante, los copolímeros (C) no se deben reticular en tal medida. Si están presentes monómeros reticulantes, su cantidad no sobrepasará generalmente un 4 % en peso respecto a la suma total de monómeros, preferentemente un 3 % en peso, y de modo especialmente preferente un 2 % en peso.

Obtención de copolímeros (C)

30 La obtención de copolímeros (C) empleados según la invención se efectúa preferentemente por medio de polimerización a través de radicales. La puesta en práctica de una polimerización a través de radicales, incluyendo instalaciones necesarias a tal efecto, es conocida en principio por el especialista. La polimerización se lleva a cabo preferentemente bajo empleo de iniciadores de polimerización que se descomponen térmicamente. Preferentemente se pueden emplear peróxidos como iniciadores térmicos. No obstante, la polimerización se puede efectuar también por vía fotoquímica.

35 Como disolvente se pueden emplear preferentemente monoalcoholes. Los ejemplos de monoalcoholes apropiados comprenden alcohalcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, y en especial 2-butoxietanol (butilglicol), así como 2-butoxi-propanol.

Además son preferentes alcanosatos de alquilo, alcoholes de alcanosato de alquilo, alcanosatos de alquilo alcoxilados, y sus mezclas.

40 Son ésteres, a modo de ejemplo, acetato de n-butilo, acetato de etilo, 2-acetato de 1-metoxipropilo y acetato de 2-metoxietilo, así como los mono- y diacetilésteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol, como por ejemplo acetato de butilglicol.

Son éteres, a modo de ejemplo, tetrahidrofurano (THF), dioxano, así como los dimetil-, etil- o n-butiléteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol.

Alcoholes de alcanosato son, a modo de ejemplo, monoalquiléter(C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>) de poli-alquilenglicol (C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub>).

45 Alcoholes de éter son, a modo de ejemplo, dialquiléter(C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>) de poli-alquilenglicol (C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub>), dipropilenglicoldimetiléter, preferentemente butilglicol.

Además, también son concebibles carbonatos, como preferentemente carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,2-propileno o carbonato de 1,3-propileno.

50 La polimerización a través de radicales con iniciadores térmicos se puede efectuar a 50 hasta 200°C, preferentemente 60 a 180°C, de modo especialmente preferente a 80 hasta 200°C, y en especial a 100 hasta 170°C. La cantidad de iniciador asciende a un 0,1 hasta un 15 % en peso, respecto a la cantidad de monómeros, preferentemente un 3 a un 12 % en peso, y de modo especialmente preferente un 5 a un 9 % en peso. Por regla general es recomendable una cantidad de aproximadamente un 6 % en peso. El tiempo de polimerización asciende

habitualmente a 1 hasta 40 h, preferentemente 3 a 25 h, y de modo especialmente preferente 5 a 15 h. En caso necesario, los copolímeros se pueden aislar a partir del disolvente según métodos conocidos por el especialista.

Los grupos ácidos del polímero se pueden neutralizar antes de, durante o tras la polimerización, también por completo, o de modo preferente parcialmente.

5 Los ejemplos de bases apropiadas para la neutralización comprenden en especial mono-, di- y trialkilaminas con 1 a 8 átomos de carbono lineales, cíclicas y/o ramificadas, mono-, di- o trialkanolaminas lineales o ramificadas, en especial mono-, di- o trialkanolaminas, alquiléteres con 1 a 8 átomos de carbono lineales o ramificados, o mono-, di- o trialkanolaminas con 1 a 8 átomos de carbono lineales o ramificadas, oligo- y poliaminas, como por ejemplo dietilentriamina.

10 Si la neutralización se efectúa antes de o durante la polimerización, la cantidad óptima de base se ajusta al monómero ácido empleado en cada caso. Mediante el grado de neutralización se puede controlar la polimerización de modo que se obtenga el contenido óptimo en monómero residual. La neutralización se efectúa preferentemente tras la polimerización.

15 Las disoluciones orgánicas de copolímeros modificados obtenidas se pueden emplear directamente para la formulación de preparados orgánicos reticulables. Naturalmente, el polímero se puede aislar también según métodos conocidos por el especialista. Ya que en el caso de los productos obtenidos se trata de disoluciones y no de hidrosoles, como por ejemplo en la JP 55-066940, es decir partículas dispersadas, los copolímeros según la presente invención son más fácilmente incorporables en masas de revestimiento que partículas dispersadas.

20 Para la incorporación en formulaciones acuosas se puede añadir convenientemente agua a la disolución, y separar el disolvente orgánico por medio de métodos conocidos por el especialista.

El peso molecular  $M_w$  del copolímero se selecciona por el especialista según el fin de empleo deseado. Ha dado buen resultado un  $M_w$  de 3000 g/mol a 1 000 000 g/mol, preferentemente 4000 a 200 000 g/mol, y de modo especialmente preferente 5000 a 100 000 g/mol.

Procedimiento para la aplicación de capas anticorrosivas

25 Por medio del procedimiento según la invención se puede proteger en principio cualquier cuerpo metálico ante corrosión tratándose la superficie metálica con un preparado que comprende al menos un sistema de agente aglutinante (A) endurecible y/o reticulable, un componente (B), seleccionado a partir del grupo de cargas finamente divididas, pigmentos o colorantes, así como un copolímero (C). La formulación puede contener opcionalmente un disolvente o un sistema de disolventes (D), en el que están disueltos, o bien dispersos los componentes.  
30 Preferentemente está presente un disolvente.

En principio se puede revestir todo tipo de metales. No obstante, preferentemente se trata de metales no nobles o aleaciones, que se emplean habitualmente como materiales de construcción metálicos, y que se deben proteger ante la corrosión. Los ejemplos comprenden en especial hierro, acero, cinc, aleaciones de cinc, aluminio o aleaciones de aluminio.

35 Los sistemas de agentes aglutinantes (A), componentes (B), así como disolventes apropiados para la formulación de formulaciones anticorrosivas son conocidas por el especialista. Según las propiedades de capa deseadas, éste hace una selección apropiada. El revestimiento de la superficie se puede efectuar por medio de técnicas habituales, de uso común para el especialista, preferentemente mediante pulverizado o extensión.

40 Según tipo de superficie metálica, o bien de cuerpo metálico, entran en consideración sobre todo dos diferentes formas de ejecución preferentes del procedimiento según la invención.

Protección ante corrosión atmosférica

45 En el caso de la invención se trata del procedimiento para la aplicación de capas anticorrosivas en protección ante corrosión atmosférica. En el caso de las superficies metálicas, que se pueden proteger por medio del procedimiento para la protección ante corrosión atmosférica, se puede tratar en principio de cualquier superficie. No obstante, preferentemente se trata de las superficies de edificios metálicos o construcciones metálicas, o bien los componentes necesarios a tal efecto. Construcciones metálicas, o bien edificios, se unen habitualmente a partir de acero de construcción, como vigas de acero, tubos de acero o chapas de acero, mediante remache, soldadura o atornilladura, para dar las correspondientes construcciones. En este caso, las superficies pueden estar en contacto con aire atmosférico durante el consumo, pero también se puede tratar de superficies que están en contacto con agua, tierra u otros medios corrosivos durante el consumo. En el caso de superficies metálicas que se deben proteger ante corrosión por medio del procedimiento según la invención, en principio se puede tratar de cualquier superficie. No obstante, preferentemente se trata de las superficies de edificios metálicos o construcciones metálicas, o bien los componentes necesarios a tal efecto. Construcciones metálicas, o bien edificios, se unen habitualmente a partir de acero de construcción, como vigas de acero, tubos de acero o chapas de acero, mediante remache, soldadura o atornilladura, para dar las correspondientes construcciones. En una forma de ejecución de la  
55

5 invención, en el caso de los objetos revestidos se puede tratar de construcciones metálicas inmóviles, como por ejemplo edificios, puentes, postes eléctricos, tanques, contenedores, edificios, oleoductos, centrales térmicas, instalaciones químicas, barcos, grúas, empalizadas, tablestacados, armaduras, tubos, tanques, accesorios de tubos, bridas, acoplamientos, naves, techos y acero de construcción. En esta forma de ejecución se extienden o se pulverizan revestimientos anticorrosión, habitualmente en el lugar. En este caso se puede tratar tanto de una primera protección o de un mantenimiento.

En especial se trata de las superficies de hierro, acero, cinc, aleaciones de cinc, aluminio o aleaciones de aluminio. El acero puede contener los componentes de aleación habituales, conocidos por el especialista.

10 Ya anteriormente se citaron ejemplos de componentes de aleación apropiados para aleaciones de Zn o aluminio. Los revestimientos de Zn o aluminio se pueden aplicar sobre acero, a modo de ejemplo, mediante procedimientos de inmersión en fusión, por ejemplo galvanizado al fuego, o mediante sherardización. En tanto el elemento de construcción sea inmóvil, o la geometría del elemento de construcción no lo permita, se pueden aplicar capas correspondientes también por medio de inyección térmica (galvanizado por inyección, aluminizado por inyección).

15 En el caso de protección anticorrosiva atmosférica se extienden o pulverizan revestimientos anticorrosivos habitualmente en el lugar. El secado y endurecimiento de tales revestimientos anticorrosivos se efectúa generalmente bajo condiciones atmosféricas, es decir, aproximadamente a temperatura ambiente, así como en presencia de aire, o bien oxígeno ambiental, y humedad del aire habitual. Según el grado de protección necesario, la protección anticorrosión de superficies mediante pinturas anticorrosivas se denomina también protección anticorrosión ligera, media o severa.

20 De modo especialmente preferente, el procedimiento para la protección anticorrosión atmosférica se puede emplear para aquellas superficies metálicas que están expuestas a una carga por corrosión de categorías de corrosividad C2 (según DIN EN ISO 12944) o superiores, preferentemente categorías de corrosividad C3 o superiores, y de modo especialmente preferente categorías de corrosión C4 o superiores.

25 En este caso, las categorías de corrosividad según DIN EN ISO 12944 se definen por la pérdida de masa referida a superficie, o bien el descenso de grosor de acero no aleado, o bien en el caso de cinc, cuyas superficies están expuestas a una determinada carga corrosiva durante 1 año:

	C2 (poco corrosiva):	acero no aleado: pérdida de masa > 10 - 200 g/m <sup>2</sup> descenso de grosor > 1,3 - 25 μm
30		cinc: pérdida de masa > 0,7 - 5 g/m <sup>2</sup> descenso de grosor > 0,1 - 0,7 μm
	C3 (moderadamente corrosiva):	acero no aleado: pérdida de masa > 200 - 400 g/m <sup>2</sup> descenso de grosor > 25 - 50 μm
		cinc: pérdida de masa > 5 - 15 g/m <sup>2</sup> descenso de grosor > 0,7 - 2,1 μm
35	C4 (fuertemente corrosiva):	acero no aleado: pérdida de masa > 400 - 650 g/m <sup>2</sup> descenso de grosor > 50 - 80 μm
		cinc: pérdida de masa > 15 - 30 g/m <sup>2</sup> descenso de grosor > 2,1 - 4,2 μm
	C5-I/M (muy fuerte):	acero no aleado: pérdida de masa > 650 - 1500 g/m <sup>2</sup> descenso de grosor > 80 - 200 μm
40		cinc: pérdida de masa > 30 - 60 g/m <sup>2</sup> descenso de grosor > 4,2 - 8,4 μm

45 Los preparados según la invención se emplean de modo especialmente preferente en agentes anticorrosivos que se aplican en categorías de corrosividad C2 (según DIN EN ISO 12944) o más elevadas, preferentemente en categorías de corrosividad C3 o más elevadas, y de modo especialmente preferente en categorías de corrosividad C4 o más elevadas.

En el caso del presente procedimiento se trata preferentemente de un procedimiento exento de cromo (VI), de modo especialmente preferente de un procedimiento exento de cromo. El concepto "exento de cromo (VI)", o bien "exento de cromo", en el sentido de esta invención, significa que el preparado empleado en sí no contiene compuestos de cromo (VI), o bien no contiene en absoluto compuestos de cromo, y que tampoco se lleva a cabo un tratamiento previo inhibidor de corrosión de la superficie metálica con compuestos de cromo (VI), o bien compuestos de cromo. Naturalmente, esto no excluye que se puedan encontrar trazas de cromo en la capa - accidentales en sí -. En este caso se puede tratar, a modo de ejemplo, de trazas de cromo, que se desprenden del acero en el transcurso del revestimiento de un acero cromado.

Para la ejecución del procedimiento según la invención para la protección anticorrosión atmosférica, según la invención se emplea un preparado que comprende al menos un sistema de agente aglutinante endurecible bajo condiciones atmosféricas (A), al menos un componente (B), seleccionado a partir del grupo de cargas finamente divididas, pigmentos o colorantes, al menos un copolímero (C), así como al menos un disolvente (D).

Sistema de agente aglutinante (A)

En el caso de los sistemas de agente aglutinante (A) endurecibles bajo condiciones atmosféricas se puede tratar de sistemas de agentes aglutinantes habituales en el campo de pinturas anticorrosivas y revestimientos. Tales agentes aglutinantes, o bien sistemas de agentes aglutinantes, son conocidos en principio por el especialista. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de diversos sistemas de agentes aglutinantes, suponiendo que mediante la mezcla no se presenten efectos indeseables.

El concepto "sistema de agente aglutinante" designa a continuación, de modo conocido en principio, aquellas fracciones de formulación que son responsables de la formación de película.

En el ámbito de esta invención, el concepto "protección anticorrosión atmosférica" significa que el revestimiento anticorrosivo presenta un grosor de capa tras secado de al menos 40  $\mu\text{m}$ , preferentemente al menos 50  $\mu\text{m}$ , de modo especialmente preferente al menos 60  $\mu\text{m}$ , y de modo muy especialmente preferente al menos 80  $\mu\text{m}$ , y un grosor de capa hasta 2 mm, preferentemente menos de 1,5 mm, de modo especialmente preferente menos de 1 mm, de modo muy especialmente preferente menos de 800  $\mu\text{m}$ , y en especial menos de 500  $\mu\text{m}$ , endureciéndose la masa de revestimiento tras la aplicación sobre la superficie bajo condiciones ambientales habituales, es decir, aproximadamente a temperatura ambiental o a temperatura ambiente, en presencia de aire, así como humedad del aire habitual sin el empleo de aparatos o instalaciones adicionales. Las temperaturas de endurecimiento típicas ascienden, según ambiente, a más de 0 a 40°C, preferentemente 5 a 35°C, de modo especialmente preferente 10 a 30°C, y de modo muy especialmente preferente 15 a 25°C, en presencia de aire y humedad ambiental habitual. La humedad relativa del aire puede ser arbitraria, preferentemente se sitúa entre un 10 y un 80 %, y de modo especialmente preferente entre un 30 y un 70 %. Para el especialista es evidente que el tiempo hasta endurecimiento completo de un mismo sistema de agente aglutinante, según condiciones ambientales dominantes de hecho, puede ser diferente.

Según tipo de sistema de agente aglutinante empleado, el endurecimiento se puede desarrollar según diversos mecanismos. A modo de ejemplo se puede tratar de un endurecimiento puramente físico, ocasionado por la vaporización del disolvente empleado. Además se puede tratar de un endurecimiento por oxidación mediante reacción del sistema de agente aglutinante con el oxígeno del aire. Finalmente, también se puede tratar de un reticulado químico (reticulado reactivo). Los sistemas de agentes aglutinantes reactivos comprenden componentes reticulables. Los componentes reticulables pueden ser de bajo peso molecular, oligómeros o polímeros. En este caso se puede tratar preferentemente de sistemas de un componente, o también de sistemas de dos componentes. Los sistemas reticulantes reactivos comprenden también sistemas de agentes aglutinantes que se endurecen por humedad, en los cuales la humedad ambiental actúa como componente endurecedor. Naturalmente, un sistema de agente aglutinante se puede endurecer también mediante una combinación de diferentes procedimientos de endurecimiento. En el caso de sistemas de dos componentes, el componente aglutinante y el componente endurecedor se mezclan antes de empleo de la formulación de modo conocido en principio.

Para la ejecución de la invención se pueden emplear sistemas de agentes aglutinantes diluibles en agua u orgánicos solubles. Preferentemente se trata de sistemas de agente aglutinante de base acuosa.

Los sistemas de agente aglutinante para revestimientos anticorrosivos, en especial sistemas anticorrosivos de base acuosa, son conocidos en principio por el especialista. A modo de ejemplo se puede tratar de resinas epoxi, poliácridatos, polímeros de estireno-acrilato, poliésteres, resinas alquídicas, poliuretanos de los polímeros de estireno-butadieno.

La cantidad de agente aglutinante (A) en la formulación asciende a un 15 hasta un 70 % en peso, referido a la cantidad total de componentes de la formulación, incluyendo el disolvente. Esta se determina por el especialista según propiedades de revestimiento deseadas. La cantidad asciende preferentemente a un 20 hasta un 60 % en peso, y de modo especialmente preferente a un 25 hasta un 50 % en peso.

Los sistemas de agente aglutinante preferentes para la ejecución de la invención se describen a continuación.



## Poliacrilatos, o bien copolímeros de estireno-acrilato (A1)

En una forma preferente de ejecución de la invención, en el caso del sistema de agente aglutinante se trata de una dispersión acuosa, o predominantemente acuosa, de poliacrilatos, o bien copolímeros de estireno-acrilato (A1).

5 Las dispersiones acuosas de poliacrilatos, o bien copolímeros de estireno-acrilato (A1), para la obtención de pinturas anticorrosivas son conocidos por el especialista en principio. En el caso de dispersiones acuosas de poliacrilatos (A1) se puede tratar tanto de dispersiones primarias, como también de dispersiones secundarias. Los poliacrilatos apropiados contienen como monómeros principales al menos un (met)acrilato de alquilo, como por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo. Estos pueden presentar preferentemente compuestos aromáticos vinílicos, en especial estireno, como monómeros principales  
10 adicionales. La cantidad de monómeros principales conjuntamente asciende, por regla general, al menos a un 60 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso. Además de los citados (met)acrilatos de alquilo, los copolímeros de estireno-acrilato comprenden como monómero principal generalmente al menos un 30 % en peso, preferentemente el menos un 40 % en peso, y de modo especialmente preferente aproximadamente un 50 % en peso de estireno. Los poliacrilatos, o bien copolímeros de estireno-acrilato (A1) pueden presentar además otros  
15 comonómeros adicionales, en especial aquellos con grupos funcionales, como grupos hidroxilo, carboxilo o carboxamida. Los ejemplos comprenden ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, (met)acrilamida o (met)acrilatos de hidroxialquilo. En el caso de comonómeros adicionales se trata preferentemente de comonómeros ácidos. Además, opcionalmente pueden estar presentes también monómeros aún reticulantes en cantidades reducidas, habitualmente menos de un 4 % en peso, preferentemente menos de un 2 % en peso. Los  
20 ejemplos comprenden (met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol, o acrilato de alilo.

Los poliacrilatos (A1) se pueden obtener de modo conocido en principio por medio de polimerización en emulsión. Otros detalles sobre tales polímeros, así como su obtención, se dan a conocer, a modo de ejemplo, en la EP-A 157 133, WO 99/46337, o en "Paints and Coatings, 2.5. Acrylic Coatings" en Ullmann's Encyclopedia of Technical  
25 Chemistry, 6ª edición 2000, Electronic Release. Entre los poliacrilatos posibles en principio (A1), el especialista realiza una selección apropiada según las propiedades de capa deseadas.

Para la ejecución del procedimiento son apropiados en especial copolímeros de estireno-acrilato, que comprenden como monómeros principales al menos un acrilato elastómero, como por ejemplo (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo en mezcla con estireno, así como a modo  
30 de monómero secundario al menos un monómero ácido, como por ejemplo ácido (met)acrílico. Para empleo como agente aglutinante para la formulación, los grupos ácidos se pueden neutralizar completa o parcialmente con bases apropiadas, como por ejemplo amoniaco.

Los poliacrilatos empleados presentarán en general una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de 0 a 60°C, preferentemente en el intervalo de 5 a 40°C (medida según el método DSC según DIN EN ISO 11357). La temperatura de transición vítrea se puede elegir por el especialista de modo conocido en principio mediante la  
35 selección y la proporción cuantitativa de monómeros duros y blandos.

Para la ejecución de la invención se pueden emplear además poliacrilatos (A1) con un tamaño medio de partícula de 50 nm a 400 nm, de modo especialmente preferente 80 nm a 250 nm (medido con el Malvern® Autosizer 2 C).

40 Dispersiones de acrilato, o bien estireno-acrilato apropiadas para la obtención de pinturas anticorrosivas, son obtenibles comercialmente, a modo de ejemplo como Acronal® S 760 o Acronal® LR 8977 (firma BASF Aktiengesellschaft) o Acronal® Optive 410 (firma BASF Corporation).

## Polímeros de estireno-alcadieno (A2)

En una segunda forma preferente de ejecución de la invención, en el caso del sistema de agente aglutinante se trata de una dispersión acuosa, o predominantemente acuosa, de polímeros de estireno-alcadieno (A2).

45 Dispersiones acuosas de polímeros de estireno-alcadieno (A2) para la obtención de pinturas anticorrosivas son conocidas en principio por el especialista, y se describen, a modo de ejemplo, en la EP-A 47380. Se puede tratar preferentemente de dispersiones primarias, pero también de dispersiones secundarias.

Los polímeros (A2) apropiados comprenden como monómero principal estireno, así como al menos un dieno alifático conjugado (alcadieno). En el caso de alcadienos se puede tratar, a modo de ejemplo, de butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno o dimetilbutadieno. El estireno puede estar substituido también con grupos alquilo. Los ejemplos  
50 comprenden  $\alpha$ -metilestireno o 4-metilestireno. En el caso de los monómeros principales se trata preferentemente de estireno y butadieno. Por regla general, los polímeros contienen al menos un 20 % en peso de estireno y un 20 % en peso de alcadienos, ascendiendo la cantidad de monómeros principales conjuntamente, por regla general, al menos a un 60 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso. Los datos cuantitativos se refieren respectivamente a la suma de todos los monómeros. Además pueden presentar otros comonómeros. En este caso se deben citar por  
55 una parte ácidos carboxílicos y/o ácidos dicarboxílicos insaturados, como por ejemplo ácido (met)acrílico, ácido maleico o ácido itacónico. Además se puede tratar de nitrilos de ácido carboxílico con insaturación etilénica, como

(met)acrilonitrilo, así como (met)acrilatos de alquilo, como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo.

5 Los polímeros de estireno-alcadieno (A2) se pueden obtener de modo conocido en principio por medio de polimerización en emulsión. Otros detalles sobre polímeros de estireno-butadieno para sustancias de revestimiento, así como su obtención, se dan a conocer, a modo de ejemplo, en "Paints and Coatings, 2.4.8. Polystyrene and Styrene Copolymers" en Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6ª edición 2000, Electronic Release.

10 Para la ejecución de la invención son apropiados en especial polímeros de estireno-butadieno, que comprenden como monómero secundario uno o varios monómeros ácidos, como por ejemplo ácido (met)acrílico, preferentemente en una cantidad de un 0,5 a un 5 % en peso. Para empleo como agente aglutinante para la formulación, los grupos ácidos se pueden neutralizar de modo preferente completa o parcialmente con bases apropiadas, como por ejemplo amoniaco.

15 Los polímeros de estireno-butadieno (A2) empleados presentarán generalmente una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de 0 a 60°C, preferentemente en el intervalo de 5 a 40°C. La temperatura de transición vítrea se puede elegir por el especialista de modo conocido en principio mediante la selección y la proporción cuantitativa de monómeros duros y blandos.

Para la ejecución de la invención se pueden emplear además polímeros de estireno-butadieno (A2) con un tamaño de partícula medio de 50 nm a 400 nm, de modo especialmente preferente 80 nm a 250 nm (medido como anteriormente).

#### Poliuretanos (A3)

20 En una tercera forma preferente de ejecución de la invención, en el caso del sistema de agente aglutinante se trata de una dispersión acuosa, o predominantemente acuosa, de poliuretanos (A3).

25 Dispersiones acuosas de poliuretanos (A3) para la obtención de pinturas anticorrosivas son conocidas en principio por el especialista. Se dan a conocer detalles sobre poliuretanos para sustancias de revestimiento, así como su obtención, a modo de ejemplo, en "Paints and Coatings, 2.9 Polyurethane Coatings" en Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6ª edición 2000, Electronic Release. En el caso de dispersiones acuosas de poliuretanos (A3) se puede tratar tanto de dispersiones primarias, como también de dispersiones secundarias.

30 Se pueden sintetizar poliuretanos para dispersiones acuosas de modo conocido en principio a partir de diisocianatos habituales, así como dioles. Respecto a una buena formación de película y elasticidad, a tal efecto entran en consideración en especial dioles con un peso molecular promedio en número  $M_n$  de aproximadamente 500 a 5000 g/mol, de modo preferente aproximadamente 1000 a 3000 g/mol. A tal efecto se pueden emplear tanto polieterdioles, como también poliesterdioles. La cantidad de tales dioles con peso molecular más elevado asciende habitualmente a un 10 hasta un 100 % en moles respecto a la suma de todos los dioles. La dureza y elasticidad de película deseada se puede controlar empleándose, además del diol ya citado, dioles de bajo peso molecular, con un peso molecular promedio en número  $M_n$  de aproximadamente 60 a 500 g/mol.

35 Para la síntesis de poliuretanos para dispersiones acuosas se emplean además monómeros que comprenden al menos un grupo isocianato o un grupo reactivo frente a grupos isocianato, así como, adicionalmente, al menos un grupo hidrófilo. En este caso se puede tratar de grupos no iónicos, como por ejemplo grupos polioxietileno, de grupos ácidos, como grupos COOH, sulfonato o fosfonato, o de grupos básicos, como grupos amino. Preferentemente se trata de grupos ácidos. Para empleo como agente aglutinante para la formulación, los grupos ácidos se pueden neutralizar con bases apropiadas, de modo preferente por completo o parcialmente. A tal efecto son preferentes amoniaco o aminas. Otros detalles sobre tales dispersiones de poliuretano, así como su obtención, se describen detalladamente en la WO 2005/005565, página 4, línea 13 a línea 14. Otros ejemplos de poliuretanos apropiados se dan a conocer en la US 5 707 941 o en la WO 2004/101638, en especial página 2, línea 31 a página 14, línea 11.

45 Se puede tratar de poliuretanos modificados. A modo de ejemplo, se puede tratar de resinas alquídicas de uretano que se endurecen por oxidación. Para la obtención se pueden hidrolizar parcialmente, a modo de ejemplo, triglicéridos de ácidos grasos insaturados. El grupo OH producido puede reaccionar con los grupos isocianato en la obtención de poliuretano.

50 Preferentemente, para la ejecución de la invención se pueden emplear además poliuretanos (A3) con un tamaño medio de partícula de no más de 1000 nm, preferentemente menos de 500, de modo especialmente preferente menos de 200 nm, y en especial 20 a 200 nm.

#### Resinas alquídicas (A4)

En una cuarta forma preferente de ejecución de la invención, en el caso del sistema de agente aglutinante se trata de una dispersión acuosa, o predominantemente acuosa, de resinas alquídicas (A4).

- En principio, las dispersiones acuosas de resinas alquídicas (A4) para la obtención de pinturas anticorrosivas son conocidas por el especialista. En el caso de resinas alquídicas (A4) se trata de resinas de policondensación que se endurecen por oxidación, constituidas por polioles y ácidos carboxílicos polivalentes, en las que al menos un grupo OH del poliol está esterificado con aceites grasos y/o ácidos grasos naturales y/o sintéticos, mono- o poliinsaturados, debiendo ser al menos uno de los polioles empleados trifuncional, o de funcionalidad más elevada.
- Los ejemplos de alcoholes polivalentes preferentes comprenden glicerina, pentaeritrita, trimetiloetano, trimetilolpropano, diferentes dioles, como etano/propanodiol, dietilenglicol, neopentilglicol.
- Los ácidos carboxílicos polivalentes preferentes son (anhídrido de) ácido ftálico (PSA), ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido adipico, ácido acelaico, ácido sebácico, es especialmente preferente (anhídrido de) ácido ftálico.
- Como componente oleaginoso, o bien ácido graso, entran en consideración, a modo de ejemplo, aceites desecantes, como aceite de linaza, aceite de oiticica o aceite de madera, aceites semidesecantes, como aceite de soja, aceite de girasol, aceite de saflor, aceite de ricino o talol, aceites no desecantes, como aceite de ricino, aceite de coco o aceite de cacahuete, o ácidos grasos libres de los anteriores aceites.
- El peso molecular  $M_n$  de resinas alquídicas típicas se sitúa entre 1500 y 20000 g/mol, preferentemente entre 3500 y 6000 g/mol. El índice de ácido asciende preferentemente a 2 hasta 30 mg de KOH/g, en el caso de resinas diluibles con agua también 35-65 mg de KOH/g. El índice de OH asciende por regla general hasta 300, preferentemente hasta 100 mg de KOH/g.
- El concepto "resina alquídica" comprenderá también resinas alquídicas modificadas, como resinas alquídicas modificadas con estireno, resinas alquídicas de uretano, aceites de uretano, o resinas alquídicas modificadas con resina epoxi. Tales resinas alquídicas modificadas son conocidas por el especialista.
- Otras particularidades sobre resinas alquídicas (A4) para sustancias de revestimiento, así como su obtención, se dan a conocer, a modo de ejemplo, en "Paints and Coatings, 2.6. Alkyd Coatings" en Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6ª edición 2000, Electronic Release, así como en "Lackformulierung und Lackrezeptur", ed. Ulrich Zorll, páginas 188 y siguientes, Curt R. Vinzentz Verl., Hannover, 2003.
- Las resinas alquídicas empleadas (A4) presentarán por regla general una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de 0 a 60°C, preferentemente de 5 a 40°C.
- Carga/pigmento/colorante (B)
- El preparado empleado según la invención comprende además al menos un componente (B) seleccionado a partir del grupo de cargas finamente divididas, pigmentos o colorantes.
- En el caso de la carga finamente dividida se trata generalmente de una carga inorgánica. Naturalmente, cargas y/o pigmentos pueden comprender un revestimiento orgánico adicional, a modo de ejemplo para el hidrofobizado o hidrofiliado.
- La carga no sobrepasará un tamaño de partícula medio de 10  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula medio asciende preferentemente a 10 nm a 8  $\mu\text{m}$ , de modo especialmente preferente 100 nm a 5  $\mu\text{m}$ , y a modo de ejemplo 2 a 4  $\mu\text{m}$ . En el caso de partículas esféricas o aproximadamente esféricas, este dato se refiere al diámetro, en el caso de partículas de forma irregular, como por ejemplo en el caso de partículas aciculares, se refiere al eje más largo. Con tamaño de partícula se indica el tamaño de partícula primario. Naturalmente, para el especialista es sabido que las cargas finamente divididas se aglomeran frecuentemente para dar partículas mayores, que se deben dispersar intensivamente para empleo. El tamaño de partícula se selecciona por el especialista según las propiedades de capa deseadas.
- En el caso de pigmentos se puede tratar en especial de pigmentos anticorrosivos. Se puede tratar de pigmentos anticorrosivos tanto activos, como también pasivos.
- Los ejemplos de pigmentos anticorrosivos activos comprenden en especial fosfatos, pigmentos que contienen fosfatos o fosfatos modificados, como pigmentos a base de fosfato de cinc, ortofosfato de cinc-aluminio, ortofosfato de cinc-molibdeno, ortofosfato de cinc-aluminio-molibdeno, hidrogenofosfato de calcio, ortofosfato-silicato de cinc-calcio-aluminio, polifosfato de cinc-aluminio, polifosfato de estroncio-aluminio, ortofosfato-polifosfato-silicato de cinc-calcio-aluminio-estroncio, polifosfato-silicato de calcio-aluminio. Otros ejemplos comprenden combinaciones de fosfatos inorgánicos con inhibidores de corrosión orgánicos con actividad electroquímica, como fosfato de cinc modificado con sales de Zn o Ca de ácido 5-nitroisoftálico. Además, también se pueden emplear fosfuro de hierro, hidroxifosfuro de cinc, pigmentos de borosilicato, como metaborato de bario o borofosfato de cinc, molibdatos, como molibdato de cinc, molibdatos de sodio-cinc o molibdato de calcio, pigmentos con propiedades de intercambio iónico, como  $\text{SiO}_2$  amorfo modificado con iones calcio, o silicatos modificados correspondientemente, óxidos metálicos, como por ejemplo ZnO, o también polvo metálico, como por ejemplo polvo de cinc. Naturalmente, también se pueden emplear pigmentos anticorrosivos orgánicos, como por ejemplo sales de Zn o Ca de ácido 5-nitroisoftálico.

Los pigmentos anticorrosivos pasivos prolongan las vías de difusión para componentes de acción corrosiva, y de este modo aumentan la estabilidad a la corrosión. Los ejemplos comprenden, sobre todo, pigmentos en forma de plaqueta o en forma de laminilla, como mica, hematita, silicatos laminares, polisilicatos lineales, como por ejemplo volastonita, talco, o plaquetas metálicas, como plaquetas de aluminio o hierro.

- 5 Otras particularidades sobre pigmentos anticorrosivos se encuentran, a modo de ejemplo, en "Pigments, 4.2 Anticorrosive Pigments" en Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6ª edición 2000, Electronic Release.

En el caso de pigmentos se puede tratar también de pigmentos de color y/o efecto.

- 10 Se debe entender por pigmentos de efecto todos los pigmentos que muestran una estructura en forma de plaquetas y conceden efectos de color decorativos especiales a un revestimiento de superficie. Los pigmentos de efecto son conocidos por el especialista. Los ejemplos comprenden pigmentos metálicos puros, como por ejemplo pigmentos de aluminio, hierro o cobre, pigmentos de interferencia, como por ejemplo mica revestida con dióxido de titanio, mica revestida con óxido de hierro, mica revestida con óxido mixto (por ejemplo con dióxido de titanio y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), aluminio revestido con óxido metálico, o pigmentos de cristal líquido.

- 15 En el caso de pigmentos de color se trata en especial de pigmentos de absorción orgánicos o inorgánicos empleables en la industria de esmaltes. Son ejemplos de pigmentos de absorción orgánicos pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona y pirrolopirrol. Son ejemplos de pigmentos de absorción inorgánicos pigmentos de óxido de hierro, dióxido de titanio y hollín.

- 20 Son ejemplos de colorantes colorantes azoicos, de azina, antraquinona, acridina, cianina, oxazina, polimetino, tiazina, triarilmetano. Estos colorantes pueden encontrar aplicación como colorantes básicos o catiónicos, decapantes, colorantes directos, en dispersión, revelado, tina, complejo metálico, reactivo, ácido, azufre, copulado o colorantes substantivos.

- 25 Con cargas se puede influir sobre las propiedades del revestimiento, como por ejemplo dureza, reología, o la orientación de los pigmentos de efecto. Las cargas son frecuentemente ineficaces desde el punto de vista de color; es decir, presentan una absorción propia reducida, y el índice de refracción es similar al índice de refracción del medio de revestimiento. Los ejemplos de cargas comprenden talco, carbonato de calcio, caolín, sulfato de bario, silicato de magnesio, silicato de aluminio, dióxido de silicio cristalino, ácido silícico amorfo, óxido de aluminio, microbolas o microbolas huecas, por ejemplo de vidrio, cerámica, o polímeros con tamaños, a modo de ejemplo, de 0,1 - 10  $\mu\text{m}$ . Además se puede emplear como carga cualquier partícula sólida inerte orgánica, como por ejemplo productos de condensación de urea-formaldehído, cera de poliolefina micronizada, o cera de amida micronizada.
- 30 Las cargas inertes se pueden emplear también en mezcla en cada caso. No obstante, sólo se emplea una carga respectivamente.

Los componentes (B) se emplean en una cantidad de un 1 a un 70 % en peso. La cantidad exacta se determina por el especialista según las propiedades de capa deseadas. La cantidad asciende preferentemente a un 5 hasta un 60 % en peso, y de modo especialmente preferente a un 10 hasta un 50 % en peso.

- 35 En el caso de empleo de pigmentos y/o cargas, en este dado han dado buen resultado concentraciones volumétricas de pigmento (PVK) de un 15 a un 40 % en volumen, preferentemente un 20 a un 40 % en volumen, y de modo especialmente preferente un 20 a un 35 % en volumen, sin que la invención se deba limitar a ello.

- 40 El tipo y cantidad de componentes (B) se determina por el especialista según fin de empleo de la capa. En una forma especialmente preferente de ejecución de la invención no se emplean componentes cromados (B). Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de diversos componentes (B).

Los preparados previstos para imprimación se pigmentan habitualmente en mayor medida que preparados previstos sólo para revestimiento intermedio o cubriente.

- 45 Los preparados previstos para imprimación comprenden habitualmente al menos un pigmento anticorrosivo activo, los preparados previstos para revestimientos intermedios comprenden al menos un pigmento anticorrosivo pasivo, y los preparados para revestimientos cubrientes comprenden al menos un pigmento de color y/o un colorante.

En una forma de ejecución especialmente preferente, los preparados previstos para imprimación comprenden al menos un pigmento anticorrosivo activo, al menos una carga, así como, preferentemente, además al menos un pigmento de color.

Copolímero (C)

- 50 Para la obtención del preparado para la protección anticorrosiva atmosférica empleado según la invención se puede emplear un único copolímero (C), o también varios copolímeros (C) diferentes. El especialista realiza una selección apropiada entre los copolímeros (C) posibles en principio según las propiedades de capa anticorrosiva deseadas. Para el especialista es evidente que no todos los tipos de copolímeros (C) son convenientemente apropiados en la misma medida para todos los tipos de sistemas de agente aglutinante, disolventes o superficies.

Para la protección anticorrosiva atmosférica se pueden emplear preferentemente copolímeros (C) con grupos COOH y/o ácido sulfónico. Son muy especialmente preferentes copolímeros que comprenden ácido itacónico como monómeros (C2).

5 Los copolímeros (C) empleados según la invención se emplean en una cantidad de un 0,1 a un 40 % en peso, preferentemente un 0,2 a un 20 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0,5 a un 10 % en peso, referido respectivamente a la cantidad total de componentes de la formulación.

#### Disolventes (D)

10 El preparado para la protección anticorrosiva atmosférica comprende como componente (D) un disolvente apropiado. Son disolventes apropiados aquellos que son aptos para disolver, dispersar, suspender o emulsionar los componentes empleados según la invención, para posibilitar una aplicación uniforme del preparado sobre la superficie. En este caso se puede tratar de disolventes orgánicos o agua. Naturalmente, también se puede tratar de mezclas de diversos disolventes.

15 Los ejemplos de disolventes orgánicos comprenden hidrocarburos, como tolueno, xileno, así como especialmente mezclas de hidrocarburos de determinados intervalos de ebullición, como se obtienen en el refinado de aceite crudo, éteres, como THF o poliéter, como polietilenglicol, alcoholes etéricos, como butilglicol, acetatos de eterglicol, como acetato de butilglicol, cetonas, como acetona, alcoholes, como metanol, etanol o propanol.

20 En el caso del disolvente se trata preferentemente de agua, o de una mezcla de disolventes predominantemente acuosa. Se debe entender por ésta aquellas mezclas que contienen al menos un 75 % en peso, preferentemente al menos un 85 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 90 % en peso, y de modo muy especialmente preferente al menos un 95 % en peso de agua.

25 En el caso de componentes adicionales de mezclas de disolventes predominantemente acuosas, se puede tratar de disolventes miscibles con agua. Los ejemplos comprenden especialmente agentes codisolventes típicos, como n-butanol, butilglicol, butildiglicol, acetato de terc-butilo, N-metil-2-pirrolidona, N-etil-2-pirrolidona o N-ciclohexil-2-pirrolidona. No obstante, en el caso de otros componentes se puede tratar de disolventes no miscibles con agua. Tales disolventes se emplean frecuentemente como agentes auxiliares filmógenos. Los ejemplos comprenden acetato de butilglicol, diacetato de butilglicol o 1-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentano-1-diol (Texanol®).

30 La cantidad de disolvente o mezcla de disolventes (D) asciende a un 5 hasta un 83,9 % en peso, respecto a la suma de todos los componentes de la formulación. Esta se determina por el especialista según las propiedades de la formulación de pintura deseadas. La cantidad asciende preferentemente a un 10 hasta un 74,8 % en peso, de modo especialmente preferente un 20 a un 64,5 % en peso, y a modo de ejemplo un 30 a un 50 % en peso.

#### Otros componentes (E)

35 Aparte de los componentes (A) a (D), el preparado para la protección anticorrosiva atmosférica empleado según la invención puede contener aún uno o varios productos auxiliares y/o aditivos (E). Tales sustancias auxiliares y/o aditivos sirven para el control fino de propiedades de la capa. En el caso general, su cantidad no sobrepasa un 20 % en peso respecto a la suma de todos los componentes, con excepción de disolventes, preferentemente no sobrepasa un 10 %.

40 Los ejemplos de aditivos apropiados para aplicación en protección anticorrosiva atmosférica comprenden agentes auxiliares reológicos, filtros UV, agentes antisolares, capturadores de radicales, catalizadores para el reticulado térmico, aditivos deslizantes, inhibidores de polimerización, antiespumantes, emulsionantes, agentes desgasificadores, agentes humectantes y dispersantes, agentes adherentes, agentes eluyentes, agentes auxiliares filmógenos, aditivos reológicos (espesantes), agentes ignífugos, siccantes, agentes inhibidores de formación de película, otros inhibidores de corrosión o ceras, y agentes de mateado. Tales aditivos se dan a conocer, a modo de ejemplo, en "Lackadditive", editor Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, o la DE-A 199 14 896, párrafo 13, línea 56, hasta párrafo 15, línea 54.

45 El preparado para la puesta en práctica del procedimiento se puede obtener mediante mezclado intensivo de todos los componentes del preparado. Para el especialista con conocidos agregados de mezclado o dispersión apropiados.

50 En una forma preferente de ejecución de la invención, en primer lugar se puede obtener una dispersión a partir del sistema aglutinante (A), el copolímero (C), así como al menos una parte de disolvente (D). En tanto en el caso del agente aglutinante (A) se trate de una dispersión primaria, naturalmente el agente aglutinante está pre-dispersado de por sí. En tanto el agente aglutinante se presente como producto sólido, en primer lugar se obtiene una disolución, o bien una dispersión secundaria. El copolímero (C) se emplea disuelto, emulsionado o dispersado en un disolvente de modo igualmente preferente. A tal efecto se emplean ventajosamente las disoluciones, o bien emulsiones de copolímeros (C), que se producen en la obtención de copolímeros (C), sin que se aislen previamente los copolímeros.

55

Los componentes (B), así como, en caso dado, otros componentes (E), se pueden disolver, o bien dispersar en la dispersión previa a continuación.

Ejecución del procedimiento para la protección anticorrosiva atmosférica

5 En el caso de capas anticorrosivas se puede tratar de todos los tipos de revestimientos anticorrosivos, como por ejemplo imprimaciones (I), revestimientos intermedios (II) y revestimientos cubrientes (III). Naturalmente, se puede tratar también de revestimientos anticorrosivos, que combinan las propiedades de al menos dos de estas capas, o de las tres capas, y contribuyen, por consiguiente, a una estructura de capas simplificada. Además se puede tratar de un revestimiento acabado. El especialista entiende por este una capa que se puede aplicar sobre acero recién irradiado, para garantizar protección anticorrosiva aún durante el acabado de componentes de acero, es decir, a modo de ejemplo durante la soldadura de piezas.

10 El procedimiento según la invención puede servir para primera protección, o también para mantenimiento.

15 En el caso general se recomienda preparar la superficie metálica para la puesta en práctica del procedimiento según la invención en un paso de procedimiento (0), también si esto no es absolutamente forzoso en cualquier caso. El especialista entiende por preparación superficial para la puesta en práctica de medidas anticorrosivas la purificación de la superficie de todas las impurezas, así como el ajuste de una rugosidad superficial ajustada a la medida de protección anticorrosión. Los ejemplos de procedimientos de purificación comprenden la limpieza con agua o disolventes, decapado con formulaciones apropiadas, o purificación a alta presión. Los ejemplos de medidas subsiguientes comprenden amolado, y en especial chorreo de la superficie, a modo de ejemplo chorro de arena, así como, además, decapado por soplete. En este caso se pueden descargar todas las capas adhesivas hasta llegar al metal puro. No obstante, también es posible descargar sólo capas poco adhesivas bajo aplicación de métodos menos intensivos, mientras que en la superficie quedan capas intactas. Una posible técnica a tal efecto es irradiación por barrido.

20 Para la ejecución del procedimiento se aplica al menos una capa anticorrosiva con un grosor de al menos 15 µm sobre la superficie metálica, empleándose el preparado descrito, reticulable bajo condiciones atmosféricas.

25 En este caso, la capa anticorrosiva se puede aplicar inmediatamente sobre la superficie metálica descubierta, o bien sobre una superficie ya revestida previamente con una capa anticorrosiva.

30 En el caso de al menos una capa anticorrosiva se trata de una capa de imprimación (I), que se aplica directamente sobre el metal descubierta, o bien sobre una superficie metálica que presenta un revestimiento acabado. El revestimiento acabado presente opcionalmente se puede obtener igualmente con la formulación según la invención, o bien también por medio de otra formulación.

Para la aplicación se pueden emplear las técnicas habituales, conocidas por el especialista. Preferentemente se extiende o se pulveriza el preparado.

35 Tras la aplicación sobre la superficie, el revestimiento aplicado se endurece en el paso de procedimiento (2) bajo condiciones atmosféricas. Esto se puede efectuar mediante la evaporación paulatina del disolvente en el más sencillo de los casos. Según la naturaleza del agente aglutinante empleado se pueden desarrollar aún otros procesos de reticulado. Ya anteriormente se expusieron detalles a tal efecto.

Según el grosor de capa anticorrosiva deseada, la capa total se puede aplicar en un único paso de trabajo, o bien se puede aplicar, y endurecer respectivamente varias capas del mismo tipo sucesivamente, para conseguir el grosor de capa total de capa anticorrosiva.

40 Sobre la imprimación (I) se pueden aplicar aún otras capas anticorrosivas. El tipo y número de capas adicionales se determina por el especialista. En especial, la imprimación (I) se puede dotar de una capa intermedia (II) y de una capa cubriente (III) en pasos de trabajo adicionales. A tal efecto, en principio se puede emplear cualquier sistema de esmalte, suponiendo que en combinación con la imprimación (I) no se produzcan efectos indeseables. Mediante el copolímero (C) empleado según la invención se mejora la adherencia de capas subsiguientes sobre la imprimación.

45 Para imprimación (I), para la capa intermedia (II), así como para la capa cubriente, se pueden emplear ventajosamente preparados según la invención.

En otra forma preferente de ejecución del procedimiento, en primer lugar se aplica una imprimación integrada (Ia), que se puede barnizar con un barniz cubriente (III). Por lo tanto, una imprimación integrada combina las propiedades de la imprimación (I) y de la capa intermedia (III).

50 En otra forma preferente de ejecución de la invención se aplica sólo una única capa anticorrosiva (Ib), que no requiere ser barnizada. Por lo tanto, tal capa anticorrosiva aislada combina las propiedades de las tres capas.

El grosor total de tales pinturas anticorrosivas se determina por el especialista según las propiedades de capa anticorrosiva deseada. Por regla general, esta asciende al menos a 40 µm, preferentemente al menos a 50 µm, de modo especialmente preferente al menos a 60 µm, y de modo muy especialmente preferente al menos a 80 µm, en

especial al menos a 100  $\mu\text{m}$ , especialmente al menos a 125  $\mu\text{m}$ , frecuentemente al menos a 150  $\mu\text{m}$ , e incluso al menos 175  $\mu\text{m}$ , o al menos 200  $\mu\text{m}$ . El límite superior de grosor de capa total, es decir, el grosor de todas las capas anticorrosivas aplicadas conjuntamente, asciende a 2 mm, preferentemente menos de 1,5 mm, de modo especialmente preferente menos de 1 mm, de modo muy especialmente preferente menos de 800  $\mu\text{m}$ , y en especial menos de 500  $\mu\text{m}$ .

Los siguientes ejemplos explicarán la invención más detalladamente.

Parte I: obtención de inhibidores de corrosión polímeros

Polímero 1

Copolímero constituido por un 35 % en moles de acrilonitrilo, un 15 % en moles de ácido itacónico, y un 50 % en moles de estireno

En un mecanismo de agitación piloto de 2 l, con agitador de ancla y termómetro interno, se gasificaron con nitrógeno y se calentaron a 65°C 77 g de ácido itacónico en 314,8 g de tetrahidrofurano. En el intervalo de 5 h se añadió una alimentación 1 constituida por 74,2 g de acrilonitrilo y 207,9 g de estireno, y en el intervalo de 6 h una alimentación 2 constituida por 21,6 g de 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (nombre comercial WAKO® V-65) en 120 g de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se agitó 2 h más a 65°C. Después se añadieron 3,6 g de WAKO V-65 en 36 g de tetrahidrofurano en el intervalo de 1 h, y se agitó 4 h más. El polímero 1 obtenido es una disolución clara, amarilla, con un contenido en producto sólido de un 48,5 % y un valor de K de 20,9.

Polímero 1a

Se obtuvo el polímero 1a (con un contenido en producto sólido de un 23,8 %) mediante mezclado de 30 g de polímero 1, 22,5 g de butilglicol, 15 g de agua y 2,0 g de dimetiletanolamina.

Polímero 1b

Se obtuvo el polímero 1b (con un contenido en producto sólido de un 30,4 %) mediante mezclado de 30 g de polímero 1, 15 g de butilglicol, 12 g de agua y 4,0 g de dimetiletanolamina.

Polímero 2

Copolímero constituido por un 50 % en moles de acrilonitrilo, un 20 % en moles de ácido itacónico, y un 30 % en moles de estireno

En un mecanismo de agitación piloto de 2 l, con agitador de ancla y termómetro interno, se gasificaron con nitrógeno y se calentaron a 65°C 111,8 g de ácido itacónico en 314,8 g de tetrahidrofurano. En el intervalo de 5 h se añadió una alimentación 1 constituida por 114 g de acrilonitrilo y 134,2 g de estireno, y en el intervalo de 6 h una alimentación 2 constituida por 21,6 g de WAKO® V-65 en 120 g de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se agitó 2 h más a 65°C. Después se añadieron 3,6 g de WAKO V-65 en 36 g de tetrahidrofurano en el intervalo de 1 h, y se agitó 4 h más. El polímero 2 obtenido se diluyó con 250 g de tetrahidrofurano, y proporciona una disolución clara, amarilla, con un contenido en producto sólido de un 50,7 % y un valor de K de 20,4.

Polímero 2a

Se obtuvo el polímero 2a (con un contenido en producto sólido de un 26,8 %) mediante mezclado de 30 g de polímero 2, 15 g de butilglicol, 20 g de agua y 3,0 g de dimetiletanolamina.

Polímero 2b

Se obtuvo el polímero 2b (con un contenido en producto sólido de un 29,9 %) mediante mezclado de 30 g de polímero 2, 15 g de butilglicol, 20 g de agua y 6,0 g de dimetiletanolamina.

Polímero 3

Copolímero constituido por un 20 % en moles de acrilonitrilo, un 40 % en moles de ácido itacónico, y un 40 % en moles de estireno

En un mecanismo de agitación piloto de 2 l, con agitador de ancla y termómetro interno, se gasificaron con nitrógeno y se calentaron a 65°C 179,6 g de ácido itacónico en 314,8 g de tetrahidrofurano. En el intervalo de 5 h se añadió una alimentación 1 constituida por 36,6 g de acrilonitrilo y 143,8 g de estireno, y en el intervalo de 6 h una alimentación 2 constituida por 21,6 g de WAKO® V-65 en 120 g de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se agitó 2 h más a 65°C. Después se añadieron 3,6 g de WAKO V-65 en 36 g de tetrahidrofurano en el intervalo de 1 h, y se agitó 4 h más. El polímero 3 obtenido se diluyó con 250 g de tetrahidrofurano, y proporciona una disolución clara, amarilla, con un contenido en producto sólido de un 49,5 % y un valor de K de 18,7.

## ES 2 389 125 T3

Se obtuvo el polímero 3a (con un contenido en producto sólido de un 30,2 %) mediante mezclado de 30 g de polímero 3, 15 g de butilglicol, 15 g de agua y 4,7 g de dimetiletanolamina.

### Polímero 4

5 Copolímero constituido por un 20 % en moles de acrilonitrilo, un 40 % en moles de ácido itacónico, y un 40 % en moles de estireno

10 En un mecanismo de agitación piloto de 2 l, con agitador de ancla y termómetro interno, se gasificaron con nitrógeno y se calentaron a 90°C 280,2 g de ácido itacónico en 380,8 g de 2-butoxi-etanol. En el intervalo de 5 h se añadió una alimentación 1 constituida por 57,1 g de acrilonitrilo y 224,3 g de estireno, y en el intervalo de 6 h una alimentación 2 constituida por 33,7 g de peroxoato de terc-butilo en 303,4 de 2-butiloxi-etanol. La mezcla de reacción se agitó una hora más a 90°C. Después se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción a 95°C, y en el intervalo de 1 h se añadieron 5,6 g de peroxodisulfato sódico en 77,5 g de agua VE (completamente desalinizada), y se agitó 1 hora más a 95°C. El paso se repitió tres veces más con condiciones análogas. El polímero obtenido proporciona una disolución amarilla oscura, turbia, con un contenido en producto sólido de un 38,3 %.

### Polímero 4a

15 Se obtuvo el polímero 4a (con un contenido en producto sólido de un 30,0 %) mediante mezclado de 75 g de polímero 4, 41,6 g de agua VE y 8,9 g de dimetiletanolamina.

### Polímero 4b

Se obtuvo el polímero 4b (con un contenido en producto sólido de un 30,0 %) mediante mezclado de 75 g de polímero 4, 55,6 g de agua VE y 14,9 g de trietanolamina.

20 Polímero 4c

Se obtuvo el polímero 4c (con un contenido en producto sólido de un 30,0 %) mediante mezclado de 75 g de polímero 4, 17,1 g de agua VE y 14,0 g de disolución de amoniaco al 25 %.

### Polímero 5

25 Copolímero constituido por un 21,1 % en moles de acrilonitrilo, un 36,9 % en moles de ácido itacónico, y un 42,0 % en moles de estireno

30 En un mecanismo de agitación piloto de 2 l, con agitador de ancla y termómetro interno, se gasificaron con nitrógeno y se calentaron a 90°C 246,4 g de ácido itacónico en 380,8 g de 2-butoxi-etanol. En el intervalo de 5 h se añadió una alimentación 1 constituida por 57,1 g de acrilonitrilo y 224,3 g de estireno, y en el intervalo de 6 h una alimentación 2 constituida por 33,7 g de peroxoato de terc-butilo en 303,4 de 2-butiloxi-etanol. La mezcla de reacción se agitó una hora más a 90°C. Después se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción a 95°C, y en el intervalo de 1 h se añadieron 5,6 g de peroxodisulfato sódico en 77,5 g de agua VE, y se agitó 1 hora más a 95°C. El paso se repitió tres veces más con condiciones análogas. El polímero obtenido proporciona una disolución amarilla oscura, turbia, con un contenido en producto sólido de un 37,0 %.

### Polímero 5a

35 Se obtuvo el polímero 5a (con un contenido en producto sólido de un 30,0 %) mediante mezclado de 68,4 g de polímero 5, 33,0 g de agua VE y 7,3 g de dimetiletanolamina.

### Polímero 5b

Se obtuvo el polímero 5b (con un contenido en producto sólido de un 30,0 %) mediante mezclado de 70,0 g de polímero 5, 39,6 g de agua VE, 1,5 g de ácido itacónico y 8,5 g de dimetiletanolamina.

40 Polímero 6

45 En un mecanismo de agitación piloto de 2 l, con agitador de ancla y termómetro interno, se gasificaron con nitrógeno y se calentaron a 90°C 246,4 g de ácido itacónico en 380,8 g de monobutiléter de propilenglicol. En el intervalo de 5 h se añadió una alimentación 1 constituida por 57,1 g de acrilonitrilo y 224,3 g de estireno, y en el intervalo de 6 h una alimentación 2 constituida por 33,7 g de peroxoato de terc-butilo en 303,4 de monobutiléter de propilenglicol. La mezcla de reacción se agitó una hora más a 90°C. Después se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción a 95°C, y en el intervalo de 1 h se añadieron 5,6 g de peroxoato de terc-butilo en 50,4 g de monobutiléter de propilenglicol, y se agitó 1 hora más a 95°C. El paso se repitió tres veces más con condiciones análogas. El polímero obtenido proporciona una disolución amarilla oscura, transparente, con un contenido en producto sólido de un 39,7 %.

50 Polímero 6a



## ES 2 389 125 T3

Se obtuvo el polímero 6a (con un contenido en producto sólido de un 30,0 %) mediante mezclado de 63,7 g de polímero 6, 37,7 g de agua VE y 7,3 g de dimetiletanolamina.

### Polímero 6b

- 5 Se obtuvo el polímero 6b (con un contenido en producto sólido de un 30,0 %) mediante mezclado de 65,2 g de polímero 6, 44,4 g de agua VE, 1,5 g de ácido itacónico y 8,5 g de dimetiletanolamina.

### Polímero 7

- 10 En un mecanismo de agitación piloto de 2 l, con agitador de ancla y termómetro interno, se gasificaron con nitrógeno y se calentaron a 90°C 215,5 g de ácido itacónico en 292,8 g de n-butanol, mezclado con 147,7 de dimetiletanolamina. En el intervalo de 5 h se añadió una alimentación 1 constituida por 43,9 g de acrilonitrilo y 172,6 g de estireno, y en el intervalo de 6 h una alimentación 2 constituida por 25,9 g de peroxoato de terc-butilo en 233,4 de n-butanol. La mezcla de reacción se agitó una hora más a 90°C. Después se añadieron 4,3 g de peroxoato de terc-butilo en 59,6 g de n-butanol en el intervalo de 1 h, y se agitó 1 h más a 95°C. El paso se repitió 2 veces más con condiciones análogas, agitándose 2 h de modo subsiguiente tras la última adición. La temperatura en el baño de calefacción se aumentó a 120°C.

- 15 Tras adición de 250 g de agua VE se separó n-butanol por destilación azeotrópica mediante introducción de vapor de agua. El polímero obtenido proporciona una disolución amarilla oscura, transparente, con un contenido en producto sólido de un 34,7 %.

### Polímero 8

- 20 En un mecanismo de agitación piloto de 2 l, con agitador de ancla y termómetro interno, se gasificaron con nitrógeno y se calentaron a 90°C 179,6 g de ácido itacónico en 209,9 g de n-butanol y 104,9 g de agua VE. En el intervalo de 5 h se añadió una alimentación 1 constituida por 36,6 g de acrilonitrilo y 143,8 g de estireno, y en el intervalo de 6 h una alimentación 2 constituida por 21,6 g de peroxoato de terc-butilo en 194,4 de n-butanol. La mezcla de reacción se agitó una hora más a 90°C. Después se añadieron 3,6 g de peroxoato de terc-butilo en 32,4 g de n-butanol en el intervalo de 1 h, y se agitó 1 h más a 95°C. El paso se repitió 2 veces más con condiciones análogas, agitándose 2 h de modo subsiguiente tras la última adición. La temperatura en el baño de calefacción se aumentó a 105°C.

Tras adición de 123,1 g de dimetiletanolamina en 500 g de agua VE en el intervalo de 30 minutos se separó n-butanol por destilación azeotrópica mediante introducción de vapor de agua. El polímero obtenido proporciona una disolución amarilla, casi transparente, con un contenido en producto sólido de un 33,5 %.

### Polímero 9

- 30 En un mecanismo de agitación piloto de 2 l, con agitador de ancla y termómetro interno, se gasificaron con nitrógeno y se calentaron a 65°C 229,0 g de ácido itacónico en 311,1 g de tetrahidrofurano. En el intervalo de 5 h se añadió una alimentación 1 constituida por 46,7 g de acrilonitrilo y 183,3 g de estireno, y en el intervalo de 6 h una alimentación 2 constituida por 27,5 g de Wako V 65 en 247,9 g de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se agitó una hora más a 65°C. Después se añadieron 4,6 g de Wako V 65 en 41,3 g de tetrahidrofurano en el intervalo de 1 h, y se agitó 2 h más a 70°C. La temperatura en el baño de calefacción se aumentó a 95°C. Se destilaron 270 g de tetrahidrofurano. La temperatura en el baño de calefacción se aumentó a 100°C y se añadieron con dosificación 200 g de agua VE en el intervalo de 1 hora, en este caso se destilaron 170 g de tetrahidrofurano/agua VE.

- 40 Tras adición de 157,1 g de dimetiletanolamina en 600 g de agua VE en el intervalo de 60 minutos se destiló tetrahidrofurano mediante introducción de vapor de agua. El polímero obtenido proporciona una disolución amarilla, casi transparente, con un contenido en producto sólido de un 31,2 %.

### Parte II: controles técnicos de aplicación

- 45 Para el control técnico de aplicación se emplearon tres diferentes formulaciones anticorrosivas a base de dos dispersiones de estireno-acrilato acuosas comerciales para pinturas (Acronal® Optive 410, firma BASF Corp., así como Acronal® S 790, firma BASF AG), así como una muestra de laboratorio de una dispersión a base de acrilato de n-butilo y estireno como monómeros principales, que se obtuvo análogamente a la EP 1062282. Las dispersiones empleadas presentan las siguientes propiedades:

## ES 2 389 125 T3

	Acronal® Optive 410	Acronal® S 790	Muestra de laboratorio
Contenido en producto sólido	49-51 %	49-51 %	Aprox. 50-51 %
pH	7,5-8,5	7,5-9,0	Aprox. 9,5
Viscosidad	500-1000 cps (Brookfield)	700-1500 mPas (en 100s <sup>-1</sup> )	Aprox. 200 mPas (en 100s <sup>-1</sup> )
Densidad	1,06 g/cm <sup>3</sup>	1,08 g/cm <sup>3</sup>	No determinada
MFFT (Minimum Film-Forming-Temperature (según ASTM D 2354, o bien ISO 2115))	Aprox. 12°C	Aprox. 20°C	No determinada
Tamaño de partícula	Aprox. 110 nm	Aprox. 135 nm	Aprox. 125 nm

5 Para la obtención de las formulaciones según la invención se añadió a la respectiva dispersión de estireno-acrilato un 3 % en peso de copolímeros en cada caso (calculado como copolímero sólido respecto a la fracción de producto sólido de dispersión). A tal efecto se emplearon las disoluciones de copolímero que contienen butilglicol descritas anteriormente.

Con fines comparativos se obtuvo respectivamente una muestra sin adición de un inhibidor de corrosión polímero en el caso de esmaltes a base de Acronal® Optive 410, o bien Acronal® S 790, en la serie de ensayos a base de la muestra de laboratorio se añadió como comparación un inhibidor polímero alternativo.

### 10 Formulación recomendada para imprimaciones anticorrosivas

Bajo empleo de las dispersiones acuosas obtenidas, constituidas por copolímero de estireno-acrilato, con y sin adición de polímeros anticorrosivos, se obtuvieron preparados según la siguiente prescripción.

#### Esmalte a base de Acronal® Optive 410

15 Se mezclaron 393,4 g de la respectiva dispersión de polímero acuosa con 2,2 g de un antiespumante comercial para esmaltes (mezcla de polisiloxanos y sustancias sólidas hidrófobas en poliglicol; BYK® 022, firma Byk), a continuación se añadió por medio de un Dispermat una mezcla constituida por 0,6 g de un agente dispersante aniónico (fosfato ácido de un alcoxilato de alcohol graso; Lutensit® A-EP, firma BASF AG), 11,0 g de amoniaco concentrado y 58,6 g de agua. Bajo agitación se incorporó además una mezcla constituida por 7,2 g de fenoxipropanol (agente auxiliar filmógeno) y 7,2 g de bencina (intervalo de ebullición 180-210°C, agente auxiliar filmógeno).

20 A continuación se añadieron 85,0 g de un pigmento de hematita (Bayferrox® 130 M, firma Lanxess), 82,1 g de un pigmento anticorrosivo a base de fosfato de cinc (Heucophos® ZMP, fosfato de cinc modificado, firma Heubach), 36,0 g de silicato de magnesio (carga; talco 20 M 2, firma Luzenac), así como 127,8 g de una carga a base de sulfato de bario y sulfuro de cinc (30 % de ZnS) (Litopone® L, firma Sachtleben). La mezcla total se dispersó durante al menos 30 minutos con perlas de vidrio (Ø 3 mm). Después se añadieron bajo agitación adicional otros 25 166,4 g de dispersión de polímero, 1,9 g de BYK® 022, así como 3,7 g de una mezcla 1 : 1 constituida por agua y un inhibidor de corrosión comercial (inhibidor de corrosión L 1, firma Erbslöh), y se separaron por tamizado las perlas de vidrio.

30 Para concluir se combinó la carga con una mezcla constituida por 3,7 g de una disolución al 25 % de un agente espesante comercial a base de uretano (Collacral® PU 85, firma BASF AG) y 13,2 g de butilglicol (disolvente), así como, en caso dado, se reajustó el valor de pH a aproximadamente 9,5 con amoniaco concentrado. Se obtuvo 1000 g de una imprimación anticorrosiva con un 61 % de contenido en producto sólido y una concentración volumétrica de pigmento (PVK) de un 23 %.

#### Esmalte a base de Acronal® S 790

35 Se mezclaron 530,6 g de la respectiva dispersión de polímero acuosa con 2,8 g de un antiespumante comercial para esmaltes (combinación de hidrocarburos líquidos, ácido silícico hidrófobo, productos grasos, compuestos oxalquilados y emulsionantes no ionógenos; Agitan® 295, firma Münzing-Chemie), a continuación se añadió por medio de un Dispermat una mezcla constituida por 0,9 g de un agente dispersante aniónico (sal sódica de un ácido poliacrílico de peso molecular medio, al 35 % en agua; distribuidor de pigmento NL, firma BASF AG), 20,8 g de

## ES 2 389 125 T3

amoniaco concentrado y 115,7 g de agua. Bajo agitación se incorporó además una mezcla de 9,2 g de fenoxipropanol (agente auxiliar filmógeno) y 9,2 g de bencina (intervalo de ebullición 180-210°C, agente auxiliar filmógeno).

5 A continuación se añadieron 74,7 g de un pigmento de hematita (Bayferrox® 130 M, firma Lanxess), 74,7 g de un pigmento anticorrosivo a base de fosfato de cinc (Heucophos® ZMP, fosfato de cinc modificado, firma Heubach), 37,1 g de carbonato de calcio (carga; Millicarb, firma Omya), así como 112,2 g de una carga a base de sulfato de bario y sulfuro de cinc (30 % en peso de ZnS) (lithopone® L, firma Sachtleben). La mezcla total se dispersó durante al menos 30 minutos con perlas de vidrio (Ø 3 mm). Después se añadieron bajo agitación subsiguiente 1,9 g de Agitan® 295, 3,5 g de una mezcla 1 : 1 constituida por agua y un inhibidor de corrosión comercial (inhibidor de corrosión comercial L 1, firma Erbslöh), así como 1,9 g de un conservante de marmita a base de clorometil- y metilisotiazolona + N-/O-formales (Parmetol A 26, firma Schülke & Mayr), y se separaron por tamizado las perlas de vidrio.

15 Finalmente se combinó la carga con una mezcla constituida por 2,2 g de una disolución al 25 % de un agente espesante comercial a base de uretano (Collacral® PU 75, firma BASF AG) y 2,6 g de butilglicol (disolvente), así como, en caso dado, se reajustó el valor de pH a aproximadamente 9,5 con amoniaco concentrado. Se obtuvo 1000 g de una imprimación anticorrosiva con un 57 % de contenido en producto sólido y una concentración volumétrica de pigmento (PVK) de un 23 %.

Esmalte a base de muestra de laboratorio

20 Se mezclaron 250 g de la respectiva dispersión de polímero acuosa (aproximadamente al 50 %) con 1,14 g de un antiespumante comercial para esmaltes (mezcla de polisiloxanos y productos sólidos hidrófobos en poliglicol; BYK® 022, firma Byk), así como con 2,22 g de un agente humectante (Surfynol® 104, al 50 % en n-propanol; firma Air-Products), a continuación se añadió por medio de un Dispermat una mezcla constituida por 0,6 g de un agente dispersante aniónico (fosfato ácido de un alcoxilato de alcohol graso; Lutensit® A-EP, firma BASF AG), 1,56 g de amoniaco concentrado y 41,6 g de agua. Bajo agitación se incorporó además una mezcla de agentes auxiliares filmógenos constituida por 4,5 g de fenoxipropanol, 4,5 g de butilglicol y 4,5 g de bencina (intervalo de ebullición 180-210°C).

30 A continuación se añadieron 68,0 g de un pigmento de hematita (Bayferrox® 130 M, firma Lanxess), 65,9 g de un pigmento anticorrosivo a base de fosfato de cinc (Heucophos® ZMP, fosfato de cinc modificado, firma Heubach), 28,3 g de silicato de magnesio (carga; talco 20 M 2, firma Luzenac), así como 102,2 g de una carga a base de sulfato de bario y sulfuro de cinc (30 % en peso de ZnS) (lithopone® L, firma Sachtleben). La mezcla total se dispersó durante al menos 30 minutos con perlas de vidrio (Ø 3 mm). Después se añadieron bajo agitación subsiguiente 1,14 g de BYK® 022, así como 3,24 g de una mezcla 1 : 1 constituida por agua y un inhibidor de corrosión comercial (inhibidor de corrosión comercial L 1, firma Erbslöh), y se separaron por tamizado las perlas de vidrio.

35 Finalmente se combinó la carga con una mezcla constituida por 2,2 g de una disolución al 25 % de un agente espesante comercial a base de uretano (Collacral® PU 75, firma BASF AG) y 2,2 g de butilglicol (disolvente), así como, en caso dado, se reajustó el valor de pH a aproximadamente 9,5 con amoniaco concentrado. Se obtuvo aproximadamente 600 g de una imprimación anticorrosiva con aproximadamente un 66 % de contenido en producto sólido y una concentración volumétrica de pigmento (PVK) de un 35 %.

40 Aplicación de las formulaciones sobre chapas de acero, preparación para el ensayo de pulverizado salino

Las imprimaciones a analizar se diluyeron con agua completamente desalinizada a la viscosidad deseada, de 300 a 1000 mPas (medida con un 455N/65 Digital Rotothinner® de la firma Sheen Instruments), y se extendieron sobre una chapa de acero no galvanizado depurado (200 x 80 x 0,9 mm) con una rasqueta de vidrio; en este caso, el tamaño de ranura se selecciona de modo que resulta un grosor de capa seca de 60-85 µm.

45 Tras secado de seis días a temperatura ambiente, así como un temperado de un día a 50°C, se revistió el reverso de la chapa de ensayo para protección ante corrosión con un esmalte basado en disolvente, y del mismo modo se pegaron los cantos con Tesa®-Film.

A continuación, la chapa de ensayo en el lado revestido con la imprimación a analizar se rascó hasta el sustrato con un agujón de rayado.

50 Ensayo de pulverizado salino/valoración

Con las muestras se llevó a cabo un ensayo de pulverizado salino según DIN EN ISO 7253, para los esmaltes a base de Acronal® Optive 410, así como Acronal® S 790, el tiempo de ensayo ascendía a 400 h, para los esmaltes a base de la muestra de laboratorio ascendía a 576 h.

55 En este caso, la valoración se efectuó mediante comparación óptica de las muestras sometidas a ensayo con el standard predeterminado por ISO 7253.

Para la valoración del comportamiento de corrosión

Propagación de burbujas en la grieta

Eliminación mínima, o bien máxima, en mm de burbujas ocasionadas por corrosión partiendo del punto de lesión artificial según ISO 4628-2.

5 Eliminación de adherencia en la grieta

En contrapartida al corte reticular (véase a continuación), la adherencia de esmalte se analiza en el entorno directo del punto de lesión artificial. A tal efecto, inmediatamente tras el ensayo de pulverizado salino se pega el revestimiento a lo largo de la grieta con una banda adhesiva, se corta el esmalte en los bordes de la banda adhesiva, y después se retira la banda adhesiva ("Tesa®-Abriss"). Se mide la distancia mínima, o bien máxima, en mm del fondo metálico descubierto por la rotura, partiendo del punto de lesión artificial.

10

Oxidación inferior en la grieta

Partiendo del punto de lesión artificial se forma óxido por debajo del revestimiento. El valor indica la distancia mínima, o bien máxima, en mm del óxido de hierro formado en este caso, medido desde la grieta; en este caso, antes de la toma de muestras se liberó el fondo metálico habitualmente mediante la "Tesa®-Abriss" mencionada anteriormente.

15

Corrosión de superficie

Fracción de superficie corroída en proporción con el área total de la chapa de ensayo en [%].

Corte reticular (según DIN EN ISO 2409)

Por medio del ensayo de corte reticular se determina la adherencia de esmalte sobre el fondo. A tal efecto, tras el ensayo de pulverizado salino se corta un retículo constituido por varias secciones (distancia de líneas 2 mm) en el esmalte, se pega con una banda adhesiva, y después se retira la banda adhesiva. Se valoró la apariencia del retículo tras retirar la banda adhesiva. Se indican notas de 0 a 5 según la siguiente escala.

20

GT 0 los bordes de corte son completamente lisos, y no se ha desprendido ninguno de los cuadrados del retículo.

25

GT 1 el revestimiento se ha desprendido a lo largo de los bordes de corte, pero la superficie desprendida no es esencialmente mayor que un 15 % de superficie de corte reticular.

GT 2 la superficie reticular desprendida es claramente mayor que un 15 %, pero no es esencialmente mayor que un 35 %.

30

GT 3 el revestimiento se ha desprendido parcial o completamente en bandas anchas a lo largo de los bordes de corte, o algunos cuadrados se han desprendido completa o parcialmente.

GT 4 la superficie reticular afectada, no obstante, no es mayor que un 65 %.

GT 5 cualquier desprendimiento que se puede clasificar como más fuerte que GT 4.

35

Los resultados del ensayo se reúnen en la tabla 1 (esmaltes a base de Acronal® Optive 410), así como 2 (esmaltes a base de Acronal® S 790). En la figura 1 (esmaltes a base de Acronal® Optive 410), así como 2 (esmaltes a base de Acronal® S 790), se reúnen tomas de superficie de muestra del ensayo en blanco y esmaltes con polímero 3.

40

Los datos en las tablas 1 y 2, así como las figuras, muestran que la corrosión se inhibe claramente mediante los copolímeros empleados según la invención (polímeros 1a, 1b, 2a, 2b y 3) en comparación con una muestra sin inhibidores de corrosión polímeros. Mientras en que en el caso de esmaltes a base de Acronal® Optive 410 se llega a una marcada formación de burbujas en la grieta, acompañada de pérdida de adherencia y oxidación inferior en la muestra comparativa sin inhibidor de corrosión, esta tendencia se reduce claramente, o bien no está presente en los ejemplos según la invención. Se puede establecer una analogía para los esmaltes a base de Acronal® S 790, en los que la muestra comparativa sin inhibidor de corrosión se ha corroído en la superficie total, mientras que la corrosión superficial se pudo reducir claramente a hasta un 10-20 % en el caso de adición de copolímeros según la invención.

## ES 2 389 125 T3

Tabla 1: relación de resultados en el ensayo de pulverizado salino de esmaltes a base de Acronal® Optive 410

	Ensayo en blanco	Polímero 1a	Polímero 1b	Polímero 2a	Polímero 2b	Polímero 3
Inhibidor de corrosión polímero	nulo	AN/IS/S (35/15/50)	AN/IS/S (35/15/50)	AN/IS/S (50/20/30)	AN/IS/S (50/20/30)	AN/IS/S (20/40/40)
Grosor de capa [µm]	67-82	66-82	66-75	66-81	68-81	67-88
Burbujas en la grieta [mm]	7,7-borde	0-borde	0-borde	0-18,3	0-11,3	0-6,0
Eliminación de adherencia en la grieta [mm]	5,0-9,0 y burbujas	2,0-9,0 y burbujas	1,6-10,6 y burbujas	1,0-9,8	0,5-4,0	0
Oxidación inferior en la grieta [mm]	1,6-4,9	0-1,0	0-0,5	0-3,2	1,0-2,8	0
AN: acrilonitrilo, IS: ácido itacónico, S: estireno						

5 Tabla 2: relación de resultados en el ensayo de pulverizado salino de esmaltes a base de Acronal® S 790

	Ensayo en blanco	Polímero 1a	Polímero 1b	Polímero 2a	Polímero 2b	Polímero 3
Inhibidor de corrosión polímero	nulo	AN/IS/S (35/15/50)	AN/IS/S (35/15/50)	AN/IS/S (50/20/30)	AN/IS/S (50/20/30)	AN/IS/S (20/40/40)
Grosor de capa [µm]	68-78	64-77	72-85	64-71	65-74	68-76
Corrosión por superficie	100 %	Aprox. 20 %	Aprox. 20 %	Aprox. 10 %	Aprox. 80 %	Aprox. 10 %
Corte reticular tras ensayo de pulverizado salino	Gt 5	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 5	Gt 0
AN: acrilonitrilo, IS: ácido itacónico, S: estireno						

## ES 2 389 125 T3

Tabla 3: relación de resultados en el ensayo de pulverizado salino de esmaltes a base de la muestra de laboratorio

	Comparativo	Polímero 3	Polímero 4a	Polímero 4b	Polímero 4c	Polímero 5a	Polímero 5b	Polímero 7
Grosor de capa [μm]	65-79	66-81	65-78	71-88	69-81	69-88	66-78	69-80
Oxidación inferior en la grieta [mm]	2-25 y burbujas	1-7 y burbujas	5-25	2-25	1-25	9-24	2-19	2-13
Corrosión por superficie	55 %	13 %	30 %	27 %	22 %	50 %	15 %	27 %
AN: acrilonitrilo, IS: ácido itacónico, S: estireno								

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la aplicación de capas anticorrosivas sobre superficies metálicas, en el que se aplica sobre la superficie metálica desnuda, o revestida previamente, un preparado endurecible bajo condiciones atmosféricas en un espesor de al menos 15 µm, conteniendo el preparado al menos
- 5 - un 15 a un 70 % en peso de al menos un sistema de agente aglutinante (A) endurecible bajo condiciones atmosféricas,
- un 1 a un 70 % en peso de al menos un componente (B), seleccionado a partir del grupo de cargas finamente divididas, pigmentos o colorantes,
- un 0,1 a un 40 % en peso de un agente anticorrosión polímero (C), así como
- 10 - un 5 a un 83,9 % en peso de al menos un disolvente (D),
- refiriéndose las cantidades respectivamente a la cantidad total de componentes de la formulación, y tratándose en el caso del sistema anticorrosión polímero de un copolímero (C), que está constituido por los siguientes componentes monómeros:
- 15 (C1) un 5 a un 60 % en peso de al menos un monómero con insaturación monoetilénica, que presenta al menos uno, de modo preferente exactamente un grupo nitrilo,
- (C2) un 10 a un 70 % en peso de al menos un monómero con insaturación monoetilénica, que comprende al menos un grupo ácido,
- (C3) un 20 a un 80 % en peso de al menos un hidrocarburo aromático con insaturación monoetilénica, así como
- 20 (C4) opcionalmente un 0 a un 25 % en peso de otros monómeros con insaturación etilénicas distintos de (C1) a (C3),
- refiriéndose la cantidad respectivamente a la cantidad total de unidades estructurales monómeras en el copolímero, y subsiguiente endurecimiento de la capa aplicada bajo condiciones atmosféricas, entendiéndose por condiciones atmosféricas temperaturas de endurecimiento de más de 0 a 40°C en presencia de aire, y una humedad relativa de
- 25 un 10 a un 80 %.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso del monómero (C1) se trata de acrilonitrilo.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en el caso del monómero (C3) se trata de estireno.
- 30 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el caso del monómero (C2) se trata de ácido itacónico.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los grupos ácido pueden estar completa o parcialmente neutralizados.
- 35 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la cantidad de monómero (C1) asciende a un 5 hasta un 45 % en peso, de monómero (C2) a un 15 hasta un 60 % en peso, y de monómero (C3) a un 30 hasta un 70 % en peso.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque está presente al menos un monómero (C4) en una cantidad de un 0,1 a un 25 % en peso.
- 40 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque en el caso del monómero (C4) se trata de un monómero que comprende grupos OH, con insaturación monoetilénica.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en el caso de la superficie metálica se trata de la superficie de acero, cinc o aleaciones de cinc, aluminio o aleaciones de aluminio.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el caso de los grupos ácidos del monómero (C2) se trata de grupos carboxilo y/o grupos ácido sulfónico.
- 45 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el caso del sistema de agente aglutinante se trata de al menos uno seleccionado a partir del grupo de dispersiones acuosas o predominantemente acuosas de poliacrilatos, o bien copolímeros de estireno-acrilato (A1), polímeros de estireno-alcadieno (A2), poliuretanos (A3) o resinas alquídicas (A4).

## ES 2 389 125 T3

- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se trata de las superficies de edificios metálicos o construcciones metálicas.
- 5 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se trata de la superficie de edificios, puentes, postes eléctricos, tanques, contenedores, edificios, oleoductos, centrales térmicas, instalaciones químicas, barcos, grúas, empalizadas, tablestacados, armaduras, tubos, tanques, accesorios de tubos, bridas, acoplamientos, naves, techos y acero de construcción.
- 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el grosor de capa de la capa endurecida asciende al menos a 25  $\mu\text{m}$ .
- 10 15.- Preparado para la aplicación de capas anticorrosivas sobre superficies metálicas para la protección anticorrosión atmosférica, que comprende al menos los siguientes componentes:
- (A) un 15 a un 70 % en peso de al menos un sistema de agente aglutinante (A) endurecible bajo condiciones atmosféricas según la reivindicación 11,
- (B) un 1 a un 70 % en peso de al menos un componente (B), seleccionado a partir del grupo de cargas finamente divididas, pigmentos o colorantes,
- 15 (C) un 0,1 a un 40 % en peso de copolímero (C) según una de las reivindicaciones 1 a 8 o 10, así como
- (D) un 5 a un 83,9 % en peso de al menos un disolvente (D),
- refiriéndose las cantidades respectivamente a la cantidad total de componentes de la formulación.