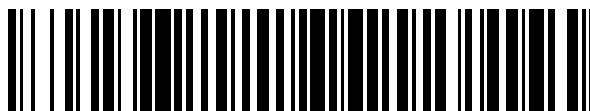


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 906**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/08** (2006.01)

**C08F 226/06** (2006.01)

**C08F 230/02** (2006.01)

**C09D 139/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2007 E 07728219 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2013297**

54 Título: **Método para la aplicación de revestimientos protectores contra la corrosión sobre superficies metálicas**

30 Prioridad:

**26.04.2006 EP 06113119**

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

**18.11.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**VANDERMEULEN, GUIDO;  
GÖTHLICH, ALEXANDER;  
HICKL, MARKUS;  
DORNBUSCH, MICHAEL;  
FERNANDEZ GONZALEZ, MONICA;  
ROSCHMANN, KONRAD y  
BERGMANN, HERMANN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 429 906 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para la aplicación de revestimientos protectores contra la corrosión sobre superficies metálicas.

- La presente invención se refiere a un método para la aplicación de revestimientos protectores contra la corrosión, en particular de placas de pretratamiento integrado o de capas para la protección atmosférica contra la corrosión, sobre superficies metálicas, en el cual se emplean copolímeros que exhiben como elementos constitutivos monoméricos monómeros que exhiben heterociclos de nitrógeno, monómeros que exhiben grupos ácido así como monómeros vinil aromáticos. Se refiere además a dichos copolímeros así como preparaciones para la aplicación de revestimientos protectores contra la corrosión.
- Como regla, los objetos metálicos, componentes, estructuras o construcciones metálicas de materiales metálicos comunes tienen que ser protegidos contra la corrosión. Un papel esencial en la protección contra la corrosión ocupan los revestimientos con los cuales las superficies metálicas son protegidas ante la influencia de los medios corrosivos. Los sistemas adecuados de revestimiento para la protección contra la corrosión contienen comúnmente uno o varios agentes ligantes, pigmentos de protección contra la corrosión, dado el caso inhibidores orgánicos de la corrosión así como otros componentes y aditivos.
- Para la aplicación de revestimientos protectores contra la corrosión pueden utilizarse diferentes técnicas.
- Para la construcción de piezas de trabajo metálicas de pared delgada como por ejemplo carrocerías de automóviles, máquinas o revestimientos de fachadas, se le da forma final a láminas metálicas adecuadas y se les coloca por medio de técnicas adecuadas. El material crudo para esto son comúnmente largas bandas metálicas, que son producidas mediante el laminado del metal y para el almacenamiento y transporte son curvadas hasta formar rollos (denominados "bobinas").
- Mientras que el tratamiento de protección contra la corrosión en el pasado se hacía esencialmente en la pieza de trabajo metálica terminada, por ejemplo una carrocería de automóvil soldada conjuntamente, en tiempos recientes el tratamiento de protección contra la corrosión se hace de manera creciente en el metal en banda en sí mismo por medio de "cobertura de la bobina".
- Se entiende por "cobertura en la bobina" al revestimiento continuo de bandas metálicas, bandas de aluminio o de acero con materiales adecuados de revestimiento en una instalación para cobertura de bobinas.
- En el curso de un proceso de cobertura en bobina, en tanto se requiera, por regla general se limpian primero que todo las bandas metálicas. En un proceso convencional de cobertura en bobina, el verdadero tratamiento de protección contra la corrosión tiene dos etapas:
- Se aplica primero una capa delgada de tratamiento previo ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Esta capa debería aumentar la estabilidad ante la corrosión y servir para el mejoramiento de la adherencia de etapas subsiguientes de laca sobre la superficie metálica. Para esto se conocen baños de tratamiento previo que contienen Cr(VI), Cr(III) así como también libres de cromato.
  - Después de eso se aplica una capa base ("*primer*"). Comúnmente el espesor de capa seca está en aproximadamente 5 - 8  $\mu\text{m}$ . Para esto se emplean por regla general lacas adecuadas secadas al horno y/o lacas curadas fotoquímicamente.
- Sobre la banda metálica así tratada previamente pueden aplicarse, dependiendo del propósito de empleo, una o varias capas de laca de cobertura ("*Topcoat*"). Esto puede ocurrir aún en la instalación de cobertura de bobina y/o también antes de un punto de tiempo posterior.
- En la ilustración 1 se representa esquemáticamente la construcción de capas de una banda metálica revestida de esta forma. Se aplica sobre el metal (1) una capa convencional de tratamiento previo (2), una capa base (3) así como una o también varias diferentes etapas de laca de cobertura (4). El revestimiento en dos etapas de la banda metálica con la capa de tratamiento previo (2) y una capa base (3) es muy costoso. Además en el mercado aumenta de manera creciente la demanda por sistemas para la protección contra la corrosión libres de Cr(VI). De allí que es deseable, en lugar de la capa de tratamiento previo (2) y la capa base orgánica (3) aplicar una única capa integrada de tratamiento previo (2'), que asuma la fusión de ambas capas. En la ilustración 2 se muestra tal construcción de capas a modo de ejemplo y esquemáticamente. Mediante tal proceso de una etapa, la producción de una banda metálica revestida es claramente simplificada.
- En las construcciones metálicas móviles como por ejemplo edificios, puentes, torres de transmisión, tanques de aceite, tuberías, plantas generadoras o plantas químicas naturalmente no pueden aplicarse los revestimientos de protección contra la corrosión como se describió, sino que son extendidos o atomizados comúnmente *in situ*. El secado y curado de tales revestimientos de protección contra la corrosión ocurre bajo condiciones atmosféricas, por consiguiente a temperatura ambiente así como en presencia de aire y humedad común del aire. Esta clase de protección contra la corrosión es denominada como protección atmosférica contra la corrosión, frecuentemente dependiendo del tipo de carga de corrosión como protección contra la corrosión ligera, media o pesada.

WO 2004/81128 manifiesta el empleo de polímeros que incluyen más de 45 a 100 % en peso de vinilimidazol, para la pasivación de las superficies metálicas. Además los polímeros pueden incluir hasta 50 % en peso de N-vinillactama, compuestos heteroaromáticos de vinilo, vinilésteres o (met)acrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> así como 0 a 5 % en peso de monómeros monoetilénicamente insaturados que exhiben grupos ácido.

5 La EP-A 1 288 338 manifiesta copolímeros de ácido maleico o bien anhídrido maleico y olefinas. A las unidades de ácido maleico pueden subsecuentemente añadirse unidades de grupos funcionales imidazol, en una reacción análoga de polímeros mediante reacción con 1-(3-aminopropil)imidazoles. Los polímeros pueden ser empleados como inhibidores de corrosión en sistemas acuosos.

10 La JA-70 37034 manifiesta copolímeros de monómeros que exhiben 2 a 40 % en peso de grupos imidazol, 3 a 50 % en peso de monómeros que exhiben grupos carboxilo así como 2 a 50 % en peso de monómeros que exhiben grupos OH. Además pueden estar presentes otros monómeros, por ejemplo acrilatos. Los polímeros pueden ser empleados para revestimientos, en particular en placas de electroinmersión.

15 La WO 93/07190 manifiesta copolímeros de 1 a 20 % en peso de vinilimidazol y/o dimetilaminopropilmetacrilamida, 0 a 50 % en peso de monómeros que exhiben grupos OH, 0 a 50 % en peso de monómeros que exhiben grupos carboxilo así como 30 a 85 % en peso de otros monómero etilénicamente insaturados. Los copolímeros pueden ser empleados por ejemplo como agentes ligantes en lacas para reparación de autos.

20 La JP-A 2001-215712 manifiesta copolímeros de monómeros básicos, ácidos así como monómeros derivados de ellos a base de sales de alquil- o bien aril- amonio o fosfonio. En concreto se manifiesta un copolímero de 70 % en peso de N-vinilimidazol, 10 % en peso de ácido metacrílico y 20 % en peso de cloruro de vinilbenciltributildifosfonio así como un copolímero de 50 % en peso de vinilimidazol, 40 % en peso de ácido vinilbencilfosfónico así como 20 % en peso de cloruro de vinilbenciltrietilamonio. No se manifiestan hidrocarburos vinilaromáticos como comonómeros.

La DE-A 25 47 970 manifiesta copolímeros como agentes ligantes para colorantes para pintura los cuales contienen 0,5 a 5 % en peso de vinilimidazol así como ésteres de ácido metacrílico derivados de ellos, estireno, vinilésteres o etileno.

25 La DE 1 223 247 manifiesta copolímeros solubles en agua para el encolado de papel, el cual incluye 5 a 95 % en peso de vinilimidazol así como 95 a 5 % en peso de otros comonómeros, por ejemplo ácido acrílico.

30 La EP 0 699 632 A1 se refiere al empleo de copolímeros para la prevención de la corrosión y deposición en sistemas que conducen fluidos de alta entalpía, donde el fluido de alta entalpía es puesto en contacto con una cantidad eficaz de al menos un copolímero. Tales copolímeros son obtenibles mediante reacción de al menos un monómero vinílicamente insaturado el cual exhibe al menos un grupo carboxilo con al menos un monómero vinílicamente insaturado, el cual exhibe al menos un grupo amino terciario.

35 La US 5,483,004 se refiere a un copolímero de acrilato que contiene grupos amino, grupos carboxilo y dado el caso grupos hidroxilo, donde se produce tal copolímero de acrilato mediante polimerización en solución por radicales libres a temperaturas de 80 ° a 150 °C, empleando al menos un monómero etilénicamente insaturado con un grupo amino terciario. Se emplea de 1 a 20 % en peso de vinilimidazol y/o dimetilaminopropilmetacrilamida, 0 a 50 % en peso de uno o varios monómeros que contienen grupos hidroxilo, 0 a 50 % en peso de uno o varios monómeros que contienen grupos carboxilo y 30 a 85 % en peso de por lo menos otro monómero etilénicamente insaturado que puede ser transformado en copolímero. Se hace reaccionar entonces el copolímero de acrilato con grupos anhídrido carboxílico, donde la cantidad de anhídrido carboxílico es elegida de modo que el copolímero resultante exhibe un número ácido deseado. Además la US 5,483,004 describe agentes de revestimiento a base de solvente que incluyen copolímeros de acrilato como agente ligante. Además se describen aplicaciones como lacas para reparación de autos o mezclas de lacas claras.

40

Sin embargo ninguno de los escritos citados manifiesta los copolímeros definidos al principio así como métodos para la aplicación de revestimientos protectores contra la corrosión empleando tales copolímeros, en particular ningún método continuo para la aplicación sobre bandas metálicas de revestimientos integrados protectores contra la corrosión.

45 WO 2005/078025 manifiesta capas para el tratamiento previo integrado así como un método para la aplicación de capas de tratamiento previo integrado, las cuales contienen como agente para la protección contra la corrosión, ésteres del ácido ditiofosfórico. Nuestra inscripción de patente aún no publicada WO 2006/084879 manifiesta un método para la aplicación de capas de tratamiento previo integrado, las cuales contienen como agente de protección contra la corrosión, ácido ditiofosfónico. No se manifiesta la aplicación de agentes poliméricos de protección contra la corrosión.

50 Fue objetivo de la invención poner a disposición un método mejorado para la aplicación de revestimientos protectores contra la corrosión, en particular de capas de tratamiento previo integrado así como capas para la protección atmosférica contra la corrosión, revestimientos protectores contra la corrosión mejorados así como agentes mejorados para la protección contra la corrosión.

De acuerdo con ello se encontró un método para la aplicación de revestimientos protectores contra la corrosión sobre superficies metálicas, en el cual se trata la superficie metálica con una preparación que incluye por lo menos un sistema de agente ligante (A) que puede ser curado o entrelazado, un componente (B) elegido de entre el grupo de sustancias de relleno, pigmentos o colorantes finamente divididos, así como un agente polimérico de protección contra la corrosión (C), donde el agente polimérico de protección contra la corrosión es un copolímero (C), el cual está constituido los siguientes elementos monoméricos constituyentes:

(C1) 25 a 65 % en peso de N-vinilimidazol,

(C2) 15 a 45 % en peso de por lo menos un monómero monoetilénicamente insaturado, el cual incluye por lo menos un grupo ácido,

(C3) 15 a 45 % en peso de por lo menos un hidrocarburo aromático monoetilénicamente insaturado, así como

(C4) de modo opcional 0 a 15 % en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados diferentes de (C1) a (C3),

donde en cada caso la cantidad está referida a la cantidad total de todas las unidades modulares monoméricas en el copolímero.

En una forma preferida de operar de la invención, es un método para la aplicación de capas integradas de tratamiento previo, que son aplicadas empleando un sistema de agente ligante que puede ser entrelazado térmicamente y/o por vía fotoquímica, y después de ello la capa es entrelazada térmicamente y/o por vía fotoquímica.

En otra forma preferida de operar de la invención, es un método para la protección atmosférica contra la corrosión, en el cual se emplea un sistema de agente ligante que puede ser curado bajo condiciones atmosféricas, y después de la aplicación se cura la capa bajo condiciones atmosféricas.

En otro aspecto, la invención se refiere a copolímeros de la definición mencionada al principio, así como formulaciones para la aplicación de revestimientos protectores contra la corrosión, los cuales incluyen los copolímeros mencionados al principio.

De modo sorprendente se encontró que los copolímeros acordes con la invención conducen a revestimientos protectores contra la corrosión mejorados. Los copolímeros imparten a las superficies una buena protección contra la corrosión, una buena adherencia y pueden mejorar de manera significativa también las propiedades mecánicas de la laca. Mediante la introducción de grupos funcionales adicionales hidroxilo y/o amino puede mejorarse la unión de los copolímeros al sistema de agente ligante. Adicionalmente el copolímero tiene una cierta anfilia, por consiguiente tiene la capacidad de estabilizar superficie límite como metal-laca, laca-ambiente, superficies límite hidrófoba-hidrófila en la laca.

Índice de las figuras

Figura 1: corte a través de una banda metálica revestida por tratamiento previo en dos etapas según el estado de la técnica

Figura 2: corte a través de una banda metálica revestida con tratamiento previo integrado acorde con la invención.

Para la invención se cumple específicamente lo siguiente:

#### Copolímero (C)

El copolímero (C) acorde con la invención está constituido de los monómeros (C1), (C2), (C3) así como opcionalmente (C4), donde evidentemente pueden emplearse en cada caso varios monómeros (C1), (C2), (C3) diferentes o bien opcionalmente (C4). Aparte de (C1), (C2), (C3) y dado el caso (C4) no están presentes otros monómeros.

#### Monómeros (C1)

El monómero (C1) es 1-vinilimidazol.

La cantidad del monómero (C1) es, acorde con la invención, 25 a 65 % en peso referida al peso total de todas las unidades monoméricas constituyentes en el copolímero (C). Preferiblemente la cantidad es de 30 a 60 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 35 a 55 % en peso.

#### Monómeros (C2)

Los monómeros (C2) son monómeros monoetilénicamente insaturados, que exhiben por lo menos un grupo ácido. Los grupos ácidos pueden estar presentes como grupos ácido libres o también de modo total o parcial como sales.

Preferiblemente el grupo ácido es por lo menos uno elegido de entre el grupo de los radicales carboxilo, radicales ácido fosfórico, radicales ácido fosfónico y radicales ácido sulfónico.

5 Los ejemplos de monómeros con grupos COH incluyen ácido (met)acrílico, ácido vinilacético, ácido crotonico o ácido isocrotonico. Pueden ser también monómeros con 2 grupos COH. Los ejemplos incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido metilfumárico, ácido metilmaleico, diácido metilmaleico así como dado el caso los correspondientes anhídridos cíclicos. Son monómeros preferidos con grupos COH, ácido (met)acrílico así como ácido itacónico.

10 Los ejemplos de monómeros, que exhiben grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico incluyen ácido vinilfosfónico, monoviniléster de ácido fosfórico, ácido alilfosfónico, monoaliléster de ácido fosfórico, ácido 3-butenilfosfónico, (mono-3-butenil)éster de ácido fosfórico, mono-(4-viniloxibutil)éster de ácido fosfórico, (fosfonoxietil) éster de ácido acrílico, (fosfonoxietil)éster de ácido metacrílico, mono-(2-hidroxi-3-viniloxi-propil)éster de ácido fosfórico, mono-(1-fosfonoximetil-2-viniloxi-etil)-éster de ácido fosfórico, mono-(3-aliloxi-2-hidroxi-propil)éster de ácido fosfórico, mono-2-(alilox-1-fosfonoximetil-etil)éster de ácido fosfórico, 2-hidroxi-4-viniloximetil-1,3,2-dioxafosfol o 2-hidroxi-4-aliloximetil-1,3,2-dioxafosfol. Como monómero preferido que exhibe grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico está el ácido vinilfosfónico.

15 Los ejemplos de monómeros que contiene grupos ácido sulfónico incluyen ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, sulfonato de estireno, ácido vinilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o ácido 2-(metilacriloil)etilsulfónico. Como monómero preferido que contiene grupos ácido sulfónico está el ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

20 Para métodos para la aplicación de revestimientos protectores integrados contra la corrosión se emplean como monómero (C2) de modo particular preferiblemente monómeros que exhiben grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico, de modo muy particular se prefiere el ácido vinilfosfónico.

En la protección atmosférica contra la corrosión se emplean como monómero (C2) de modo particular preferiblemente monómeros que contiene grupos COH- y ácido sulfónico, se prefiere de modo muy particular preferiblemente el ácido itacónico.

25 La cantidad de todos los monómeros (C2) juntos es, acorde con la invención, de 15 a 45 % en peso referida a la cantidad total de todas las unidades estructurales monoméricas en copolímero (C). Preferiblemente la cantidad es de 20 a 40 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 22 a 36 % en peso.

#### Monómeros (C3)

Los monómeros (C3) son por lo menos un hidrocarburo aromático monoetilénicamente insaturado.

30 Los ejemplos de tales hidrocarburos incluyen en particular estireno así como derivados de estireno, como  $\alpha$ -metilestireno, 2-viniltolueno, 4-viniltolueno o alilbenceno.

De modo particular se prefiere estireno.

La cantidad de todos los monómeros (C3) juntos es, acorde con la invención, de 15 a 45 % en peso referida a la cantidad total de todas las unidades constituyentes monoméricas en el copolímero (C). Preferiblemente la cantidad es de 20 a 40 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 25 a 35 % en peso.

#### 35 Monómeros (C4)

40 Los copolímeros (C) acordes con la invención empleados pueden además contener como unidades modulares aún preferiblemente 0 a 15 % en peso y de modo particular preferiblemente 0 a 10 % en peso de otros monómeros monoetilénicamente insaturados (C4), que son diferentes de (C1), (C2) y (C3) pero pueden formar copolímeros con (C1), (C2) y (C3). En caso de ser necesario, tales monómeros pueden ser empleados para el ajuste fino de las propiedades del copolímero (C).

El experto encuentra una adecuada elección respecto al tipo y cantidad de tales monómeros (C), dependiendo de las propiedades deseadas así como de la aplicación deseada del polímero.

45 Ejemplos para los monómeros (C) incluyen alquilésteres C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub> del ácido (met)acrílico, como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, butil(met)acrilato o 2-etilhexil (met)acrilato. Otros ejemplos incluyen vinil o aliléteres como por ejemplo metilviniléter, etilviniléter o vinilésteres como por ejemplo vinilacetato o vinilpropionato. Además pueden emplearse también monómeros básicos como acrilamidas o acrilamidas alquil-sustituidas, como por ejemplo acrilamida, metacrilamida, N-tert.-butilacrilamida o N-metil(met)acrilamida.

En una forma particularmente preferida de operar de la invención, el monómero (C4) es un monómero que exhibe grupos OH. En particular pueden ser hidroxialquilésteres C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> del ácido (met)acrilico, como por ejemplo 2-hidroxiethyl(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato o butanodiol-1,4-mono-acrilato. Se prefiere 2-hidroxietilacrilato.

5 Además preferiblemente puede ser un monómero que exhibe un grupo -NH<sub>2</sub>, o bien un monómero que por hidrólisis puede formar grupos -NH<sub>2</sub>. Un ejemplo de un monómero tal es la N-vinilformamida.

Los grupos OH y/o NH<sub>2</sub> pueden servir para una mejor unión del copolímero (C) al sistema de agente ligante, en lo cual ellos reaccionan con componentes adecuados del sistema de agente ligante.

10 En tanto estén presentes, las cantidades de los monómeros (C4) son por regla general 1 a 15 % en peso, referidas a la cantidad total de todas las unidades modulares monoméricas en el copolímero (C). Preferiblemente la cantidad es de 2 a 10 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 3 a 7 % en peso.

15 Los monómeros (C4) pueden ser también monómeros con efecto entrelazante con dos o varios dobles enlaces aislados, etilénicamente insaturados. Los ejemplos incluyen di- o bien poli(met)acrilatos como etilenglicoldi(met)acrilato o butanodiol-1,4-di(met)acrilato, di-, tri- o tetraetilenglicoldi(met)acrilato o tri-metilolpropanotri(met)acrilato. Sin embargo, los copolímeros (C) no deberían estar muy fuertemente entrelazados. En caso de que estén presentes monómeros que entrelazan, sus cantidades no deberían superar por regla general 4 % en peso respecto a la suma de todos los monómeros, preferiblemente 3 % en peso y de modo particular preferiblemente 2 % en peso.

#### Producción de los copolímeros (C)

20 La producción de los copolímeros (C) empleados de acuerdo con la invención es hecha preferiblemente por medio de polimerización por radicales libres. La ejecución de una polimerización por radicales libres, incluyendo los equipos requeridos para ello, es en principio conocida por los expertos. La polimerización es ejecutada preferiblemente empleando iniciadores de polimerización que se descomponen térmicamente. Preferiblemente pueden emplearse peróxidos como iniciadores térmicos. Puede hacerse la polimerización también evidentemente por vía fotoquímica.

Como solventes pueden emplearse preferiblemente monoalcoholes. Los ejemplos de monoalcoholes adecuados incluyen alcohalcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y en particular 2-butoxietanol.

25 La polimerización por radicales libres con iniciadores térmicos puede ser hecha a 60 a 250°C, preferiblemente 70 a 220°C, de modo particular preferiblemente a 80 a 200°C y en particular a 100 a 170°C. La cantidad de iniciador es de 0,1 a 15 % en peso respecto a la cantidad de los monómeros, preferiblemente 3 a 12 % en peso y de modo particular preferiblemente 5 a 9 % en peso. Por regla general es aconsejable una cantidad de aproximadamente 6 % en peso. La duración de la polimerización es comúnmente de 1 a 40 h, preferiblemente 3 a 25 h y de modo particular preferiblemente 7 a 15 h. En caso  
30 de requerirse, pueden aislarse del solvente los copolímeros, según métodos conocidos por los expertos.

Los grupos ácido del polímero pueden ser neutralizados antes, durante o después de la polimerización, también completa o preferiblemente en forma parcial. Una neutralización parcial conduce a una mejor introducción de los monómeros en el polímero, es decir se obtienen polímeros con contenido bajo de monómero residual.

35 Los ejemplos de bases adecuadas para la neutralización incluyen en particular mono-, di- y trialquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineales, cíclicas y/o ramificadas, mono-, di- o trialcanolaminas C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineales o ramificadas, en particular mono-, di- o trialcanoaminas, alquiléteres C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineales o ramificados, mono-, di- o trialcanolaminas C<sub>1</sub>- C<sub>8</sub> lineales o ramificadas, oligo y poliaminas como por ejemplo dietilentriamina.

40 La neutralización puede ser hecha preferiblemente antes o durante la polimerización. La cantidad óptima de base es guiada según el monómero ácido empleado en cada caso. Dependiendo del monómero ácido empleado puede ajustarse el grado de neutralización durante la polimerización, de manera que se obtiene el contenido óptimo de monómero residual. Para el empleo de monómeros con grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico, en particular de ácido vinilfosfónico, resultan cantidades de 5 a 100 mol % de base, preferiblemente 15 a 75 mol %, y particularmente preferido 25 mol %, referidas a la cantidad empleada del mejor contenido de monómero residual. Con empleo de ácido itacónico resulta 0 a 40 mol % de base, preferiblemente 0 a 25 mol %, referida a la cantidad empleada del mejor contenido de monómero residual.

45 Las soluciones orgánicas obtenidas de los copolímeros modificados pueden ser empleadas directamente para la formulación de preparaciones orgánicas que pueden ser entrelazadas. Evidentemente puede aislarse de allí el polímero también según métodos conocidos por los expertos.

Para la incorporación de formulaciones acuosas puede añadirse convenientemente agua a la solución y separarse el solvente orgánico por medio de los métodos conocidos por los expertos.

El peso molecular  $M_w$  del copolímero es elegido por el experto dependiendo del propósito deseado de aplicación. Ha probado ser exitoso un  $M_w$  de 3000 g/mol a 1 000 000 g/mol, preferiblemente 4000 a 200 000 g/mol y de modo particular preferiblemente 5000 a 1000 000 g/mol.

Método para la aplicación de revestimientos protectores contra la corrosión

5 Por medio del método acorde con la invención puede protegerse contra la corrosión en principio cualquier cuerpo metálico, en lo cual se trata la superficie metálica con una preparación que incluye por lo menos un sistema de agente ligante (A) que puede ser curado y/o entrelazado, un componente (B) elegido de entre el grupo de materiales de relleno, pigmentos o colorantes finamente divididos así como un copolímero (C). Además la formulación puede incluir de modo opcional aún un solvente o un sistema de solventes (D), en el cual los componentes están disueltos o bien dispersos. Preferiblemente está  
10 presente un solvente.

En principio pueden revestirse todos los tipos de metales. Sin embargo se prefieren los metales no nobles o aleaciones, que son empleados comúnmente como materiales metálicos de construcción y que tienen que ser protegidos contra la corrosión. Los ejemplos incluyen en particular hierro, acero, zinc, aleaciones de zinc, aluminio o aleaciones de aluminio.

15 Los sistemas de agente ligante (A), componentes (B) así como solventes adecuados para formular las formulaciones de protección contra la corrosión son conocidos por los expertos. Dependiendo de las propiedades deseadas de la capa, se logra una adecuada elección. El revestimiento de la superficie puede ocurrir por medio de técnicas comunes familiares para los expertos, por ejemplo mediante atomización, barnizado o por medio de cobertura de bobina.

Dependiendo del tipo de superficie metálica o bien del cuerpo metálico, entran en consideración sobre todo dos diferentes formas preferida de operar del método acorde con la invención.

20 Protección integrada contra la corrosión

Las ventajas de los copolímeros (C) empleados de acuerdo con la invención tienen efecto cuando se emplean para la aplicación de los revestimientos protectores contra la corrosión los sistemas de agentes ligantes que pueden ser entrelazados, en los cuales se hace el curado a temperaturas elevadas, por ejemplo en hornos adecuados, o por vía fotoquímica empleando fuentes adecuadas de radiación. Esta técnica es adecuada en particular para piezas metálicas  
25 superficiales de trabajo, como por ejemplo planchas o bandas metálicas o también para piezas de trabajo metálicas conformadas, pero también móviles, como por ejemplo carrocerías de automóviles o piezas de carrocería.

En una forma particularmente preferida de operar de la invención, se dotan las superficies metálicas por medio del método acorde con la invención con una capa integrada de tratamiento previo. Las etapas integradas de tratamiento previo acordes con la invención exhiben un espesor de 1 a 25  $\mu\text{m}$ .

30 En el sentido de esta invención de "capa integrada de tratamiento previo" significa que el revestimiento acorde con la invención es aplicado directamente sobre la superficie metálica, sin que se realice antes un tratamiento previo para inhibir la corrosión como pasivación, aplicación de una capa de conversión o fosfatización, en particular ningún tratamiento con compuestos de Cr(VI). La capa integrada de tratamiento previo combina la capa de pasivación con la aplicación de capa base orgánica así como dado el caso aún otras capas, en una capa única. El concepto "superficie metálica" evidentemente  
35 no es equiparable con metal absolutamente desnudo, sino que significa la superficie que se ha formado inevitablemente en el ambiente corriente con el metal en ambiente atmosférico o también por limpieza de metal antes de la aplicación de la capa integrada de tratamiento previo. El verdadero metal puede por ejemplo exhibir aún una capa de humedad o una delgada piel de óxido o de hidrato de óxido.

40 En principio, la superficie de cualquier cuerpo metálico conformado puede ser dotada con capas integradas de tratamiento previo. Con esto puede tratarse de cuerpos que consisten completamente en metales, los cuerpos pueden estar incluso solo revestidos con metales y consistir en sí mismos en otro tipo de materiales, por ejemplo en polímeros o materiales compuestos.

45 De modo particularmente ventajoso pueden ser cuerpos moldeados bidimensionales con superficie metálica, es decir cuerpos moldeados cuyo espesor es considerablemente inferior a la extensión en las otras dimensiones. Los ejemplos incluyen chapas, láminas, placas y en particular bandas metálicas, así como componentes producidos de ellos -por ejemplo mediante separación, conformado y unión- con superficie metálicas, como por ejemplo carrocerías de automóviles o partes de ellas. El espesor o bien el grosor de pared de tales materiales metálicos es preferiblemente inferior a 4 mm y por ejemplo 0,25 a 2 mm.

50 Preferiblemente puede emplearse el método acorde con la invención para aplicar capas integradas de tratamiento previo sobre la superficie de hierro, acero, zinc, aleaciones de zinc, aluminio o aleaciones de aluminio. En particular, las superficies pueden ser de hierro o acero galvanizados. En una forma preferida de operar del método, son superficies de una banda

metálica, en particular acero galvanizado electrolíticamente o galvanizado en caliente. En ello puede ser tanto banda de acero galvanizada por un lado como por ambos lados.

Las aleaciones de zinc o de aluminio así como su empleo para el revestimiento de acero son conocidas por los expertos. Dependiendo del ámbito deseado de aplicación, el experto elige tipo y cantidad de componentes de la aleación.

- 5 Componentes típicos de aleaciones de zinc incluyen en particular Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu o Cd. Componentes típicos de aleaciones de aluminio incluyen en particular Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu o Ti. El concepto "aleación de zinc" debería también incluir aleaciones de Al/Zn, en las cuales están presentes Al y Zn en cantidades aproximadamente iguales. Está disponible comercialmente acero revestido con tales aleaciones. El acero puede contener en sí mismo los componentes de aleación comunes, conocidos por los expertos.
- 10 Sobre la placa integrada de tratamiento previo pueden aplicarse ventajosamente de inmediato otras capas de laca, sin que previamente tenga que haberse aplicado aún una capa base orgánica adicional. Sin embargo evidentemente es posible una capa base orgánica adicional en casos especiales, aunque preferiblemente se renuncia a ello. El tipo de otras capas de laca se orienta según el empleo previsto del metal.

#### Sistema de agente ligante (A')

- 15 En las preparaciones empleadas de acuerdo con la invención para la aplicación de capas integradas de tratamiento previo puede tratarse tanto de preparaciones a base de solventes orgánicos, preparaciones acuosas o predominantemente acuosas o preparaciones libres de solvente. Las preparaciones incluyen por lo menos un sistema de agente ligante (A') que puede ser entrelazado térmicamente y/o por vía fotoquímica, por lo menos un material de relleno (B') finamente dividido así como por lo menos un copolímero (C) como agente de protección contra la corrosión.
- 20 El concepto "sistema de agente ligante que puede ser entrelazado" define en lo que sigue en tipo y forma conocidos fundamentales, aquellas partes de formulación que son responsables por la formación de película. En el curado térmico y/o fotoquímico ellas forman una red polimérica. Ellas incluyen componentes que pueden entrelazarse térmicamente y/o por vía fotoquímica. Los componentes que pueden entrelazarse pueden ser de bajo peso molecular, oligómeros o polímeros. Por regla general ellos exhiben por lo menos dos grupos que pueden entrelazarse. Los grupos que pueden entrelazarse pueden ser tanto grupos funcionales reactivos, que pueden reaccionar con grupos de su tipo ("con sí mismos") o con grupos funcionales reactivos complementarios. Para esto son imaginables en tipo y forma conocidos fundamentales diferentes posibilidades de combinación. El sistema de agente ligante puede incluir por ejemplo agente ligante polimérico que no puede entrelazarse con sí mismo así como uno o varios agentes entrelazantes de bajo peso molecular u oligoméricos (V). De modo alternativo, también el agente ligante polimérico puede exhibir grupos que pueden entrelazarse con sí mismos, los cuales pueden reaccionar con otros grupos que pueden entrelazarse en el polímero y/o en un agente entrelazador empleado adicionalmente. De modo particularmente ventajoso pueden emplearse también oligómeros o prepolímeros que exhiben grupos que pueden entrelazarse, que se entrelazan mediante el empleo mutuo de agentes entrelazadores.
- 25
- 30

- Los sistemas de agentes ligantes que pueden entrelazarse o curar térmicamente se entrelazan por el calentamiento de la capa aplicada a temperaturas por encima de la temperatura ambiente. Tales sistemas de laca son denominados por los expertos también como "secadas al horno". Ellas exhiben grupos que pueden ser entrelazados, que a temperatura ambiente no reaccionan o por lo menos no lo hacen con una velocidad sustancial, sino que reaccionan sólo a temperaturas elevadas. Para la ejecución del método acorde con la invención son adecuados en particular aquellos sistemas de agentes ligantes que pueden entrelazar, que sólo entrelazan a temperaturas por encima de 60°C, preferiblemente 80°C, de modo particular preferiblemente 100°C y de modo particular preferiblemente 120°C. De modo ventajoso pueden emplearse aquellos sistemas de agentes ligantes que entrelazan a 100 a 250°C, preferiblemente 120 a 220°C y de modo particular preferiblemente a 150 a 200°C.
- 35
- 40

- Los sistemas de agente ligante (A') que pueden entrelazar térmicamente y/o por vía fotoquímica pueden ser los sistemas de agentes ligantes comunes de los que se trata en campo de las lacas de cobertura en bobina. Las capas aplicadas con ayuda de lacas de cobertura en bobina tienen que exhibir una flexibilidad suficiente. De allí que los sistemas de agente ligante para lacas de cobertura en bobina exhiben preferiblemente segmentos blandos. Los sistemas de agente ligante o bien agentes ligantes adecuados son conocidos en principio por los expertos. Evidentemente pueden emplearse también mezclas de diferentes polímeros, asumiendo que debido a la mezcla no ocurra ningún efecto indeseado. Ejemplos de agentes ligantes adecuados incluyen (co)polimerizados de (met)acrilato, polivinilésteres parcialmente saponificados, poliésteres, resinas alquídicas, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, productos de adición de resinas de epóxido-amina, poliureas, poliamidas, poliimididas o poliuretanos. Dependiendo del propósito deseado de aplicación del metal revestido, el experto logra una adecuada elección. Para el experto es claro que no todo tipo de sistema de agentes ligantes es adecuado para todo tipo de superficie metálica.
- 45
- 50

Para sistemas que curan térmicamente pueden emplearse para la ejecución de la invención preferiblemente los sistemas de agente ligante a base de poliésteres (A1'), resinas de epóxido (A2'), poliuretanos (A3') o acrilatos (A4').



Poliésteres (A1')

Los agentes ligantes a base de poliésteres pueden estar constituidos de modo y tipo conocidos fundamentales por ácidos dicarboxílicos y dialcoholes de bajo peso molecular así como dado el caso otros monómeros. Otros monómeros incluyen en particular monómeros con efecto de ramificación, por ejemplo ácidos tricarboxílicos o trialcoholes. Para el uso en la cobertura en bobina se emplean en general poliésteres con peso molecular comparativamente bajo, preferiblemente aquellos con  $M_n$  de 500 a 10000 g/mol, preferiblemente 1000 a 5000 g/mol y de modo particular preferiblemente 2000 a 4000 g/mol.

La dureza y flexibilidad de las capa a base de poliésteres pueden ser influenciadas en modo y tipo conocidos fundamentales mediante la elección de monómeros "duros" o "blandos". Ejemplos de ácidos dicarboxílicos "duros" incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o sus derivados hidrogenados como por ejemplo ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido hexahidroftálico o bien derivados de ellos, en particular sus anhídridos o ésteres. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos "blandos" incluyen en particular ácidos 1,ω dicarboxílicos alifáticos con por lo menos 4 átomos de C como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico o ácido dodecanodioico. Los ejemplos de dialcoholes "duros" incluyen dietilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol o 1,4-ciclohexanodimetanol. Los ejemplos de dialcoholes "blandos" incluyen dietilenglicol, trietilenglicol, 1,ω dialcoholes alifáticos con por lo menos 4 átomos de C como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol o 1,12-dodecanodiol. Los poliésteres preferidos para la ejecución de la presente invención incluyen por lo menos un monómero "blando".

Los poliésteres para revestimiento son obtenibles comercialmente. Por ejemplo en "Paints and Coatings - Saturated Polyester Coatings" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2000, entrega electrónica, se presentan detalles de los poliésteres.

20 Resinas de epóxido (A2')

Los sistemas de agente ligante a base de epóxidos pueden ser empleadas para formulaciones a base orgánica o también acuosa. Los polímeros con grupos funcionales epóxido pueden ser producidos de modo y tipo conocido fundamental mediante la reacción de monómeros con grupo funcional epóxido como bisfenol-A-diglicidiléter, bisfenol-F-diglicidiléter o hexanodiol diglicidiléter con alcoholes como por ejemplo bisfenol A o bisfenol F. Como segmentos blandos son adecuados en particular segmentos de polioxitileno y/o polioxiopropileno. Estos pueden ser incorporados ventajosamente mediante el empleo de bisfenol A etoxilado y/o propoxilado. Los agentes ligantes deberían ser preferiblemente libres de cloro. Se obtienen comercialmente polímeros con grupos funcionales epóxido, por ejemplo bajo los nombres Epon® o Epikote®.

A los agentes ligantes con grupos funcionales epóxido se les pueden añadir aún más grupos funcionales. Los productos de adición de resina de epóxido-amina pueden ser obtenidos por ejemplo mediante reacción de dichos polímeros con grupo funcional epóxido con aminas, en particular aminas secundarias como por ejemplo dietanolamina o N-metilbutanolamina.

Por ejemplo en "Epoxy Resins" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2000, entrega electrónica, se presentan detalles de los polímeros con grupo funcional epóxido.

Poliacrilatos (A3')

En particular, son adecuados los agentes ligantes a base de poliacrilatos para formulaciones en base acuosa. Los ejemplos de acrilatos adecuados incluyen polimerizados o copolimerizados en emulsión, en particular dispersiones aniónicas de acrilato estabilizadas, obtenibles en del modo y tipo corrientes a partir de ácido acrílico y/o derivados de ácido acrílico, por ejemplo ésteres de ácido acrílico como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, butil(met)acrilato o 2-etilhexil(met)acrilato y/o monómeros vinilaromáticos como estireno así como dado el caso monómeros que entrelazan. La dureza de los agentes ligantes puede ser ajustada por los expertos del modo y tipo conocidos fundamentales mediante la relación de monómeros "duros" como estireno o metmetacrilato y monómeros "blandos" como butilacrilato o 2-etilhexilacrilato. De modo particular, para la producción de dispersiones de acrilato se emplean preferiblemente además monómeros que exhiben grupos funcionales que pueden reaccionar con entrelazadores. Para esto pueden ser en particular grupos OH. Los grupos OH pueden ser introducidos en los poliacrilatos mediante el empleo de monómeros como hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxibutilacrilato o n-metilolacrilamida o también de epoxiacrilatos seguido de hidrólisis. Las dispersiones adecuadas de poliacrilato están disponibles comercialmente.

Poliuretanos (A4')

En particular, son adecuados los agentes ligantes a base de dispersiones de poliuretano para formulaciones en base acuosas. Se obtienen las dispersiones de poliuretano del modo y tipo fundamental, en lo cual para la estabilización de las dispersiones se incorporan en las cadenas de PU segmentos iónicos y/o hidrófilo. Como segmentos blandos pueden emplearse preferiblemente 20 a 100 % molar, referido a la cantidad de todos los dioles, dioles de alto peso molecular, preferiblemente poliesterdioles, con un  $M_n$  de aproximadamente 500 a 5000 g/mol, preferiblemente 1000 a 3000 g/mol. De modo particularmente ventajoso para la ejecución de la presente invención pueden emplearse dispersiones de poliuretano

que como componente de isocianato contienen bis (4-isocianatociclohexil)metano. Tales dispersiones de poliuretano son manifestadas por ejemplo en la DE-A 199 14 896. Las dispersiones adecuadas de poliuretano son comercialmente disponibles.

Los agentes entrelazadores adecuados para el entrelazamiento térmico son conocidas en principio por los expertos.

- 5 Por ejemplo son adecuados los entrelazadores a base de epóxidos, en los cuales están unidos mutuamente dos o varios grupos epoxi por medio de un grupo que une. Los ejemplos incluyen compuestos de bajo peso molecular con dos grupos epoxi como hexanodioldiglicidiléter, ácido ftálicodiglicidiléter o compuestos cicloalifáticos como 3',4'-epoxiciclohexilmetiléster del ácido 3,4-epoxiciclohexanocarboxílico.

- 10 Además son adecuados como entrelazadores los derivados de melamina altamente reactivos, como por ejemplo hexametilolmelamina o los correspondientes productos transformados en éter como hexametoximetilmelamina, hexabutoximetilmelamina o también dado el caso resinas modificadas de aminoplasto. Tales entrelazadores son obtenibles comercialmente, por ejemplo como Luwipal® (Fa. BASF AG).

- 15 De modo particular para la ejecución de la invención se emplean como entrelazadores preferiblemente poliisocianatos bloqueados. Para el bloqueo se hacen reaccionar de manera reversible los grupos isocianato con un agente de bloqueo. El agente de bloqueo es escindido nuevamente mediante calentamiento a temperaturas elevadas. En DEA 199 14 896, columna 12, fila 13 a la columna 13, fila 2 se manifiestan ejemplos de agentes de bloqueo. De modo particular pueden emplearse preferiblemente poliisocianatos bloqueados con  $\epsilon$ -caprolactama.

#### Entrelazamiento del sistema de agente ligante

- 20 Para acelerar el entrelazamiento pueden añadirse a las preparaciones catalizadores adecuados en modo y tipo conocidos fundamentales.

Dependiendo del agente ligante empleado y del resultado deseado, el experto logra una elección adecuada entre los entrelazadores. Evidentemente pueden emplearse también mezclas de diferentes entrelazadores, con la premisa de que no se influya de manera negativa mediante ello en las propiedades de la capa. De manera ventajosa la cantidad de entrelazador puede ser 10 a 35 % en peso respecto a la cantidad total del agente ligante.

- 25 El entrelazamiento de los polímeros con grupos funcionales epoxi puede ocurrir por ejemplo con entrelazadores a base de poliaminas, como por ejemplo dietilentriamina, productos de adición de amina o poliaminoamidas. Son ventajosos por ejemplo entrelazadores a base de anhídridos carboxílicos o los entrelazadores ya mencionados a base de melamina. En particular se prefieren también los ya mencionados poliisocianatos bloqueados.

- 30 Para el entrelazamiento térmico de las dispersiones de acrilato pueden emplearse por ejemplo los entrelazadores a base de melamina o isocianatos bloqueados ya mencionados. Además son adecuados también los entrelazadores con grupos funcionales epoxi.

Para el entrelazamiento térmico de dispersiones de poliuretano o poliésteres pueden emplearse por ejemplo los entrelazadores ya mencionados a base de melamina, isocianatos bloqueados o entrelazadores con grupos funcionales epoxi.

- 35 Para las preparaciones que pueden entrelazar por vía fotoquímica, los sistemas de agente ligante (A') incluyen grupos que pueden entrelazar por vía fotoquímica. El concepto "entrelazamiento fotoquímico" debería incluir el entrelazamiento con todos los tipos de radiación rica energía, como por ejemplo radiación UV, VIS, NIR o de electrones. Pueden ser en principio todos los tipos de grupos que pueden entrelazar por vía fotoquímica, con esto preferiblemente son grupos etilénicamente insaturados.

- 40 Los sistemas de agente ligante que pueden entrelazar por vía fotoquímica incluyen por regla general compuestos oligoméricos o poliméricos con grupos que pueden entrelazar por vía fotoquímica así como dado el caso aparte de ello aún diluyentes reactivos, por regla general monómeros. Los diluyentes reactivos exhiben una baja viscosidad comparada con los entrelazadores oligoméricos o poliméricos, y de allí que en un sistema que puede curar por radiación toman el papel de un diluyente. Para el entrelazamiento fotoquímico tales sistemas de agente ligante incluyen además por regla general uno o  
45 más fotoiniciadores.

- Ejemplos de sistemas de agente ligante que pueden entrelazar por vía fotoquímica incluyen por ejemplo (met)acrilatos, uretan(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos, epoxi(met)acrilatos, carbonato(met)acrilatos, polieter (met)acrilatos multifuncionales, dado el caso en combinación con diluyentes reactivos como metil(met)acrilato, butanodioldiacrilato, hexandioldiacrilato o trimetilolpropanotriacrilato. En WO 2005/080484 página 3, fila 10 a página 16, fila 35 se presentan  
50 detalles más precisos de los agentes ligantes adecuados que pueden curar con radiación. En dicho escrito, página 18, fila 8 a página 19, fila 10 se encuentran fotoiniciadores adecuados.

Evidentemente para la ejecución de la presente invención pueden emplearse también sistemas de agente ligante, que pueden ser curados de manera combinada térmica y fotoquímica (también conocidos como sistemas de curado dual).

5 La preparación empleada acorde con la invención para la aplicación de capas integradas de tratamiento previo incluye 20 a 70 % en peso del sistema de agente ligante (A), preferiblemente (A'). Los datos de cantidades se refieren a la suma de todos los componentes de la preparación con excepción del solvente o mezcla de solventes. Preferiblemente la cantidad es de 30 a 60 % en peso y de modo particular preferiblemente 40 a 50 % en peso.

#### Materiales de relleno y/o pigmentos (B')

10 La preparación empleada para el método acorde con la invención para la aplicación de capas integradas de tratamiento previo incluye además por lo menos un material de relleno y/o pigmento (B') finamente dividido. El material de relleno puede incluir también un revestimiento orgánico adicional, por ejemplo para la transformación en hidrófobo o hidrófilo. El material de relleno exhibe un tamaño promedio de partícula inferior a 10 µm. Preferiblemente el diámetro promedio de partícula es de 10 nm a 9 µm y de modo particular preferiblemente 100 nm a 5 µm. Para partículas redondas o aproximadamente redondas, estos datos se refieren al diámetro, para partículas con forma irregular como por ejemplo partículas en forma de aguja se refiere al eje más largo. Se entiende por tamaño de partícula el tamaño primario de partícula. Evidentemente el experto sabe que el material de relleno finamente dividido frecuentemente se aglomera en partículas más grandes, que para la aplicación tienen que dispersarse intensamente en la formulación. Dependiendo de las propiedades deseadas de la capa, el experto elige el tamaño de partícula. Él se orienta por ejemplo también según el espesor deseado de capa. Por regla general, para un menor espesor de capa, el experto elige partículas más pequeñas.

20 Como materiales de relleno entran en consideración por un lado pigmentos que pueden tener carga eléctrica o bien materiales de relleno. Tales aditivos sirven para el mejoramiento de la capacidad para ser soldado y el mejoramiento de un revestimiento suficiente con lacas de electroinmersión. Los ejemplos de materiales de relleno o bien pigmentos adecuados que conducen la electricidad incluyen fosfuros, carburo de vanadio, nitruro de titanio, sulfuro de molibdeno, grafito, hollín o sulfato de bario dotado. Preferiblemente se emplean fosfuros metálicos de Zn, Al, Si, Mn, Cr, Fe o Ni, en particular fosfuro de hierro. Los ejemplos preferidos de fosfuros metálicos incluyen CrP, MnP, Fe<sub>3</sub>P, Fe<sub>2</sub>P, Ni<sub>2</sub>P, NiP<sub>2</sub> o NiP<sub>3</sub>.

25 Pueden emplearse también pigmentos o materiales de relleno no conductores, como por ejemplo óxidos amorfos finamente divididos de silicio, aluminio o titanio, que pueden estar dotados aún con otros elementos. Por ejemplo puede emplearse dióxido de silicio amorfo modificado con iones de calcio.

Otros ejemplos de pigmentos incluyen pigmentos para la protección contra la corrosión como fosfato de zinc, metaborato de zinc o monohidrato de metaborato de bario.

30 Evidentemente pueden emplearse también mezclas de diferentes pigmentos y/o materiales de relleno. Los pigmentos son empleados en una cantidad de 20 a 70 % en peso. Las cantidades exactas son especificadas por los expertos dependiendo de las propiedades deseadas de la capa. Para el empleo de pigmentos conductores, las cantidades empleadas comúnmente son mayores comparadas con el empleo de materiales de relleno no conductores. Preferiblemente las cantidades para pigmentos y materiales de relleno conductores son de 40 a 70 % en peso, las cantidades preferidas para pigmentos no conductores son de 20 a 50 % en peso.

#### Copolímeros (C)

40 Para la producción de capas integradas de tratamiento previo pueden emplearse un copolímero (C) único o también varios copolímeros (C) diferentes uno de otro. El experto logra una determinada elección entre los copolímeros (C) posibles en principio, dependiendo de las propiedades deseadas de la capa integrada de tratamiento previo. Al experto es evidente que no todas las clases de copolímeros (C) son igualmente bien adecuadas para todas las clases de sistemas de agentes ligantes, solventes o superficies metálicas. Para la aplicación de capas integradas de tratamiento previo se prefieren en particular copolímeros (C) que exhiben grupos ácido fosfórico o bien ácido fosfónico.

45 Los copolímeros (C) empleados de acuerdo con la invención son usados comúnmente en una cantidad de 0,25 a 40 % en peso, preferiblemente 0,5 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,7 a 20 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 1,0 a 10 % en peso, referida a la cantidad de todos los componentes de la formulación, con excepción del solvente.

#### Solventes (D')

50 La preparación incluye como componente (D') por regla general el solvente adecuado, en el cual los componentes se disuelven y/o se dispersan, para hacer posible una distribución igualitaria de la preparación sobre la superficie. Por regla general los solventes son eliminados del revestimiento previamente al curado. En principio también es posible formular la preparación libre de solvente o esencialmente libre de solvente. En esto pueden ser por ejemplo lacas en polvo o preparaciones que pueden ser curadas por vía fotoquímica.

5 Son solventes adecuados aquellos que están en capacidad de disolver, dispersar, suspender o emulsificar los compuestos acordes con la invención. En ello, pueden ser solventes orgánicos o agua. Evidentemente pueden emplearse también mezclas de diferentes solventes orgánicos o mezclas de solventes orgánicos con agua. El experto logra una adecuada elección entre los solventes en principio posibles, dependiendo del propósito deseado de aplicación y dependiendo de la clase de compuestos empleada acorde con la invención.

Los ejemplos de solventes orgánicos incluyen hidrocarburos como tolueno, xileno o mezclas, como son obtenidas en la refinación de crudo, como por ejemplo fracciones de hidrocarburos de determinados rangos de ebullición, éteres como THF o poliéteres como polietilenglicol, eteralcoholes como butilglicol, eterglicolacetatos como butilglicolacetato, cetonas como acetona, alcoholes como metanol, etanol o propanol.

10 Además pueden emplearse también preparaciones que incluyen agua o una mezcla predominantemente acuosa de solventes. Entre ellos deberían entenderse aquellas mezclas, que incluyen al menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 65 % en peso y de modo particular preferiblemente por lo menos 80 % en peso de agua. Otros componentes son solventes que pueden ser miscibles con agua. Los ejemplos incluyen monoalcoholes como metanol, etanol o propanol, alcoholes superiores como etilenglicol o polieterepolioles y eteralcoholes como butilglicol o metoxipropanol.

15 Las cantidades de solventes son elegidas por los expertos dependiendo de las propiedades deseadas de la preparación y del método deseado de aplicación. Por regla general, la relación en peso de los componentes de la capa al solvente es de 10:1 a 1:10, preferiblemente aproximadamente 2:1, sin que la invención debieran verse limitada por ello. Evidentemente también es posible producir primero un concentrado y entonces diluir localmente hasta la concentración deseada.

20 La preparación es producida mediante mezcla intensa de los componentes de la preparación con el solvente, en tanto sea empleado. El experto conoce agregados de mezcla o de dispersión adecuados. Los copolímeros son empleados preferiblemente en reforma de soluciones o bien emulsiones, que surgen por la apertura hidrolítica de los grupos anhídrido o bien la formación de derivado así como dado el caso intercambio de solvente. En estas etapas de la síntesis los solventes deberían ser elegidos de modo que ellos con el sistema de agente ligante, que debiera ser empleado, sean al menos compatibles, de modo particularmente ventajoso se emplee el mismo solvente.

#### 25 Sustancias auxiliares y/o aditivos (E')

Sobre los componentes (A'), (B'), (C) así como opcionalmente (D'), la preparación puede incluir además aún una o varias sustancias auxiliares y/o aditivos (E'). Tales sustancias auxiliares y/o aditivos sirven para el control fino de las propiedades de la capa. Por regla general su cantidad no supera 20 % en peso respecto a la suma de todos los componentes con excepción del solvente, preferiblemente no supera 10 %.

30 Son ejemplos adecuados de aditivos los pigmentos que dan color y/o dan efecto, agentes auxiliares de reología, sustancias que absorben UV, agentes protectores contra la luz, captore de radicales, iniciadores para la polimerización por radicales libres, catalizadores para el entrelazamiento térmico, fotoiniciadores y co-iniciadores, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, anti-espumantes, emulsificantes, agentes de desgasificación, agentes humectantes y dispersantes, promotores de adherencia, agentes niveladores, sustancias auxiliares que forman película, agentes para la modulación de la reología (espesantes), agentes retardantes de llama, desecantes, agentes que retardan la formación de película superficial insoluble, otros inhibidores de corrosión, ceras y agentes de deslustre, como se conocen a partir del libro de texto »Lackadditive« de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998, o la inscripción alemana de patente DE 199 14 896 A 1, columna 13, fila 56, a la columna 15, fila 54.

#### Aplicación de capas integradas de tratamiento previo

40 Para la ejecución del método preferido para la aplicación de capas integradas de tratamiento previo se aplica la preparación sobre la superficie metálica.

45 Opcionalmente, puede limpiarse la superficie metálica antes del tratamiento. Si el tratamiento acorde con la invención ocurre inmediatamente después de un tratamiento de la superficie metálica, por ejemplo un galvanizado electrolítico o un galvanizado por inmersión en fundido de bandas de acero, entonces por regla general pueden ponerse en contacto las bandas sin limpieza previa con la solución de tratamiento acorde con la invención. Sin embargo si las bandas metálicas que van a ser tratadas son almacenadas y/o transportadas antes del revestimiento acorde con la invención, entonces por regla general están provistas o contaminadas con aceites de protección contra la corrosión de modo que es necesaria una limpieza antes del revestimiento acorde con la invención. La limpieza puede ocurrir con agentes limpiadores comunes, según métodos conocidos por el experto.

50 La aplicación de la preparación puede ocurrir por ejemplo mediante atomización, inmersión, vertido o laminado. Según un proceso de inmersión, para eliminar el exceso de preparación puede dejarse escurrir la pieza de trabajo; para chapas, láminas metálicas o similares, se separa también el exceso de preparación mediante compresión o racleado. Como regla, la

aplicación de la preparación ocurre a temperatura ambiente sin que con ello debieran excluirse en principio temperaturas elevadas.

5 Preferiblemente las bandas metálicas son revestidas por medio del método acorde con la invención (definido frecuentemente como "cobertura en bobina"). Para esto puede hacerse revestimiento tanto por un lado como por ambos lados. También es posible hacer el revestimiento del lado superior e inferior con diferentes formulaciones.

10 De modo muy particularmente preferido, el revestimiento de bandas ocurre por medio de un método continuo. En principio se conocen instalaciones para revestimiento de las bandas que trabajan de modo continuo. Por regla general ellas incluyen por lo menos una estación de revestimiento, una estación de secado o bien calentamiento en horno y/o estación UV así como otras estaciones para el tratamiento previo o posterior, como por ejemplo estaciones de enjuague o enjuague posterior. En Römpf Lexikon Lacke y Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, página 55, "Bandbeschichtung", o en la inscripción alemana de patente DE 196 32 426 A 1 se encuentran ejemplos de instalaciones para revestimiento de bandas. Evidentemente pueden emplearse también otras instalaciones construidas.

15 El experto elige la velocidad de la banda metálica de modo correspondiente a las propiedades de aplicación y curado de la preparación empleada. Se han probado por regla general velocidades de 10 a 200 m/min, preferiblemente 12 a 120 m/min, de modo particular preferiblemente 14 a 100 m/min, de modo muy particular preferiblemente 16 a 80 y en particular 20 a 70 m/min.

20 Para la aplicación sobre la banda metálica la preparación que puede entrelazar empleada de acuerdo con la invención puede ser atomizada, vertida o preferiblemente laminada. En la aplicación preferida de la cara por laminado se sumerge el rodillo giratorio de absorción (rodillo de *pick-up*) en una piscina en la preparación empleada de acuerdo con la invención y de este modo se transfiere la preparación que va a ser aplicada. Esta es transferida desde el rodillo de absorción directamente o sobre por lo menos un rodillo de transferencia al rodillo giratorio de aplicación. Desde este se transfiere la laca mediante desprendimiento en sentido alineado o contrario sobre la banda. De acuerdo con la invención, tiene ventajas el desprendimiento contrario por el método de cobertura de enrollado en reversa y por ello es aplicado preferiblemente. Preferiblemente el rodillo de aplicación tiene una velocidad de revolución que es 110 a 125% de la velocidad de la banda, y el rodillo de absorción una velocidad de revolución que es 20 a 40% de la velocidad de la banda. La preparación empleada de acuerdo con la invención puede ser también bombeada directamente a una separación entre los dos rodillos, lo cual en el ámbito de los expertos es denominado como *Nip-Feed*.

30 A continuación de la aplicación de la preparación empleada de acuerdo con la invención, eventualmente se elimina el solvente presente en la capa y se entrelaza la capa. Esto puede ocurrir en dos etapas separadas o también simultáneamente. Para la eliminación de solvente, preferiblemente se calienta la capa por medio de un dispositivo adecuado. El secado puede ocurrir también mediante contacto con una corriente de gas. Ambos métodos pueden ser combinados.

El método de curado es dirigido según la naturaleza del sistema de agente ligante empleado. Él puede ocurrir térmicamente y/o por vía fotoquímica.

35 Para el entrelazamiento térmico se calienta el revestimiento aplicado. Esto puede ocurrir preferiblemente mediante irradiación con transferencia de calor por convección con infrarrojo cercano o lejano y/o por bandas a base de hierro mediante inducción eléctrica.

40 La temperatura requerida para el curado se dirige en particular según el sistema de agente ligante que puede entrelazar empleado. Los sistemas de agente ligante muy reactivos pueden ser curados a temperaturas más bajas que los sistemas de agente ligante menos reactivos. En todos los casos se hace el entrelazamiento a temperaturas de por lo menos 60°C, preferiblemente por lo menos 80°C, de modo particular preferiblemente por lo menos 100°C y de modo particular preferiblemente por lo menos 120°C. En particular el entrelazamiento puede ser hecho a 100 a 250°C, preferiblemente 120 a 220°C y de modo particular preferiblemente a 150 a 200°C. Se entiende en cada caso la temperatura pico encontrada sobre el metal (temperatura pico del metal (PMT)), la que puede ser medida mediante el método corriente para los expertos (por ejemplo medición óptica en infrarrojo o determinación de la temperatura con tiras de prueba adheridas).

50 El tiempo de calentamiento, es decir el periodo de tiempo de curado térmico varía dependiendo de la laca empleada de acuerdo con la invención. Preferiblemente está en 10 s a 2 min. Si se aplica esencialmente la transferencia de calor por convección, para las velocidades preferidas de curso de banda se requieren hornos de aireación con una longitud de 30 a 50, en particular 35 a 45 m. La temperatura de aireación naturalmente está más alta que la temperatura de la capa y puede ser de hasta 350 °C.

El curado fotoquímico ocurre por medio de radiación actínica. Se entiende aquí y en lo que sigue por radiación actínica radiación electromagnética, como infrarrojo cercano, luz visible, radiación UV o rayos X o radiación corpuscular, como radiación con electrones. Para el curado fotoquímico se emplea preferiblemente radiación UV/VIS. La irradiación puede ser ejecutada dado el caso en ausencia de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte. El curado fotoquímico puede

ocurrir bajo condiciones normales de temperatura, es decir sin calentamiento de la capa, sin embargo también puede ser entrelazada por vía fotoquímica a temperaturas elevadas por ejemplo a 40 a 150°C preferiblemente 40 a 130°C y en particular a 40 a 100°C.

5 Mediante el método acorde con la invención es obtenible una capa integrada de tratamiento previo sobre una superficie metálica, en particular la superficie de hierro, acero, zinc o aleaciones de zinc, aluminio o aleaciones de aluminio. No conocemos la estructura y composición exacta de la capa integrada de tratamiento previo. Aparte del sistema de agente ligante (A) entrelazado, incluye el material de relleno, los copolímeros (C) así como opcionalmente otros componentes. Aparte de ello pueden estar presentes aún componentes separados de la superficie del metal y depositados nuevamente, como óxidos amorfos comunes de aluminio o zinc así como dado el caso otros metales.

10 El espesor de la capa integrada de tratamiento previo es de 1 a 25 µm y es fijado por el experto dependiendo de las propiedades deseadas y del propósito de uso de la capa. Como regla, se ha establecido para capas integradas de tratamiento previo un espesor 3 a 15 µm. Se prefiere un espesor de 4 a 10 µm y de modo particular se prefieren 5 a 8 µm. El espesor surge de la cantidad de mezcla aplicada en cada caso.

15 Para aplicaciones en el campo de los automóviles puede evitarse, después de la aplicación de la capa integrada de tratamiento previo acorde con la invención, tal vez incluso una aplicación de laca por inmersión catódica (KTL). En caso de que la capa integrada de tratamiento previo debiera reemplazar también la KTL, se recomiendan tal vez capas integradas de tratamiento previo más gruesas, por ejemplo con un espesor de 10 a 25 µm, preferiblemente 12 a 25 µm.

20 Sobre la superficie metálica provista con una capa integrada de tratamiento previo, pueden aplicarse aún otras capas de laca. El tipo y número de capas de laca necesarias es determinado por el experto dependiendo de las propiedades deseadas del metal revestido o bien partes metálicas conformadas revestidas. Las capas integradas de tratamiento previo acordes con la invención se dejan cubrir bien con laca y tienen una buena adherencia con las subsiguientes capas de laca. Otras capas de laca pueden ser por ejemplo capas de lacas coloreadas, lacas claras o lacas funcionales. Un ejemplo de una laca funcional es una laca blanda con una proporción relativamente alta de material de relleno. Esta puede ser aplicada ventajosamente antes de la laca de color y/o laca de cobertura, para proteger al metal y la capa integrada de tratamiento previo frente al deterioro mecánico, por ejemplo por golpes de piedras o raspaduras.

25 La aplicación de otras capas de laca puede ser hecha en las instalaciones de revestimiento en banda descritas. Están acopladas mutuamente entonces varias aplicaciones - así como opcionalmente estaciones de curado. Sin embargo de modo alternativo después de la aplicación y del curado de la capa de protección contra la corrosión puede enrollarse nuevamente la banda revestida y aplicarse otras capas en otro momento posterior en otras instalaciones. El proceso adicional de las bandas de metal revestidas puede ocurrir en sitio, o ellas pueden ser transportadas para el proceso adicional a otro sitio. Para ello, ellas pueden ser provistas por ejemplo con láminas de protección que pueden ser retiradas.

30 Las bandas provistas con una capa integrada de tratamiento previo pueden también ser procesadas primero - por ejemplo por medio de separación, transformación y unión - hasta partes metálicas conformadas. La unión puede ocurrir también mediante soldadura. Los cuerpos moldeados obtenidos pueden ser después de ello provistos como se describe arriba con otras capas de laca.

De allí que son objetivo de la invención también los cuerpos moldeados con una superficie metálica, que están revestidos con una capa integrada de tratamiento previo con un espesor de 1 a 25 µm, así como cuerpos moldeados que además exhiben otras capas de laca. El concepto "cuerpos moldeados" debería incluir aquí tanto chapas, láminas o bandas revestidas así como también componentes metálicos obtenidos de ellas.

40 Tales componentes son en particular aquellos que pueden ser empleados para revestimiento o recubrimiento. Los ejemplos incluyen carrocerías de automóviles o partes de ellas, carrocerías de camiones, marcos para bicicletas como motocicletas o bicicletas o partes de ellas o partes para tales vehículos como por ejemplo chapas de protección o revestimientos, revestimientos para equipos domésticos como por ejemplo lavadoras, lavadoras de platos, secadoras de ropa, cocinas a gas y eléctricas, equipos microondas, muebles para congelador o refrigeradores, revestimientos para equipos o mobiliario industriales como por ejemplo máquinas, armarios de distribución, carcasas de computador o similares, elementos de construcción en el campo de la arquitectura como partes de paredes, elementos de fachada, elementos de cubierta, perfiles para ventanas o puertas o tabiques de separación, muebles de materiales metálicos como armarios metálicos, estantes metálicos, partes de muebles o también herrajes. También puede ser cuerpos huecos para el almacenamiento de líquidos u otros materiales, como por ejemplo latas, botes o también tanques.

50 Protección atmosférica contra la corrosión

En una segunda forma preferida de operar de la invención, el método para la aplicación de revestimientos protectores contra la corrosión es un método para la protección atmosférica contra la corrosión.

## ES 2 429 906 T3

5 Las superficies metálicas que pueden ser protegidas mediante el método para la protección atmosférica contra la corrosión pueden ser en principio cualquier superficie. Se prefieren las superficies de estructuras metálicas o construcciones metálicas o bien los componentes requeridos para ellas. Las construcciones metálicas o bien estructuras metálicas están unidas comúnmente a las correspondientes construcciones de acero estructural, como soportes de acero, tubos de acero o chapas de acero, mediante remaches, soldadura o tornillos. Con esto, durante el uso las superficies pueden estar en contacto con aire atmosférico, pero también pueden ser superficies que durante el uso están en contacto con agua, suelo u otros medios corrosivos. Los ejemplos incluyen puentes, torres eléctricas, tanques, contenedores, plantas químicas, edificios, techos, tubos, acoplamientos, bridas, botes, grúas, postes o paredes de tablestacas.

10 En particular son superficies de hierro, acero, zinc, aleaciones y zinc, aluminio o aleaciones de aluminio. El acero puede contener los componentes comunes, conocidos por los expertos. Los ejemplos fueron ya mencionados arriba.

15 Arriba ya se mencionaron ejemplos de componentes adecuados de aleaciones para aleaciones de Zn o aluminio. Los revestimientos de Zn o aluminio pueden ser aplicados sobre acero por ejemplo mediante el método de inmersión en fundido, por ejemplo de galvanización al fuego, o mediante *sherardización*. En tanto el componente esté inmóvil o la geometría de los componentes no sea permisiva, pueden aplicarse las correspondientes capas también por medio de atomización térmica (galvanizado por atomización, deposición de aluminio por atomización).

20 En la protección atmosférica contra la corrosión se esparcen o atomizan revestimientos de protección contra la corrosión comúnmente *in situ*. El secado y curado de tales revestimientos de protección contra la corrosión ocurre por regla general bajo condiciones atmosféricas, por consiguiente aproximadamente a temperatura ambiente así como en presencia de aire o bien oxígeno del aire y humedad corriente del aire. Dependiendo del grado requerido de protección, la protección contra la corrosión de superficie mediante pinturas para protección contra la corrosión es denominada también como protección contra la corrosión suave, media o pesada.

25 De modo particular preferiblemente puede emplearse el método para la protección atmosférica contra la corrosión para aquellas superficies metálicas que están expuestas a una carga de corrosión de las categorías de corrosividad C2 (según DIN EN ISO 12944) o superiores, preferiblemente categorías de corrosividad C3 o superiores y de modo particular preferiblemente categorías de corrosividad C4 o superiores.

En ello se definen las categorías de corrosividad según DIN EN ISO 12944 mediante la pérdida de densidad superficial o bien el descenso en el espesor del acero no aleado o bien en zinc, cuyas superficies están expuestas por un periodo de 1 año a una carga corrosiva determinada.

30	C2 (poco corrosivo):	acero no aleado:	pérdida de masa > 10 - 200 g/m <sup>2</sup> descenso en el espesor > 1,3 - 25 µm
		zinc:	pérdida de masa > 0,7 - 5 g/m <sup>2</sup> descenso en el espesor > 0,1 - 0,7 µm
35	C3 (moderadamente corrosivo):	acero no aleado:	pérdida de masa > 200 - 400 g/m <sup>2</sup> descenso en el espesor > 25 - 50 µm
		zinc:	pérdida de masa > 5 - 15 g/m <sup>2</sup> descenso en el espesor > 0,7 - 2,1 µm

(continuación)

40	C4 (fuertemente corrosivo):	acero no aleado:	pérdida de masa > 400 - 650 g/m <sup>2</sup> descenso en el espesor > 50 - 80 µm
		zinc:	pérdida de masa > 15 - 30 g/m <sup>2</sup> descenso en el espesor > 2,1 - 4,2 µm
	C5-IM (muy fuerte):	acero no aleado:	pérdida de masa > 650 - 1500 g/m <sup>2</sup> descenso en el espesor > 80 - 200 µm

zinc: pérdida de masa > 30 - 60 g/m<sup>2</sup>  
 descenso en el espesor > 4,2 - 8,4 μm

- El método presente es preferiblemente un método libre de cromo (VI), particularmente preferido un método libre de cromo. En el sentido de esta invención, el concepto "libre de cromo (VI)" o bien "libre de cromo" significa que la preparación empleada en sí misma no contiene compuestos de cromo (VI) o bien principalmente ningún compuesto de cromo y que tampoco se ejecuta ningún tratamiento previo inhibidor de la corrosión de la superficie con compuestos de cromo (VI) o bien compuestos de cromo. Evidentemente esto no excluye que pueden encontrarse en la capa trazas de por sí involuntarias de cromo. Para esto pueden ser por ejemplo trazas de cromo que son disueltas del acero en el curso del revestimiento de un acero que contiene cromo.
- 10 Para la ejecución del método acorde con la invención para la protección atmosférica contra la corrosión, se emplea de acuerdo con la invención una preparación que incluye por lo menos un sistema de agente ligante (A") que puede ser curado bajo condiciones atmosféricas, por lo menos un componente (B") elegido de entre el grupo de materiales de relleno, colorantes o pigmentos finamente divididos, por lo menos un copolímero (C), así como por lo menos un solvente (D").

Sistema de agente ligante (A")

- 15 Los sistemas de agentes ligantes (A") que pueden ser curados bajo condiciones atmosféricas pueden ser los sistemas de agente ligante comunes en el campo de las pinturas y revestimientos de protección contra la corrosión. Tales agentes ligantes o bien sistemas de agente ligante son conocidos en principio por los expertos. Evidentemente pueden emplearse también mezclas de diferentes sistemas de agente ligante, suponiendo que durante la mezcla no ocurre ningún efecto indeseado.
- 20 El concepto "sistema de agente ligante" denomina en lo que sigue en principio el tipo y forma conocidos de las partes de la formulación que son responsables por la formación de película.

- 25 El concepto "que puede curar bajo condiciones atmosféricas" significa que los sistemas de agente ligante exhiben la propiedad de curar después de la aplicación sobre la superficie bajo condiciones ambiente corrientes, es decir aproximadamente a temperatura ambiente, en presencia de aire así como humedad corriente del aire sin el empleo de equipos o dispositivos adicionales. Dependiendo del ambiente, las temperaturas típicas de curado son superiores a 0 a 40°C, preferiblemente 5 a 35°C y por ejemplo 15 a 25°C. Para el experto es claro que el tiempo para el curado completo de uno y el mismo sistema de agente ligante puede ser diferente dependiendo de las condiciones ambiente actuales prevalentes.

- 30 Dependiendo del tipo de sistema de agente ligante empleado, el curado puede transcurrir según diferentes mecanismos. Por ejemplo puede ser un curado puramente físico, causado por la evaporación del solvente empleado. Puede ser además un curado oxidativo por reacción del sistema de agente ligante con el oxígeno del aire. Finalmente puede ser un entrelazamiento químico (entrelazamiento reactivo). Los sistemas de agente ligante reactivo incluyen componentes que pueden entrelazarse. Los componentes que pueden entrelazarse pueden ser de bajo peso molecular, oligómeros o polímeros. Para esto pueden ser preferiblemente sistemas 1 K o también 2 K. Los sistemas reactivos que entrelazan incluyen también sistemas de agente ligante que curan bajo humedad, en los cuales la humedad del aire funciona como componente de curado. Evidentemente, un sistema de agente ligante puede curar también por una combinación de diferentes métodos de curado. En sistemas 2-K se mezclan el agente ligante y el componente de curado de modo y forma conocidos en principio, antes del empleo de la formulación.

- 40 Para la ejecución de la invención pueden emplearse sistemas de agente ligante solubles en agua o solubles en solventes orgánicos. Se prefieren los sistemas de agente ligante en base acuosa.

Los sistemas de agente ligante para revestimiento de protección contra la corrosión, en particular sistemas para la protección contra la corrosión en base acuosa son conocidos en principio por los expertos. Pueden ser por ejemplo resinas epoxi, poliácridatos, polímeros de estireno-acrilato, poliésteres, resinas alquídicas, poliuretanos de los polímeros estireno-butadieno.

- 45 La cantidad del agente ligante (A) en las formulaciones es de 15 a 70 % en peso, referida a la cantidad de todos los componentes de la formulación incluyendo el solvente. Ellas son fijadas por los expertos dependiendo de las propiedades deseadas del revestimiento. Preferiblemente la cantidad es de 20 a 60 % en peso y particularmente preferido 25 a 50 % en peso.

Los sistemas de agente ligante preferidos para la ejecución de la invención son descritos a continuación.

- 50 Poliácridatos o bien copolímeros de estireno-acrilato (A1")



En una forma preferida de ejecución de la invención, los sistemas de agente ligante son una dispersión acuosa o predominantemente acuosa de poliacrilatos o bien copolímeros de estireno-acrilato (A1").

5 En principio los expertos conocen dispersiones acuosas de poliacrilatos o bien copolímeros de estireno-acrilato (A1") para la producción de pinturas para la protección contra la corrosión. Las dispersiones acuosas de los poliacrilatos (A1) pueden ser tanto dispersiones primarias como dispersiones secundarias. Los poliacrilatos adecuados contienen como monómero principal por lo menos un alquil(met)acrilato como por ejemplo metil-(met)acrilato, etil(met)acrilato, butil(met)acrilato o 2-etilhexil(met)acrilato. Ellos pueden exhibir preferiblemente como otros monómeros principales compuestos vinil aromáticos, en particular estireno. La cantidad conjunta de monómeros principales es por regla general de por lo menos 60 % en peso, preferiblemente por lo menos 80 % en peso. Los copolímeros de estireno-acrilato incluyen aparte de los alquil(met)acrilatos mencionados como monómero principal por regla general por lo menos 30 % en peso, preferiblemente por lo menos 40 % en peso y particularmente preferido aproximadamente 50 % en peso de estireno. Los poliacrilatos o bien copolímeros de estireno-acrilato (A1") pueden exhibir además aún otros comonómeros, en particular aquellos con grupos funcionales como grupos hidroxilo, carboxilo o carboxamido. Los ejemplos incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, (met)acrilamida o hidroxialquil(met)acrilatos. Preferiblemente otros comonómeros son comonómeros ácidos. 10 Además, opcionalmente pueden estar presente en pequeñas cantidades aún otros monómeros que entrelazan, comúnmente menos de 4 % en peso, preferiblemente menos de 2 % en peso. Los ejemplos incluyen butanodiol(met)acrilato, hexandiol-di(met)acrilato o alilacrilato.

Los poliacrilatos (A1") pueden ser producidos de tipo y modo en principio conocidos con ácidos mediante polimerización en emulsión. En EP-A 157 133, WO 99/46337, o en "Paints and Coatings, 2.5. Acrylic Coatings" en Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6a edición 2000, entrega electrónica se manifiestan otros de tales polímeros así como su producción por ejemplo. El experto encuentra una adecuada elección entre los poliacrilatos (A1) posibles en principio, dependiendo de las propiedades deseadas de la capa. 20

Para la ejecución de la invención son adecuados en particular copolímeros de estireno-acrilato, los cuales como monómero principal incluyen por lo menos un acrilato elastomérico como por ejemplo n-butyl(met)acrilato, n-hexil(met)acrilato, n-octilacrilato o 2-etilhexil(met)acrilato en mezcla con estireno y como monómero secundario incluyen por lo menos un monómero ácido, como por ejemplo ácido (met)acrílico. Para la aplicación como agente ligante para la formulación, pueden neutralizarse los grupos ácido total o parcialmente con bases adecuadas como por ejemplo amoniaco. 25

Los poliacrilatos empleados deberían exhibir por regla general una temperatura de transición al vidrio Tg en el rango de 0 a 60°C, preferiblemente en el rango de 5 a 40°C (medida según el método DSC según DIN EN ISO 11357). La temperatura de transición al vidrio puede ser elegida por el experto del tipo y modo conocidos en principio mediante la selección y la relación de cantidades de monómeros duros y blandos. 30

Preferiblemente para la ejecución de la invención pueden emplearse además poliacrilatos (A1) con un tamaño promedio de partícula de 50 nm a 400 nm, de modo particular preferiblemente 80 nm a 250 nm (medido con el Malvern® Autosizer 2 C).

Para la producción de pinturas para la protección contra la corrosión son obtenibles comercialmente dispersiones adecuadas de acrilato o bien estireno-acrilato, por ejemplo como Acronal® S 760 o Acronal® LR 8977 (compañía BASF Aktiengesellschaft) o Acronal® Optive 410 (compañía BASF Corporation). 35

#### Polímeros de estireno-alcadieno (A2")

En una segunda forma preferida de operar de la invención, el sistema de agente ligante es una dispersión acuosa o predominantemente acuosa de polímeros de estireno-alcadieno (A2").

40 Las dispersiones acuosas de polímeros de estireno-alcadieno (A2") para la producción de pinturas para la protección contra la corrosión son conocidas en principio por los expertos y son descritas por ejemplo en EP-A 47380. Preferiblemente pueden ser dispersiones primarias pero también dispersiones secundarias.

Los polímeros (A2") adecuados incluyen como monómero principal estireno así como por lo menos un dieno alifático conjugado (alcadieno). Los alcadienos pueden ser por ejemplo butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno o dimetilbutadieno. El estireno puede estar sustituido aún con grupos alquilo. En los ejemplos se incluyen  $\alpha$ -metilestireno o 4-metilestireno. Preferiblemente los monómeros principales son estireno y butadieno. Por regla general los polímeros contienen por lo menos 20 % en peso de estireno y 20 % en peso de alcadieno, donde la cantidad de los monómeros principales juntos es por regla general por lo menos 60 % en peso, preferiblemente por lo menos 80 % en peso. Los datos de cantidades se refieren en cada caso a la suma de todos los monómeros. Además ellos pueden exhibir aún otros comonómeros. Son de mencionar aquí por un lado ácidos carboxílicos y/o dicarboxílicos etilénicamente insaturados como por ejemplo ácido (met)acrílico, ácido maleico o ácido itacónico. Además pueden ser nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados como (met)acrilonitrilo así como alquil(met)acrilatos como metil-(met)acrilato, n-butyl(met)acrilato, n-hexil(met)acrilato, n-octilacrilato o 2-etilhexil(met)acrilato. 45 50

Pueden producirse los polímeros de estireno-alcadieno (A2") de modo y forma conocidos en principio, mediante polimerización en emulsión. En "Paints and Coatings, 2.4.8. Polystyrene and Styrene Copolymers" en Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6ª edición 2000, entrega electrónica, se manifiestan por ejemplo otros detalles de polímeros de estireno-butadieno para materiales de revestimiento así como su producción.

5 Para la ejecución de la invención son adecuados en particular polímeros de sus estireno-butadieno, los cuales exhiben como monómero secundario uno o varios monómeros ácidos, como por ejemplo ácido (met)acrílico, preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso. Para el empleo como agente ligante para la formulación pueden neutralizarse total o parcialmente los grupos ácido preferiblemente con bases adecuadas como por ejemplo amoniaco.

10 Los polímeros empleados de estireno-butadieno (A2") deberían exhibir por regla general una temperatura de transición al vidrio Tg en el rango de 0 a 60°C, preferiblemente en el rango de 5 a 40°C. La temperatura de transición al vidrio puede ser elegida por el experto en principio de manera conocida mediante la elección y la relación de cantidades de monómeros duros y blandos.

15 Preferiblemente para la ejecución de la invención pueden emplearse además polímeros de estireno-butadieno (A2") con un tamaño promedio de partícula de 50 nm a 400 nm, de modo particular preferiblemente 80 nm a 250 nm (medido como arriba).

#### Poliuretanos (A3")

En una tercera, preferida forma de operar de la invención el sistema de agente ligante es una dispersión acuosa o predominantemente acuosa de poliuretanos (A3").

20 Las dispersiones acuosas de poliuretanos (A3") son en principio conocidas por los expertos para la producción de pinturas para protección contra la corrosión. Por ejemplo en "Paints and Coatings, 2.9 Polyurethane Coatings en "Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6a edición 2000, entrega electrónica, se manifiestan detalles de poliuretanos para materiales para revestimiento así como su producción. Las dispersiones acuosas de poliuretanos (A3") pueden ser tanto dispersiones primarias como dispersiones secundarias.

25 Los poliuretanos para dispersiones acuosas pueden estar constituidos en principio de modo y forma conocidos a partir de diisocianatos corrientes así como dioles. Respecto a la buena formación de película y elasticidad, entran para ello en consideración en particular dioles con un peso molecular promedio aritmético  $M_n$  de aproximadamente 500 a 5000 g/mol, preferiblemente aproximadamente 1000 a 3000 g/mol. Para ello pueden emplearse tanto dioles de poliéter como de poliéster. La cantidad de tales dioles con elevado peso molecular es comúnmente 10 a 100 mol % respecto a la suma de todos los dioles. Se controla la dureza y elasticidad deseadas de la película empleando, aparte del diol ya mencionado, otros  
30 dioles de bajo peso molecular con un peso molecular promedio aritmético  $M_n$  de aproximadamente 60 a 500 g/mol.

35 Para la construcción de poliuretanos para dispersiones acuosas se emplean además monómeros que incluyen al menos un grupo isocianato o grupo reactivo frente a los grupos isocianato así como adicionalmente por lo menos un grupo hidrófilo. Para esto pueden ser grupos no iónicos como por ejemplo grupos polioxiétileno, grupos ácido como grupos COH, sulfonato o fosfonato o grupos básicos como grupos amino. Se prefieren los grupos ácidos. Para la aplicación como agente ligante para la formulación los grupos ácido pueden ser neutralizados preferiblemente parcial o totalmente con bases adecuadas. Aquí se prefieren amoniaco o aminas. En WO 2005/005565, página 4, fila 13 a página 14, fila 14 se describen de manera extensa otros detalles de tales dispersiones de poliuretano así como su producción. En US 5,707,941 o en WO 2004/101638, en particular página 2, fila 31 a página 14, fila 11 se manifiestan otros ejemplos de poliuretanos adecuados.

40 Pueden ser también poliuretanos modificados. Por ejemplo pueden ser uretanos alquídicos que curan por vía oxidativa. Para la producción pueden hidrolizarse parcialmente por ejemplo triglicéridos de ácidos grasos insaturados. Los grupos OH que surgen pueden reaccionar para la producción de poliuretano con los grupos isocianato.

Preferiblemente para la ejecución de la invención pueden emplearse además poliuretanos (A3") con un tamaño promedio de partícula no superior a 1000 nm, preferiblemente inferior a 500, de modo particular preferiblemente inferior a 200 nm, y en particular 20 a 200 nm.

#### 45 Resina alquídica (A4")

En una cuarta, preferida forma de operar de la invención el sistema de agente ligante es una dispersión acuosa o predominantemente acuosa de resinas alquídicas (A4").

50 Las dispersiones acuosas de resinas alquídicas (A4") para la producción de pinturas para la protección contra la corrosión son conocidas en principio por los expertos. Las resinas alquídicas (A4") son resinas de policondensación de polioles y ácidos carboxílicos polivalentes que curan por vía oxidativa, en las cuales por lo menos un grupo OH del poliol es

esterificado con aceites grasos y/o ácidos grasos naturales y/o sintéticos mono o poliinsaturados, donde por lo menos uno de los polioles empleados tiene que tener una funcionalidad de tres o más.

Los ejemplos de alcoholes polivalentes preferidos incluyen glicerina, pentaeritritol, trimetiletano, trimetilolpropano, diferentes dioles como etano/propanodiol, dietilenglicol, neopentilglicol.

- 5 Los ácidos carboxílicos polivalentes preferidos son ácido (anhídrido) ftálico (PSA), ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido trimelítico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, de modo particular se prefiere ácido (anhídrido) ftálico.

- 10 Como componentes oleosos o bien ácidos grasos entran en consideración por ejemplo aceites secantes, como aceite de lino, aceite de oiticica o aceite de madera, aceites semisecantes, como aceite de soja, aceite de girasol, aceite de alazor, aceite de ricina o aceite de talol, aceites no secantes, como aceite de ricino, aceite de coco o aceite de cacahuete o ácidos grasos libres de los aceites mencionados arriba.

La masa molar  $M_n$  de resinas alquídicas típicas esta entre 1500 y 20000 g/mol, preferiblemente entre 3500 y 6000 g/mol. El número ácido es preferiblemente 2 a 30 mg KOH/g, para resinas que pueden ser diluidas con agua también 35-65 mg KOH/g. El número OH es por regla general de hasta 300, preferiblemente hasta 100 mg KOH/g.

- 15 El concepto "resina alquídica" debería incluir también resinas alquídicas modificadas como resinas alquídicas modificadas con estireno, uretanos alquídicos, aceites de uretano o resinas alquídicas modificadas con resinas de epóxido. Tales resinas alquídicas modificadas son conocidas por los expertos.

- 20 Por ejemplo en "Paints and Coatings, 2.6. Alkyd Coatings" en Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6a edición 2000, entrega electronica, se manifiestan otros detalles de resinas alquídicas (A4") para materiales para revestimiento así como su producción, así como en "Lackformulierung y Lackrezeptur", editor Ulrich Zorll, p. 188 y siguientes, editorial Curt R. Vinzentz Verl., Hannover, 2003.

Las resinas alquídicas (A4") empleadas deberían por regla general exhibir una temperatura de transición al vidrio  $T_g$  en el rango de 0 a 60°C, preferiblemente de 5 a 40°C.

#### Materiales de relleno/pigmentos/colorantes (B")

- 25 La preparación empleada de acuerdo con la invención incluye además por lo menos un componente (B") elegido de entre el grupo de materiales de relleno, pigmentos o colorantes finamente divididos.

Por regla general los materiales de relleno finamente divididos son materiales de relleno inorgánicos. Evidentemente los materiales de relleno y/o pigmentos pueden incluir un revestimiento orgánico adicional, por ejemplo para transformarlo en hidrófobo o hidrófilo.

- 30 El material de relleno no debería superar un tamaño promedio de partícula de 10  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente el diámetro promedio de partícula es de 10 nm a 8  $\mu\text{m}$ , de modo particular preferiblemente 100 nm a 5  $\mu\text{m}$  y por ejemplo 2 a 4  $\mu\text{m}$ . Para partículas redondas o aproximadamente redondas esta información se refiere al diámetro, para partículas de forma irregular, como por ejemplo partículas en forma de agujas se refiere al eje más largo. El tamaño de partícula significa el tamaño primario de partícula. Evidentemente el experto conoce que los materiales de relleno finamente divididos frecuentemente se aglomeran hasta dar partículas más grandes, que tienen que dispersarse de manera intensa para la aplicación. El tamaño de partícula es elegido por el experto dependiendo de las propiedades deseadas de la capa.

Los pigmentos pueden ser en particular pigmentos para la protección contra la corrosión. Pueden ser pigmentos para la protección contra la corrosión tanto activos como pasivos.

- 40 Los ejemplos de pigmentos activos para la protección contra la corrosión incluyen en particular fosfatos, fosfatos modificados o que contienen fosfato como pigmentos a base de fosfato de zinc, ortofosfato de zinc-aluminio, orto fosfato de zinc-molibdeno, orto fosfato de zinc-aluminio-molibdeno, hidrogenofosfato de calcio, ortofosfato-silicato de zinc-calcio-estroncio, polifosfato de zinc-aluminio, polifosfato de estroncio-aluminio, ortofosfato-polifosfato-silicato de zinc-calcio-aluminio-estroncio, polifosfato-silicato de calcio-aluminio. Otros ejemplos incluyen combinaciones de fosfatos inorgánicos con inhibidores orgánicos de corrosión electroquímicamente activos difícilmente solubles como fosfato de zinc modificado con sales de Zn o Ca de ácido 5-nitroisoftálico. Además pueden emplearse también fosfuro de hierro, hidroxifosfuro de zinc,
- 45 pigmentos de borosilicato como metaborato de bario o borofosfato de zinc, molibdatos como molibdato de zinc, molibdato de sodio-zinc o molibdato de calcio, pigmentos con propiedades de intercambio iónico como  $\text{SiO}_2$  amorfo modificado con iones calcio o los correspondientes silicatos modificados, óxidos metálicos como por ejemplo ZnO o también metales en polvo como por ejemplo polvo de zinc. Evidentemente pueden emplearse también pigmentos orgánicos típicos para la protección contra la corrosión como por ejemplo sales de Zn o Ca del ácido 5-nitroisoftálico.

Los pigmentos pasivos para la protección contra la corrosión prolongan la ruta de difusión de los componentes con efecto corrosivo y elevan mediante ello la estabilidad a la corrosión. Los ejemplos incluyen sobre todo pigmentos en forma de plaquetas o en forma de discos como mica, hematita, silicatos en placa, polisilicatos lineales como por ejemplo wollastonita, talco o plaquetas metálicas como plaquetas de aluminio o de hierro.

- 5 Por ejemplo en "Pigments, 4.2 Anticorrosive Pigments" en Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6ª edición 2000, entrega electrónica, están otros detalles sobre pigmentos para la protección contra la corrosión.

Los pigmentos pueden ser también pigmentos colorantes típicos y/o que brindan efecto.

- 10 Se entienden por pigmentos que brindan efecto todos los pigmentos que muestran una estructura en forma de plaquetas y otorgan a un revestimiento superficial efectos colorantes decorativos especiales. Los pigmentos que brindan efecto son conocidos por los expertos. Los ejemplos incluyen 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 óxidos mixtos (por ejemplo con dióxido de titanio y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), aluminio revestido con óxido metálico, o pigmentos de cristal líquido.

- 15 Los pigmentos colorantes son en particular pigmentos inorgánicos u orgánicos de absorción comunes que pueden ser utilizados en la industria de las lacas. Son ejemplos de pigmentos orgánicos de absorción los pigmentos azo, pigmentos de ftalocianina, quinacridona y pirolopirrol. Son ejemplos de pigmentos inorgánicos de absorción los pigmentos de óxido de hierro, dióxido de titanio y hollín.

- 20 Son ejemplos de colorantes los colorantes azo, azino, de antraquinona, de acridina, de cianina, de oxazina, de polimetina, de tiazina, de triarilmetano. Estos colorantes pueden encontrar aplicación como colorantes básicos o catiónicos, colorantes para barnices, directos, de dispersión, de desarrollo, de tinción en el baño, de complejos metálicos, reactivos, ácidos, de azufre, de acoplamiento o sustantivos.

- 25 Con materiales de relleno se influye en las propiedades del revestimiento, como por ejemplo en la dureza, la reología o la orientación de los pigmentos que brindan efecto. Frecuentemente los materiales de relleno son eficaces desde el punto de vista del color; es decir ellos exhiben una baja absorción propia y el índice de refracción es similar al índice de refracción del medio de revestimiento. Ejemplos de materiales de relleno incluyen talco, carbonato de calcio, caolín, sulfato de bario, silicato de magnesio, silicato de aluminio, dióxido cristalino de silicio, ácido silícico amorfo, óxido de aluminio, microesferas, o microesferas huecas por ejemplo de vidrio, cerámica o polímeros con tamaños de por ejemplo 0,1-10  $\mu\text{m}$ . Además puede emplearse como material de relleno cualquier partícula sólida inerte orgánica, como por ejemplo productos de condensación de urea-formaldehído, cera de poliolefina micronizada o cera amida micronizada. Los materiales inertes de relleno pueden
- 30 en cada caso ser empleados también en mezcla. Sin embargo se emplea preferiblemente en cada caso sólo un material de relleno.

Los componentes (B") son empleados en una cantidad de 1 a 70 % en peso. La cantidad exacta es fijada por el experto dependiendo de las propiedades deseadas de la capa. Preferiblemente la cantidad es de 5 a 60 % en peso y de modo particular preferiblemente 10 a 50 % en peso.

- 35 Para el empleo de los pigmentos y/o materiales de relleno se han probado en ello concentraciones de volumen de pigmento (PVK) de 15 a 40 % en volumen, preferiblemente 20 a 40 % en volumen y de modo particular preferiblemente 20 a 35 % en volumen, sin que debiera por ello verse limitada la invención.

- 40 El tipo y la cantidad de componentes (B") son elegidos por los expertos dependiendo del propósito de aplicación de la capa. En una forma particularmente preferida de operar de la invención, no se emplea ningún componente (B") que contiene cromo. Evidentemente pueden emplearse también mezclas de diferentes componentes (B").

Las preparaciones designadas para capa base se pigmentan comúnmente más, comparadas con preparaciones designadas para revestimiento intermedio o de cobertura.

- 45 Las preparaciones designadas para capa base abarcan comúnmente por lo menos un pigmento activo de protección contra la corrosión, las preparaciones designadas para revestimientos intermedios incluyen por lo menos un pigmento pasivo de protección contra la corrosión y las preparaciones para revestimientos de cobertura incluyen por lo menos un pigmento colorante y/o un colorante.

En una forma particularmente preferida de operar, las preparaciones designadas para capa base incluyen por lo menos un pigmento activo de protección contra la corrosión, por lo menos un material de relleno así como preferiblemente además por lo menos un pigmento colorante.

- 50 Copolímero (C)

5 Para la producción de la preparación empleada de acuerdo con la invención para la protección atmosférica contra la corrosión pueden emplearse un único copolímero (C) o también varios copolímeros (C) diferentes. El experto encuentra una determinada elección entre los copolímeros (C) posibles en principio, dependiendo de las propiedades deseadas de la capa de protección contra la corrosión. Para el experto es evidente que no todos los tipos de copolímeros (C) son igualmente adecuados para todos los tipos de sistema de agentes ligante, solventes o superficies.

Para la protección atmosférica contra la corrosión pueden emplearse preferiblemente copolímeros (C) con grupos COH y/o grupos ácido sulfónico. De modo muy particular se prefieren copolímeros, que como monómero (C2) incluyen ácido itacónico.

10 Los copolímeros (C) empleados de acuerdo con la invención son usados en una cantidad de 0,1 a 40 % en peso, preferiblemente 0,2 a 20 % en peso y de modo particular preferiblemente 0,5 a 10 % en peso, referido en cada caso a la cantidad de todos los componentes de la formulación.

#### Solvente (D")

15 Como componente (D") la preparación para la protección atmosférica contra la corrosión incluye un solvente adecuado. Los solventes adecuados son aquellos que están en capacidad de disolver, dispersar, suspender o emulsificar los componentes empleados de acuerdo con la invención, para hacer posible una aplicación igualitaria de la preparación sobre la superficie. En ello, pueden ser solventes orgánicos o agua. Evidentemente pueden también ser mezclas de diferentes solventes.

20 Ejemplos de solventes orgánicos incluyen hidrocarburos como tolueno, xileno así como en particular mezclas de hidrocarburos de determinados rango de ebullición, como se obtienen en la refinación de crudo, éteres como THF o poliéteres como polietilenglicol, eteralcoholes como butilglicol, eterglicolacetatos como butilglicolacetato, cetonas como acetona, alcoholes como metanol, etanol o propanol.

Preferiblemente el solvente es agua o una mezcla de solventes predominantemente acuosa. Por ella deberían entenderse aquellas mezclas que incluyen por lo menos 75 % en peso, preferiblemente por lo menos 85 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 90 % en peso y de modo muy particular preferiblemente por lo menos 95 % en peso de agua.

25 Los otros componentes de la mezcla de solvente predominantemente acuosa pueden ser solventes miscibles con agua. Los ejemplos incluyen en particular co-solventes típicos como n-butanol, butilglicol, butildiglicol, n-metil-2-pirrolidona o n-etil-2-pirrolidona. Otros componentes pueden ser también solventes no miscibles con agua. Tales solventes son empleados frecuentemente como agentes formadores de película. Los ejemplos incluyen butilglicolacetato, butilglicoldiacetato o 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol-1-isobutirato (Texanol®).

30 La cantidad de solvente o mezcla de solventes (D") es de 5 a 83,9 % en peso respecto a la suma de los componentes de la formulación. Ella es determinada por los expertos dependiendo de las propiedades deseadas de la formulación de pintura. Preferiblemente la cantidad es de 10 a 74,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 20 a 64,5 % en peso y por ejemplo 30 a 50 % en peso.

#### Otros componentes (E")

35 Sobre los componentes (A") a (D"), la preparación para la protección atmosférica contra la corrosión empleada de acuerdo con la invención puede incluir además aún una o varias sustancias auxiliares y/o aditivos. Tales sustancias auxiliares y/o aditivos sirven para hacer el control fino de las propiedades de la capa. Sus cantidades no superan por regla general 20 % en peso respecto a la suma de todos los componentes con excepción del solvente, preferiblemente no superan 10 %.

40 Ejemplos de aditivos adecuados para la aplicación en protección atmosférica contra la corrosión incluyen sustancias auxiliares de reología, sustancias que absorben UV, protectores contra la luz, captos de radicales, catalizadores para el entrelazamiento térmico, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, antiespumantes, emulsificantes, agentes de desgasificación, agentes humectantes y dispersantes, promotores de adherencia, agentes niveladores, sustancias auxiliares que forman película, agentes para la modulación de la reología (espesantes), agentes retardantes de llama, desecantes, agentes inhibidores de formación de piel, otros inhibidores de corrosión, ceras y agentes de deslustre. Por ejemplo en »Lackadditive« editor Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998, o DE 199 14 896 A 1, columna 13, fila 56, a la columna 15, fila 54 se manifiestan tales aditivos.

45 La preparación para la ejecución del método puede ser producida por medio de mezcla intensa de todos los componentes de la preparación. El experto conoce agregados mixtos o dispersos.

50 En una forma preferida de operar de la invención puede primero producirse una dispersión del sistema de agente ligante (A"), el copolímero (C) así como por lo menos una parte de solvente (D"). En tanto el agente ligante (A") sea una dispersión primaria, naturalmente se dispersa previamente el agente ligante. En tanto el agente ligante esté presente como materia sólida, se produce primero la disolución o bien una dispersión secundaria. El copolímero (C) es disuelto, emulsificado o

disperso asimismo preferiblemente en un solvente. Para ello se emplean aquí ventajosamente las soluciones o bien emulsiones de los copolímeros (C) que surgen en la producción de los copolímeros (C), sin esperar previamente los copolímeros.

- 5 A continuación pueden disolverse o bien dispersarse los componentes (B") así como dado el caso otros componentes (E") en la dispersión previa.

Ejecución del método para la protección atmosférica contra la corrosión

- 10 Los revestimientos protectores contra la corrosión pueden ser todo tipo de revestimientos de protección contra la corrosión, como por ejemplo capas base (I), revestimientos intermedios (II) y revestimientos de cobertura (III). Evidentemente pueden ser revestimientos para la protección contra la corrosión, los que combinan las propiedades de por lo menos dos de estas capas o todas las tres capas y con ello contribuyen a facilitar la construcción de capa. Además puede ser un revestimiento de acabado. Bajo este, el experto entiende una capa que puede ser aplicada sobre acero recientemente irradiado para garantizar protección contra la corrosión aún durante el acabado de los componentes de acero, por consiguiente por ejemplo durante la soldadura de las partes.

El método acorde con la invención puede servir a la protección inicial o también o el mantenimiento.

- 15 Como regla, se recomienda preparar en una etapa (0) la superficie metálica para la ejecución del método acorde con la invención, aunque esto no es en todo caso absolutamente imperativo. El experto entiende por preparaciones de la superficie para la ejecución de medidas de protección contra la corrosión la limpieza de la superficie de todos los contaminantes así como el ajuste de una rugosidad de la superficie adaptada a las medidas de protección contra la corrosión. Los ejemplos de los métodos de limpieza incluyen la limpieza con agua o solventes, decapado con formulaciones adecuadas o limpieza alta presión. Los ejemplos de otras medidas incluyen el esmerilado y en particular irradiación de la superficie, por ejemplo brillo con arena así como además brillo con llama. Aquí pueden retirarse todas las capas adherentes hasta dar el material reluciente. Sin embargo también es posible, mediante aplicación de métodos menos intensos, retirar sólo capas deficientemente adherentes, mientras que permanece intacta la superficie del metal. Para esto, una posible técnica es la denominada *Sweep-Strahlen*.

- 20 Para la ejecución del método se aplica sobre la superficie metálica por lo menos una capa de protección contra la corrosión con un espesor de por lo menos 15 µm, donde se emplea la descrita preparación que puede entrelazar bajo condiciones atmosféricas.

La capa de protección contra la corrosión puede en ello ser aplicada inmediatamente sobre la superficie metálica reluciente o también sobre una superficie realmente revestida con una capa de protección contra la corrosión.

- 30 Preferiblemente la por lo menos una capa de protección contra la corrosión es una capa base (I), que es aplicada bien sea directamente sobre el metal reluciente o sobre una superficie metálica que exhibe un revestimiento de acabado. El revestimiento de acabado opcionalmente presente puede asimismo ser obtenido con la formulación acorde con la invención o también mediante otra formulación.

- 35 Para la aplicación pueden emplearse las técnicas comunes conocidas por los expertos. Se prefiere extender o atomizar la preparación.

Después de la aplicación sobre la superficie, el revestimiento aplicado cura en la etapa del método (2") bajo condiciones atmosféricas. En el caso más sencillo esto puede ocurrir por evaporación gradual del solvente. Dependiendo de la naturaleza del agente ligante empleado pueden ocurrir aún otros procesos de entrelazamiento. Los detalles de ello fueron ya presentados arriba.

- 40 Dependiendo del espesor de la capa deseada de protección contra la corrosión, puede aplicarse la capa total en una única operación, o alternativamente pueden aplicarse también varias capas del mismo tipo uno después de otro y ser curadas en cada caso, para alcanzar el espesor total deseado de la capa de protección contra la corrosión.

- 45 Sobre la capa base (I) pueden aplicarse aún otros revestimientos protectores contra la corrosión. El experto determina el tipo y número de otras capas. En particular la capa base (I) puede ser dotada en otras operaciones con una capa intermedia (II) y con una capa de cobertura (III). Para esto puede emplearse en principio cualquier sistema de laca, con la condición de que en combinación con la capa base (I) no ocurra ningún efecto indeseado. Mediante el copolímero (C) empleado de acuerdo con la invención mejora la adherencia de otras capas sobre la capa base. De modo ventajoso para la capa base (I), para la capa intermedia (II) así como para la capa de cobertura pueden emplearse preparaciones de acuerdo con la invención.

- 50 En otra forma preferida de operar del método se aplica primero una capa base integrada (Ia), la cual puede ser cubierta directamente con una capa de laca de cobertura (III). Por consiguiente una capa base integrada combina las propiedades de la capa base (I) y de la capa intermedia (III).

En otra forma preferida de operar de la invención se aplica sólo una única capa integrada de protección contra la corrosión (Ib), la cual no necesita ser cubierta con una capa de laca. Una capa integrada de protección contra la corrosión combina por consiguiente las propiedades de todas las tres capas.

- 5 El espesor de la por lo menos una capa curada de protección contra la corrosión es de acuerdo con la invención de por lo menos 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente por lo menos 25  $\mu\text{m}$ , de modo particular preferiblemente por lo menos 40  $\mu\text{m}$ , de modo muy particular preferiblemente por lo menos 60  $\mu\text{m}$  y por ejemplo por lo menos 100  $\mu\text{m}$ . Él es fijado por el experto dependiendo de las propiedades deseadas y del propósito de uso de la capa.

- 10 Comúnmente los revestimientos de acabado son delgados, por ejemplo 15 a 25  $\mu\text{m}$ . El espesor de revestimientos protectores contra la corrosión que no son capas de acabado es por regla general de por lo menos 25  $\mu\text{m}$ , preferiblemente por lo menos 40  $\mu\text{m}$ , de modo particular preferiblemente por lo menos 60  $\mu\text{m}$  y de modo muy particular preferiblemente por lo menos 100  $\mu\text{m}$ . El límite superior para el espesor total de capas en la protección atmosférica contra la corrosión, es decir el espesor de todos los revestimientos protectores contra la corrosión juntos aplicados es de 2 mm, preferiblemente inferior a 1,5 mm, particularmente preferido inferior a 1 mm, de modo muy particular preferiblemente inferior a 800  $\mu\text{m}$  y en particular inferior a 500  $\mu\text{m}$ .

- 15 Los siguientes ejemplos deberían aclarar en más detalle la invención.

Parte I - síntesis de los copolímeros empleados

Polímero 1:

Copolímero de 45 % en peso de N-vinilimidazol, 25 % en peso de ácido vinilfosfónico y 30 % en peso de estireno

- 20 En un mezclador agitador piloto de 2 litros con agitador de ancla y termómetro interno se aplica gas nitrógeno a 79 g de ácido vinilfosfónico (solución al 95%) y 30,9 de dimetiletanolamina en 171,6 g de butilglicol y se calienta a 125 °C. Dentro de un periodo de 5h se agrega una adición 1 de 135 g de vinilimidazol y 90 g de estireno y dentro de un periodo de 6 h una adición 2 de 36 g de 2,2-di(terbutilperoxi) butano (Trigonox® D-C50; solución al 50% en un hidrocarburo libre de compuestos aromáticos) en 100 g de butilglicol. Se agita la mezcla de reacción por otras 2h a 125 °C. Después de eso en un periodo de 1 h se añaden 6 g de 2,2-di(terbutilperoxi)-butano (Trigonox® D-C50; solución al 50% en aceite mineral) en 30 g de butilglicol y se agita por otras 3 h. Durante el enfriamiento se añaden 61,9 g de dimetiletanolamina, 30 g de butilglicol y 110 g de agua desmineralizada. Se obtiene una solución marrón.

<sup>1</sup>H-NMR: Contenido residual de vinilimidazol de 5% referido al vinilimidazol empleado <sup>31</sup>P-NMR: Contenido residual de ácido vinilfosfónico de < 1 % referido al ácido vinilfosfónico empleado.

Grado de neutralización de los grupos ácidos: 25 %

- 30 Polímero 2:

Copolímero de 55 % en peso de N-vinilimidazol, 25 % en peso de ácido vinilfosfónico y 20 % en peso de estireno

Se procedió como en el ejemplo 1, solo se ajustaron las cantidades de monómero de vinilimidazol y estireno en la adición 1.

<sup>1</sup>H-NMR: Contenido residual de vinilimidazol de < 1 % referido al vinilimidazol empleado <sup>31</sup>P-NMR: Contenido residual de ácido vinilfosfónico de < 1 % referido al ácido vinilfosfónico empleado.

- 35 Grado de neutralización de los grupos ácidos: 50 %

Polímero 3:

Copolímero de 35 % en peso de N-vinilimidazol, 35 % en peso de ácido vinilfosfónico y 30 % en peso de estireno

Se procedió como en el ejemplo 1, solo se ajustaron las cantidades de monómero de vinilimidazol y ácido vinilfosfónico en la adición 1.

- 40 <sup>1</sup>H-NMR: Contenido residual de vinilimidazol de 2,5% referido al vinilimidazol empleado <sup>31</sup>P-NMR: Contenido residual de ácido vinilfosfónico de 0,8% referido al ácido vinilfosfónico empleado. Grado de neutralización de los grupos ácidos: 50 %

Polímero 4:

Copolímero de 45 % en peso de N-vinilimidazol, 25 % en peso de ácido itacónico y 30 % en peso de estireno

5 En un mezclador agitador piloto de 2 litros con agitador de ancla y termómetro interno se aplica nitrógeno gaseoso a 75 g de ácido itacónico y 171,6 g de butilglicol y se calienta a 125 °C. En un periodo de 5 h se añade una adición 1 de 135 g de vinilimidazol y 90 g de estireno y en un periodo de 6 h se añade una adición 2 de 36 g de 2,2-di(tert-butilperoxi)butano (Trigonox® D-C50; solución al 50% en hidrocarburo libre de compuestos aromáticos) en 100 g de butilglicol. Se agita la mezcla de reacción por otras 2h a 125 °C. Después de ello dentro de un periodo de 1h se agregan 6 g de 2,2-di(tert-butilperoxi)butano (Trigonox® D-C50; solución al 50% en aceite mineral) en 30 g de butilglicol y se agita por otras 3 h. Durante el enfriamiento se añaden 102,8 g de dimetiletanolamina, 50 g butilglicol y 80 g de agua desmineralizada. Se obtiene una solución marrón con un contenido de materia seca de 41,5%.

10 <sup>1</sup>H-NMR: Contenido residual de vinilimidazol de < 1% referido al vinilimidazol empleado <sup>1</sup>H-NMR: contenido residual de ácido itacónico de < 1 % referido al ácido itacónico empleado. Grado de neutralización de los grupos ácidos: 0 %

Polímero 5:

Copolímero de 40 % en peso de N-vinilimidazol, 25 % en peso de ácido vinilfosfónico, 30 % en peso de estireno y 5 % en peso de 2-hidroxietilacrilato

15 Se procedió como en el ejemplo 1, solo se ajustó la cantidad de monómero de vinilimidazol en la adición 1 y se agregaron 15 g de hidroxietilacrilato en la adición 1.

<sup>1</sup>H-NMR: Contenido residual de vinilimidazol de 1,1 % referido al vinilimidazol empleado <sup>31</sup>P-NMR: Contenido residual de ácido vinilfosfónico de < 0,1% referido al ácido vinilfosfónico empleado. Grado de neutralización de los grupos ácido: 50 %

Polímero 6:

Copolímero de 45 % en peso de N-vinilimidazol, 25 % en peso de ácido acrílico y 30 % en peso de estireno

20 En un mezclador agitador piloto de 2 litros con agitador de ancla y termómetro interno se aplica nitrógeno gaseoso a 171,6 g de butilglicol y se calienta a 125 °C. En un periodo de 5h se agregan una adición 1 de 135 g de vinilimidazol, 90 g de estireno y 46,4 g de dimetiletanolamina y una adición 2 de 75 g de ácido acrílico y dentro de un periodo de 6 h una adición 3 de 36 g de 2,2-di(tert-butilperoxi) butano (Trigonox® D-C50; solución al 50% en hidrocarburo libre de compuestos aromáticos) en 100 g de butilglicol. Se agita la mezcla de reacción por otras 2h a 125 °C. Después en un periodo de 1 h se añaden 6 g de 2,2-di(tert-butilperoxi)butano (Trigonox® D-C50; solución al 50% en aceite mineral) en 30 g de butilglicol y se agita por otras 3 h. Durante el enfriamiento se añaden 46,4 g de dimetiletanolamina, 30 g de butilglicol y 40 g de agua desmineralizada. Se obtiene una solución marrón.

25 <sup>1</sup>H-NMR: Contenido residual de vinilimidazol de < 0,1 % referido al vinilimidazol empleado <sup>31</sup>P-NMR: contenido residual de ácido acrílico de < 0,1% referido al ácido acrílico empleado. Grado de neutralización de los grupos ácido: 50 %

30 Polímero 7:

Copolímero de 45 % en peso de N-vinilimidazol, 25 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico y 30 % en peso de estireno

35 En un mezclador agitador piloto de 2 litros con agitador de ancla y termómetro interno se aplica nitrógeno gaseoso a 171,6 g de butilglicol y se calienta a 125 °C. Dentro de un periodo de 5h se agregan una adición 1 de 75 g de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, 135 g de vinilimidazol, 90 g de estireno, 30 g de butilglicol y 32,2 g de dimetiletanolamina y una adición 2 de 36 g de 2,2-di(tert-butilperoxi)butano (Trigonox® D-C50; solución al 50% en hidrocarburo libre de compuestos aromáticos) en 100 g de butilglicol. Se agita la mezcla de reacción por otras 2h a 125 °C. Después de ello dentro de un periodo de 1 h se añaden 6 g de 2,2-di(tertbutilperoxi)butano (Trigonox® D-C50; solución al 50% en aceite mineral) en 30 g de butilglicol y se agitó por otras 3 h. Durante el enfriamiento se añaden 46,4 g de dimetiletanolamina, 60 g de butilglicol y 40 g de agua desmineralizada. Se obtiene una solución marrón.

40 <sup>1</sup>H-NMR: Contenido residual de vinilimidazol de < 1 % referido al vinilimidazol empleado <sup>31</sup>P-NMR: contenido residual de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico de < 1% referido al ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico empleado. Grado de neutralización de los grupos ácido: 100%

45 Se repitieron los ejemplos 1 y 4 también con otros grado de neutralización. En la tabla 1 se resume el contenido de monómero residual en función del grado de neutralización para los ejemplos 1 a 7.

Para propósitos de comparación se emplearon los siguientes polímeros:

Polímero V1:



Polivinilimidazol

- 5 En un matraz redondo de 1 litro se colocan 276 g de agua desmineralizada y se calienta a 80°C. Durante 3,5 h se agregan simultáneamente una adición 1 de 200 g de vinilimidazol, una adición 2 de 8,0 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropanoimidamida) en 100 g de agua desmineralizada y una adición 3 de 4,0 g de mercaptoetanol en 100 g de agua desmineralizada. Se agita por 1 h a 80°C y a continuación se añade por 1 h una adición 4 de 1,0 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropanoimidamida) en 20 g de agua mineralizada. Se agita por otras 2h a la temperatura de reacción y se obtiene después del enfriamiento una solución de polímero clara color marrón con contenido de materia sólida de 30,4 % y un valor K de 18,3.

Polímero V2:

- 10 Copolímero injerto de polivinilimidazol- óxido de polietileno

- 15 En el mezclador agitador piloto de 2 litros con agitador de ancla y termómetro interno se aplica nitrógeno gaseoso a 420 g de polietilenglicol con  $M_n$  de 4000 g/mol (Pluriol® E 4000) y se calienta a 100 °C. En un periodo de 6h se agrega una adición 1 de 280 g de vinilimidazol y en un periodo de 7 h se agrega una adición 2 de 6,3 g de tert-butilperoctoato en 20 g de dipropilenglicol. Se agita la mezcla de reacción por otras 2h a 100 °C. Después se añade por tres veces 2,1 g de tert-butilperoctoato y se agita en cada caso por 2 h. Después del enfriamiento se ajusta la solución a un contenido de materia seca de 25% con 700 g de agua desmineralizada. Se obtiene una solución marrón ligeramente turbia. Valor de K = 24,4 (al 1 % en agua desmineralizada).

Polímero V3:

Polietilenimina amidada

- 20 Se calentaron 60,45 g de polietilenimina ( $M_n$  800 g/mol) bajo nitrógeno a 120°C y se añadieron gota a gota 84,74 g de ácido oleico. Se agitó la mezcla de reacción a 160°C por 12 horas y se separó por destilación el agua formada. Rendimiento 97% (determinado por medio el número ácido y número de amina).

Tabla 1: Variación del grado de neutralización durante la polimerización y el efecto sobre el contenido de monómero residual

Copolímero según	Monómero				Grado de neutralización durante la polimerización (%)	Residuo de VI referido a VI usado	Residuo de VPS referido al VPS usado
	A	B	C	D			
Ejemplo 1	45 % de VI	25 % de VPS	30 % de S	-	100	16	1,6
	igual	igual	igual	-	50	5	< 1
	igual	igual	igual	-	25	< 1	< 1
	igual	igual	igual	-	0	6	8
Ejemplo 2	55% de VI	25 % de VPS	20 % de S	-	50	< 1	< 1
Ejemplo 3	35 % de VI	35 % de VPS	30 % de S	-	50	2,5	< 1
Ejemplo 4	45 % de VI	25 % de IS	30 % de S	-	50	32	< 1
	igual	igual	igual	-	0	< 1	< 1
Ejemplo 5	40 % de VI	25 % de VPS	30 % de S	5 % de HEA	50	1	< 1
Ejemplo 6	45 % de VI	25 % de AS	30 % de S	-	50	< 1	< 1
Ejemplo 7	45 % de VI	25 % de AMPS	30 % de S	-	100	< 1	< 1

Aclaración de las abreviaturas: VI: vinilimidazol; VPS : ácido vinilfosfónico; S: Estireno; IS: Ácido itacónico; AS: ácido acrílico; AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico; HEA : Hidroxietilacrilato

Parte II - pruebas industriales de aplicación

Con los copolímeros obtenidos se ejecutaron los ensayos industriales de aplicación.

5 II-1: Revestimientos integrados protectores contra la corrosión

Se ejecutaron pruebas en 3 diferentes lacas para cobertura en bobina a base de epóxidos, acrilatos así como poliuretanos.

Receta base para laca para cobertura en bobina (orgánica) a base de agentes ligantes epoxi

Para la formulación para la producción de una capa integrada de tratamiento previo se emplearon los siguientes componentes:

## ES 2 429 906 T3

Componente	Descripción	Cantidad (partes en peso)
Agente ligante con grupos que entrelazan	Agente ligante epoxi a base de bisfenol A  (peso molecular 1000 g/mol, viscosidad 13dPas/s y contenido de cuerpos secos de 50%)	26,9
Material de relleno	Ácido silícico hidrófilo pirógeno (Aerosil®  200V, compañía Degussa)	0,16
	Talco Finntalk M5	2,9
	Pigmento blanco Titan Rutil 2310	10,8
	Dióxido de silicio modificado con iones calcio (Shieldex®, Grace Division)	3,0
	Fosfato de zinc (Sicor® ZP-BS-M, Waardals  Kjemiske Fabriken)	4,1
	Pigmento negro (Sicomix® Schwarz, BASF  AG)	1,0
Solvente	Butilglicol,	5,0

5 Los componentes fueron mezclados en un recipiente con agitación adecuado en el orden indicado y se dispersaron previamente con un equipo de disolución durante 10 minutos. La mezcla resultante fue transferida a un molino de perlas con manta del enfriamiento y se mezcló con perlas de vidrio SAZ de 1,8-2,2 mm. El material para moler fue molido durante 1 h 30' minutos. A continuación se separó el material para moler de las perlas de vidrio.

A continuación se añadieron, bajo agitación en el orden indicado, al material para moler 5,9 partes en peso de un hexametildiisocianato bloqueado (Desmodur® VP LS 2253, compañía Bayer AG) y 0,4 partes en peso de un catalizador de entrelazamiento libre de estaño común en el comercio (Borchi® VP 0245, compañía Borchers GmbH).

### Receta básica para laca para cobertura en bobina (acuosa) a base de agente ligante de acrilato

10 Como agente ligante que entrelaza se empleó una dispersión acuosa aniónica de acrilato estabilizada con aminas (contenido de materia seca 30 % en peso) de los monómeros principales n-butilacrilato, estireno, ácido acrílico y hidroxipropilmetacrilato.

15 En un recipiente adecuado con agitación se mezclaron en el orden indicado 18,8 partes en peso de la dispersión de acrilato, 4,5 partes en peso de un aditivo de dispersión, 1,5 partes en peso de un agente de fluidez con efecto antiespumante, 5,5 partes en peso de una resina de melamina como agente entrelazante (Luwipal® 072, BASF AG), 0,2 partes en peso de un ácido silícico hidrófilo pirógeno (Aerosil® 200V de la compañía Degussa), 3,5 partes en peso de talco Finntalk M5, 12,9 partes en peso de pigmento blanco Titan Rutil 2310, 8,0 partes en peso de la dispersión de acrilato, 3,5 partes en peso de dióxido de silicio modificado con iones calcio (Shieldex® de la compañía Grace Division), 4,9 partes en peso de fosfato de zinc (Sicor® ZP-BS-M de la compañía Waardals Kjemiske Fabriken), 1,2 partes en peso de pigmento negro (Sicomix® Schwarz de la compañía BASF AG) y se dispersaron previamente con un aparato de disolución durante 10 minutos. La mezcla resultante fue trasladada a un molino de perlas con manta de enfriamiento y mezclada con perlas de vidrio SAZ de 1,8-2,2 mm. Se molió el material para moler durante 45 minutos. A continuación se separó el material para moler de las perlas de vidrio.

25 Al material para moler se añadieron bajo agitación en el orden indicado 27 partes en peso de la dispersión de acrilato, 1,0 parte en peso de un antiespumante, 3,2 por ciento de un ácido sulfónico bloqueado, 1,5 partes en peso de un antiespumante y 1,0 parte en peso de un agente de fluidez.

Adición de los copolímeros (C) empleados de acuerdo con la invención a la laca

5 A las lacas para cobertura en bobina descritas se añadieron en cada caso el 5 % en peso de los copolímeros (C) sintetizados según los ejemplos 1 a 7 (calculados como copolímero sólido respecto a los componentes sólidos de la formulación). Se emplearon en cada caso directamente las soluciones obtenidas según los ejemplos, que contienen butilglicol

Revestimiento de acero y chapas de aluminio

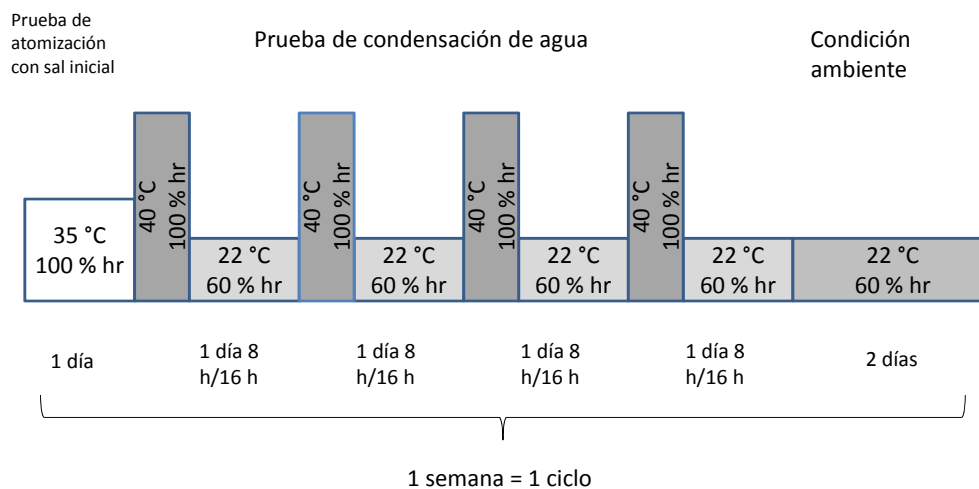
10 Para las pruebas de revestimiento se emplearon placas de acero galvanizadas del tipo Z, espesor 0,9 mm (OEHDG 2, compañía Chemetall) y placas de aluminio AlMgSi (AA6016, compañía Chemetall). Estas fueron limpiadas previamente según métodos conocidos. Las lacas para cobertura en bobina descritas fueron aplicadas con ayuda de raquetas de barra sobre un espesor de capa húmeda tal que después del curado en un secador de paso a una temperatura de aireación de 185 °C y una temperatura objetivo de 171 °C resultan revestimientos de un espesor de capa seca de 6 µm.

Para propósitos de comparación se produjeron también revestimientos sin la adición de los copolímeros.

Prueba del efecto inhibidor de la corrosión

15 Para probar el efecto inhibidor de la corrosión de los revestimientos acordes con la invención se sometieron las placas de acero galvanizadas por 10 semanas a la prueba de cambio de clima VDA (hoja de prueba VDA Prüfblatt 621 - 415 Feb 82).

Para esta prueba (ver representación gráfica abajo) se someten las muestras primero por un día a una prueba de atomización con sal (solución de NaCl al 5 %, 35°C) y a continuación se someten por 3 veces alternativamente a clima húmedo (40°C, 100% de humedad relativa) y clima seco (22°C, 60% de humedad relativa). Se termina un ciclo mediante una fase de clima seco de 2 días. A continuación se representa esquemáticamente un ciclo.



20

Se ejecutan en total sucesivamente 10 de tales ciclos de exposición.

Después de terminar la exposición a la corrosión se evalúan placas de acero visualmente mediante comparación con estándares previamente suministrados. Se evaluó tanto la formación de productos de corrosión sobre la superficie de laca no deteriorada como también la afinidad a la infiltración en los bordes y rasguños.

25

La evaluación de las mezclas ocurre debido a una comparación con la prueba de comparación sin adición de copolímeros inhibidores de la corrosión.

Se evaluó el efecto inhibidor de la corrosión de las placas de acero además mediante una prueba de atomización de sal según DIN 50021.

30

Se ejecutó la prueba de atomización de sal en ácido acético ESS (DIN 50021, Jun 88) en placas de aluminio. Después de terminar la exposición a la corrosión se evaluaron visualmente los cuadros. En ello se evaluaron sobre la totalidad de la superficie de la laca los desprendimientos en forma circular.

Para todas las pruebas se rayaron las capas de laca; en el caso de placas de acero a través de la capa de zinc sin rayar la capa de acero.

Para la valoración de las muestras se asignaron las siguientes notas:

- 0            daños por corrosión como el de la muestra cero
- 5 +        menos daños de corrosión que el de la muestra cero
- ++        esencialmente menos daños de corrosión que los de la muestra cero
- más daños por corrosión que los de la muestra cero

[En las tablas 2 a 4 se representan esquemáticamente los resultados de las pruebas.

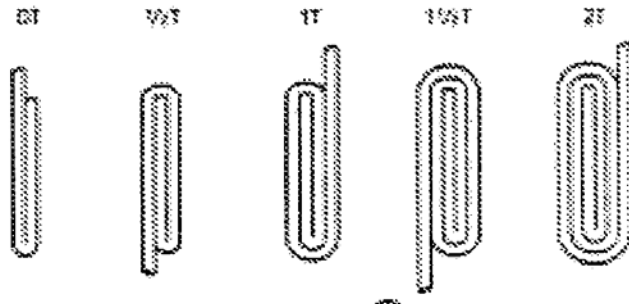
Pruebas mecánicas de la capa de laca:

- 10 Las pruebas mecánicas fueron ejecutadas con las chapas de acero revestido descritas arriba.

Prueba de doblamiento en T (T-Bend-Test):

Ejecución según DIN EN 13523-7. El método de prueba sirve para la determinación de la resiliencia de un revestimiento orgánico sobre un sustrato metálico frente a la formación de facturas, cuando éste es doblado en un determinado radio.

- 15 Se ejecutan las pruebas a temperatura ambiente. Para ello se cortan tiras de prueba del metal revestido. Se doblan las tiras -con el lado revestido hacia afuera - según el procedimiento descrito en la norma y después se dobla en forma de caracol como se muestra esquemáticamente a continuación.



- 20 Entonces se dobla la chapa varias veces, donde se disminuyen los radios de doblamiento con cada paso adicional de doblamiento. Inmediatamente después del doblamiento se investigan las posiciones de doblamiento en cada caso, buscando fisuras.

Como resultado se indica el menor radio de doblamiento, al cual puede doblarse la chapa metálica sin que surjan fisuras. Los resultados son indicados en T, en cada caso aproximados a T medio o total. Para el valor medido T aplica la relación:

$$T = r / d$$

r = radio de doblado (interior) en cm

- 25 d = espesor de la chapa en cm

Cuanto más pequeño sea el valor T, tanto mejor la estabilidad al doblado de la laca.

Adherencia de la laca en el doblamiento (prueba de cinta T):

- 30 Ejecución según DIN EN 13523-7. El método de prueba sirve para la determinación de la adherencia de lacas bajo carga de doblamiento a temperatura ambiente (20°C). Para esto se dobla en etapas una chapa de prueba como se describió arriba en forma de caracol.

## ES 2 429 906 T3

Sobre las posiciones de doblamiento se adhiere en cada caso inmediatamente después del doblamiento una banda adhesiva transparente con una fuerza definida de adhesión. (25 mm de ancho, con una fuerza de adhesión de (10 +/- 1) N por cada 25 mm de ancho, probada según IEC 60454-2:1994, por ejemplo Tesa® 4104).

- 5 Después se retira nuevamente la banda adhesiva y se investiga si se desgarró laca de la superficie metálica por la banda adhesiva. Como resultado se indica el radio más pequeño de doblamiento al cual puede doblarse la chapa metálica sin romper la laca por la prueba con la cinta adhesiva. Los resultados son indicados en T, en cada caso aproximados a T medio o total. Para los valores T medidos aplica la siguiente relación.

Cuanto menor sea el valor de cinta T, tanto mejor es la estabilidad a la adherencia de la laca en el doblado.

### Prueba de MEK:

- 10 Ejecución según EN ISO 13523-11. Este método caracteriza el grado de entrelazamiento de películas de laca mediante tensión con solventes.

En ello se restriega una compresa de cuadrícula empapada en metiletilcetona con peso definido de carga sobre la película de laca. El número de pasos dobles hasta el primer deterioro visual de la película de laca es el valor MEK que se indica.

Las tablas 2 a 4 contienen también los resultados de las pruebas mecánicas.

Tabla 2: Prueba de los copolímeros en laca acuosa de poliuretano

Ejemplo Nr.	Copolímero empleado	Monómero				Chapa de acero, galvanizada							Chapa de aluminio	
		A	B	C	D	Doblamiento T	Cinta T	MEK	Prueba de cambio de clima	Prueba de atomización de sal	Prueba de atomización de sal en ácido acético	Prueba de atomización de sal en ácido acético		
Ejemplo 1	Polímero 1	45 % VI	25 % VPS	30 % S	-	2	0,5	90	+	0	+	+		
Ejemplo 2	Polímero 2	55 % VI	25 % VPS	20 % S	-	2	1	85	+	+	+	+		
Ejemplo 3	Polímero 3	35 % VI	35 % VPS	30 % S	-	2	1	98	+	+	-	-		
Ejemplo 4	Polímero 4	45 % VI	25 % IS	30 % S	-	2	0	80	+	+	-	-		
Ejemplo 5	Polímero 5	40 % VI	25 % VPS	30 % S	5 % HEA	2	1	75	-	0	+	+		
Ejemplo 6	Polímero 6	45 % VI	25 % AS	30 % S	-	2	1,5	85	+	0	-	-		

(continuación)

Ejemplo Nr.	Copolímero empleado	Monómero				Chapa de acero, galvanizada						Chapa de aluminio	
		A	B	C	D	Doblamiento o T	Cinta T	MEK	Prueba de cambio de clima	Prueba de atomización de sal	Prueba de atomización de sal en ácido acético		
Ejemplo 7	Polímero 7	45 % VI	25 % AM PS	30 % S	-	2	1,5	30	0	0	-	-	
Comparación 1	Sin	-	-	-	-	2,5	1,5	100	0	0	0	0	
Comparación 2	Polímero V1	100 % VI	-	-	-	> 3	> 3	18	-	No probado	No probado	No probado	

Aclaración de las abreviaturas: VI : Vinilimidazol; VPS : ácido vinilfosfónico; S: Estireno; IS: Ácido itacónico; AS: ácido acrílico; AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico; HEA : Hidroxiétilacrilato



Tabla 3: Prueba de los copolímeros en laca acuosa de acrilato

Ejemplo Nr.	Copolímero empleado	Monómero				Chapa de acero, galvanizada						Chapa de aluminio	
		A	B	C	D	Doblamiento T	Cinta T	MEK	Prueba de cambio de clima	Prueba de atomización de sal	Prueba de atomización de sal en ácido acético		
Ejemplo 8	Polímero 1	45 % VI	25 % VPS	30 % S	-	3	2,5	20	0	+	+		
Ejemplo 9	Polímero 2	55 % VI	25 % VPS	20 % S	-	3	2,5	15	+	+	+		
Ejemplo 10	Polímero 3	35 % VI	35 % VPS	30 % S	-	3	2,5	10	0	+	+		
Ejemplo 11	Polímero 4	45 % VI	25 % IS	30 % S	-	3	3	15	0	-	+		
Ejemplo 12	Polímero 5	40 % VI	25 % VPS	30 % S	5 % HEA	3	2,5	20	+	+	+		
Ejemplo 13	Polímero 6	45 % VI	25 % AS	30 % S	-	3	2,5	40	-	-	+		

(continuación)

Ejemplo Nr.	Copolímero empleado	Monómero				Chapa de acero, galvanizada						Chapa de aluminio	
		A	B	C	D	Doblamiento T	Cinta T	MEK	Prueba de cambio de clima	Prueba de atomización de sal	Prueba de atomización de sal en ácido acético		
Ejemplo 14	Polímero 7	45 % VI	25 % AMPS	30 % S	-	3	3	50	-	-	-	-	
Comparación 3	Sin	-	-	-	-	3	3	15	0	0	0	0	
Comparación 4	Polímero V2	Copolímero injerto VI-PEO				> 3	3	10	-	0	-	-	

Aclaración de las abreviaturas: VI : Vinilimidazol; VPS : ácido vinilfosfónico; S: Estireno; IS: Ácido itacónico; AS: ácido acrílico; AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico; HEA : Hidroxitetiacrilato

Tabla 4: Prueba de los copolímeros en laca orgánica epoxi

Ejemplo Nr.	Copolímero empleado	Monómero				Chapa de acero, galvanizada						Chapa de aluminio	
		A	B	C	D	Doblamiento T	Cinta T	MEK	Prueba de cambio de clima	Prueba de atomización de sal	Prueba de atomización de sal en ácido acético		
Ejemplo 15	Polímero 1	45 % VI	25 % VPS	30 % S	-	2,5	2,5	10	+	+	-	-	
Ejemplo 16	Polímero 2	55 % VI	25 % VPS	20 % S	-	2,5	1,5	9	+	+	-	-	
Ejemplo 17	Polímero 3	35 % VI	35 % VPS	30 % S	-	2,5	1,5	14	+	+	-	-	
Ejemplo 18	Polímero 4	45 % VI	25 % IS	30 % S	-	2,5	1,5	13	+	+	-	-	
Ejemplo 19	Polímero 5	40 % VI	25 % VPS	30 % S	5 % HEA	2,5	1,5	12	-	+	-	-	
Ejemplo 20	Polímero 6	45 % VI	25 % AS	30 % S	-	2,5	2	19	+	+	-	-	
Ejemplo 21	Polímero 7	45 % VI	25 % AMPS	30 % S	-	2,5	1,5	13	+	+	-	-	
Comparación 5	Sin	-	-	-	-	2,5	1,5	18	0	0	0	0	

(continuación)

Ejemplo Nr.	Copolímero empleado	Monómero				Chapa de acero, galvanizada					Chapa de aluminio	
		A	B	C	D	Doblamiento T	Cinta T	MEK	Prueba de cambio de clima	Prueba de atomización de sal	Prueba de atomización de sal en ácido acético	
Comparación 6	Polímero V3	Polietilimina amidada				3	3	4-9	-	No probado	-	
Aclaración de las abreviaturas: VI : Vinilimidazol; VPS : ácido vinilfosfónico; S: Estireno; IS: Ácido itacónico; AS: ácido acrílico; AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico; HEA : Hidroxiethylacrilato												

Los ejemplos muestran que con los copolímeros empleados de acuerdo con la invención pueden alcanzarse claros mejoramientos en la protección contra la corrosión y/o las propiedades mecánicas de las capas de laca. La magnitud depende en cada caso de la superficie metálica elegida así como del sistema de laca elegido.

5 En una laca acuosa de poliuretano (ver tabla 2) mejoran de manera significativa en particular las propiedades mecánicas de la laca en el doblamiento de la chapa. La resistencia al desgarramiento (curva T) y en particular la adherencia (cinta T) de la laca aumenta de manera significativa con los polímeros empleados de acuerdo con la invención (valores más pequeños significan en cada caso mejores valores). Con polivinilimidazol sólo (prueba de comparación 2) se empeoran las propiedades mecánicas de la laca. Como regla, las propiedades de protección contra la corrosión se mejoran, en particular en acero galvanizado.

10 Para lacas acuosas de acrilato, el mejoramiento de las propiedades de protección contra la corrosión es particularmente marcado para aluminio. El polímero genera aún un ligero mejoramiento de la adhesión.

En lacas epoxi se modifican escasamente las propiedades mecánicas. Sobre acero se alcanzó un claro mejoramiento de la protección contra la corrosión.

II-2: Protección atmosférica contra la corrosión

15 Para pruebas industriales de aplicación se empleó una formulación para la protección contra la corrosión a base de una dispersión acuosa de estireno-acrilato común en el comercio para barnices (Acronal® Optive 410, compañía BASF Corp.). La dispersión empleada exhibe las siguientes propiedades:

Contenido de materia seca	49 -51%
pH	7,5 – 8,5
Viscosidad Brookfield	500 - 1000 cps
Densidad	1,06 g/cm <sup>3</sup>
MFFT (temperatura mínima de formación de película (según ASTM D 2354))	Aprox. 12°C
Tamaño de partícula	Aprox. 110 nm

20 Para la producción de las formulaciones acordes con la invención se añadieron a la dispersión mencionada de estireno-acrilato en cada caso 3 % en peso de los copolímeros (calculados como copolímero sólido respecto a la fracción sólida de la dispersión). Para esto se emplearon las soluciones arriba descritas que contienen butilglicol de los copolímeros.

Para propósitos de comparación se produjo una muestra sin adición de un inhibidor polimérico de corrosión.

Formulación dirigida para capas base para la protección contra la corrosión

25 Mediante el empleo de las dispersiones acuosas obtenidas de copolímero de estireno-acrilato con y sin adición de polímeros para la protección contra la corrosión se produjeron preparaciones según el siguiente procedimiento:

A 393,4 g de la respectiva dispersión acuosa de polímeros se añadieron 2,2 g de un antiespumante común en el comercio para lacas (mezcla de polisiloxanos y materia sólida hidrófoba en poliglicol; BYK® 022, compañía Byk), a continuación se añadió a un *dispemate* una mezcla consistente en 0,6 g de un agente aniónico dispersante (éster ácido de ácido fosfórico de un alcoxilato de ácido graso; Lutensit® A-EP, compañía BASF AG), 11,0 g amoníaco concentrado y 58,6 g de agua.

30 Mediante agitación se incorporó además una mezcla de 7,2 g de fenoxipropanol (agente formador de película) y 7,2 g de gasolina 180-210°C (agente formador de película).

A continuación se añaden 85,0 g de un pigmento de hematita (Bayferrox® 130 M, compañía Lanxess), 82,1 g de un pigmento para la protección contra la corrosión a base de fosfato de zinc (Heucofos® ZPZ, fosfato de zinc modificado, compañía Heubach), 36,0 g de silicato de magnesio (material de relleno; Talkum 20 M 2, compañía Luzenac) así como  
 35 127,8 g de un material de relleno a base de sulfato de bario y sulfuro de zinc (30 % en peso de ZnS) (Litopone® L). Se dispersó la mezcla total durante por lo menos 30 minutos con perlas de vidrio (Ø 3mm).

## ES 2 429 906 T3

Después de ello se añaden bajo agitación otros 166,4 g de dispersión de polímero, 1,9 g de BYK® 022 así como 3,7 g de una mezcla 1:1 de agua y un inhibidor de la corrosión común en el comercio (inhibidor de corrosión L 1, compañía Erbslöh) y se separan por tamizaje de las perlas de vidrio.

- 5 Para terminar se añade a la carga una mezcla de 3,7 g de una solución al 25 % de un agente espesante común en el mercado a base de uretano (Collacral PU 85, compañía BASF AG) y 13,2 g de butilglicol (solvente) así como dado el caso se ajusta el valor de pH con amoníaco concentrado a aproximadamente 9,5. Se obtienen 1000 g de una capa base de protección contra la corrosión con un contenido de materia sólida de 61 % y una concentración de pigmento/volumen (PVK) de 23%.

### Aplicación de las formulaciones sobre chapas de acero, preparación para la prueba de atomización con sal

- 10 Se diluyeron con agua desmineralizada las capas base que iban a ser probadas, hasta la viscosidad deseada (300 a 1000 mPas (ICI con esferas de Rotothinner)) y se aplicaron sobre una chapa de acero no galvanizado limpio (200 x 80 x 0,9 mm) con una raqueta rectangular; en ello se elige el tamaño de abertura de modo que se alcanza un espesor de capa seca de 60-85 mm.

- 15 Después de secado por seis días a temperatura ambiente así como un atemperado de un día 50°C se revistió con una laca a base de solvente el lado posterior de las chapas de prueba para la protección frente a la corrosión y se adhirió película Tesa a los bordes.

Finalmente en las chapas de prueba se hicieron rasguños en el lado revestido con la capa base que estaba para ser probada, con una púa para rayar hasta llegar al sustrato sin rasguñarlo.

Prueba de atomización de sal/valoración

- 20 Con las muestras se ejecutó una prueba de atomización de sal según DIN EN ISO 7253 (duración de la prueba 240 h).

Para esto la evaluación ocurrió mediante comparación óptica de las muestras probadas con los estándares especificados en ISO 7253.

### Para la evaluación del comportamiento a la corrosión:

#### Corrosión superficial

- 25 Proporción de la superficie corroída en relación con la superficie total de las chapas de prueba en [%].

#### Corte en cruz (según DIN EN ISO 2409)

- 30 Por medio de la prueba de corte en cuadrícula se determina la adhesión de la laca a la superficie base. Para esto, después de la prueba de atomización con sal se corta una cuadrícula de varias incisiones (separación de líneas de 2 mm) en la laca, se pega una banda adhesiva y después se retira la banda adhesiva. Se evaluó la apariencia de la cuadrícula después del retiro de la banda adhesiva. Se asignan notas de 0 a 5 según la siguiente escala.

GT 0 Los bordes de la cuadrícula están completamente lisos y ninguno de los cuadrados de la cuadrícula está desprendido

GT 1 El revestimiento a lo largo de la periferia de los cortes está desprendido, la superficie desprendida no es esencialmente mayor a 15% de la superficie de cortes de la cuadrícula.

- 35 GT 2 La superficie desprendida de la cuadrícula es claramente mayor a 15% pero no es esencialmente mayor a 35%.

GT 3 El revestimiento a lo largo de la periferia de los cortes está parcial o totalmente desprendido en tiras anchas o algunos cuadrados están total o parcialmente desprendidos.

GT 4 La superficie afectada de cortes de la cuadrícula no es esencialmente superior a 65%.

- 40 GT 5 Todo desprendimiento puede ser clasificado como más fuerte que GT 4.

En la tabla 5 se resumen los resultados de las pruebas. En la ilustración 3 se resumen registros de las superficies de las muestras para la muestra cero y lacas con los polímeros 4, 6 y 7.

## ES 2 429 906 T3

Los datos en la tabla 5 así como en la ilustración 3 muestra que la corrosión es claramente inhibida por los copolímeros empleados de acuerdo con la invención (polímeros 4, 6 y 7) en comparación con una muestra sin inhibidores poliméricos de corrosión. Mientras que las muestras de comparación sin inhibidor de corrosión, están corroídas del 50-80 % de la superficie, para los ejemplos acordes con la invención son sólo 10 a 20 % de la superficie.

5

Tabla 5: Resumen de los resultados en la prueba de atomización con sal

	Muestra cero	Polímero 4	Polímero 6	Polímero 7
Inhibidor polimérico contra la corrosión	Ninguno	VI/IS/S (45/25/30)	VI/AS/S (45/25/30)	VI/AMPS/S (45/25/30)
Valor de pH de la formulación	8,5	8,8	8,9	8,6
Espesor de la capa [mm]	63 - 88	65 – 76	63-84	69 - 80
Corrosión superficial	50 - 80%	Aprox. 10 %	10-20%	Aprox. 20 %
Corte de la cuadrícula después de la prueba de atomización de sal	Gt 5	Gt 0	Gt 0-1	Gt 0-1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la aplicación sobre superficies metálicas de revestimientos protectores contra la corrosión, en el cual se trata la superficie metálica con una preparación que incluye por lo menos un sistema de agente ligante (A) que puede curar y/o entrelazar, un componente (B) elegido de entre el grupo de materiales de relleno, pigmentos o colorantes finamente divididos, así como un agente polimérico de protección contra la corrosión (C), **caracterizado porque** el agente polimérico de protección contra la corrosión es un copolímero (C) que está constituido de los siguientes módulos constitutivos monoméricos:
- (C1) 25 a 65 % en peso de N-vinilimidazol,
- 10 (C2) 15 a 45 % en peso de por lo menos un monómero monoetilénicamente insaturado, que incluye por lo menos un grupo ácido,
- (C3) 15 a 45 % en peso de por lo menos un hidrocarburo aromático monoetilénicamente insaturados así como
- (C4) opcionalmente 0 a 15 % en peso de otros monómeros monoetilénicamente insaturados diferentes de (C1) a (C3),
- 15 donde en cada caso la cantidad está referida a la cantidad total de todas las unidades modulares monoméricas en el copolímero.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** es el monómero (C3) es estireno.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** los grupos ácidos del monómero (C2) son por lo menos uno elegido de entre el grupo de grupos carboxilo, grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico y grupos ácido sulfónico.
- 20 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los grupos ácido están total o parcialmente neutralizados.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la cantidad de monómero (C1) es 30 a 60 % en peso, de monómero (C2) es 20 a 40 % en peso y de monómero (C3) es 20 a 40 % en peso.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** está presente por lo menos un monómero (C4) en una cantidad de 1 a 15 % en peso.
- 25 7. Método según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el monómero (C4) es un monómero monoetilénicamente insaturado que incluye grupos OH.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la superficie metálica es la superficie de acero, zinc o aleaciones de zinc, aluminio o aleaciones de aluminio.
- 30 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** es un método para la aplicación de capas integradas de tratamiento previo con un espesor de 1 a 25  $\mu\text{m}$ , que incluye por lo menos las etapas
- (1') aplicación sobre la superficie metálica de una preparación que puede entrelazar, donde la preparación incluye por lo menos
- (A) 20 a 70 % en peso de por lo menos un sistema de agente ligante (A') que puede entrelazar térmicamente y/o por vía fotoquímica,
- 35 (B) 20 a 70 % en peso de por lo menos un material de relleno inorgánico finamente dividido (B') con un tamaño promedio de partícula inferior a 10  $\mu\text{m}$ ,
- (C) 0,25 a 40 % en peso del copolímero (C), así como
- (D) un solvente (D'),
- 40 con la condición de que los datos de % en peso se refieran a la suma de todos los componentes con excepción del solvente, así como
- (2') entrelazamiento térmico y/o fotoquímico de la capa aplicada.



10. Método según la reivindicación 9, **caracterizado porque** los grupos ácidos del monómero (C2) son grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico.
11. Método según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el monómero (C2) es ácido vinilfosfónico.
- 5 12. Método según una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado porque** la superficie metálica es la superficie de acero galvanizado electrolíticamente o galvanizado en caliente.
13. Método según una de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizado porque** la superficie metálica es la superficie de un metal en banda, y se ejecuta la aplicación de la capa integrada de tratamiento previo por medio de un método continuo.
14. Método según la reivindicación 13, **caracterizado porque** se realiza el revestimiento por medio de un método de rodillos, atomización o inmersión.
- 10 15. Método según una de las reivindicaciones 9 a 14, **caracterizado porque** en una etapa adicional de limpieza (0) se limpia la superficie metálica antes del revestimiento con la preparación.
16. Método según una de las reivindicaciones 9 a 15, **caracterizado porque** el entrelazamiento es ejecutado térmicamente y se emplea el sistema de agente ligante elegido de entre el grupo de los poliésteres (A1'), resinas de epóxido (A2'), poliuretanos (A3') o poliacrilatos (A4') así como por lo menos un agente entrelazante adicional.
- 15 17. Método según la reivindicación 16, **caracterizado porque** el agente entrelazante es un isocianato bloqueado o una resina reactiva de melamina.
18. Método según la reivindicación 16 o 17, **caracterizado porque** el entrelazamiento se realiza a una temperatura de 100°C a 250°C.
- 20 19. Método según una de las reivindicaciones 9 a 18, **caracterizado porque** el espesor de la capa integrada de tratamiento previo es de 3 a 15 µm.
20. Cuerpo moldeado con una superficie metálica que está revestida con la capa integrada de tratamiento previo con un espesor de 1 a 25 µm, obtenible mediante un método según una de las reivindicaciones 9 a 18.
21. Cuerpo moldeado según la reivindicación 20, **caracterizado porque** la superficie metálica es acero, zinc o aleaciones de zinc, aluminio o aleaciones de aluminio.
- 25 22. Cuerpo moldeado según la reivindicación 21, **caracterizado porque** la capa integrada de tratamiento previo es aún sobrelacada con una o varias capas de laca.
23. Cuerpo moldeado según la reivindicación 22, **caracterizado porque** el cuerpo moldeado es una carrocería de automóvil o una parte de carrocería.
- 30 24. Cuerpo moldeado según la reivindicación 23, **caracterizado porque** el cuerpo moldeado es un componente para revestimiento.
25. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** es un método para la protección atmosférica contra la corrosión, en el cual se aplica una capa de protección contra la corrosión con un espesor de por lo menos 15 µm, que incluye por lo menos las siguientes etapas
- 35 (1 ") aplicación de una preparación que puede curar bajo condiciones atmosféricas sobre la superficie metálica brillante o previamente revestida, donde la preparación incluye por lo menos
- (A) 15 a 70 % en peso de por lo menos un sistema de agente ligante (A") que puede curar bajo condiciones atmosféricas,
- (B) 1 a 70 % en peso de por lo menos un componente (B") elegido de entre el grupo de materiales de relleno, pigmentos o colorantes finamente divididos,
- 40 (C) 0,1 a 40 % en peso del copolímero (C), así como
- (D) 5 a 83,9 % en peso de por lo menos un solvente (D"),

donde las cantidades están referidas en cada caso a la cantidad total de todos los componentes de la formulación, así como

(2") curado de la capa aplicada bajo condiciones atmosféricas.

- 5 26. Método según la reivindicación 25, **caracterizado porque** los grupos ácido de monómero (C2) son grupos carboxilo y/o ácido sulfónico.
27. Método según la reivindicación 26, **caracterizado porque** el monómero (C2) es ácido itacónico.
28. Método según una de las reivindicaciones 25 a 27, **caracterizado porque** el sistema de agente ligante es por lo menos uno elegido de entre el 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").
- 10 29. Método según una de las reivindicaciones 25 a 28, **caracterizado porque** las superficies metálicas son estructuras metálicas o construcciones metálicas.
30. Método según la reivindicación 29, **caracterizado porque** se trata de superficies de puentes, torres de transmisión, tanques, contenedores, plantas químicas, edificios, techos, tubos, uniones, bridas, botes, grúas, postes o paredes de tablestacas.
- 15 31. Método según una de las reivindicaciones 25 a 30, **caracterizado porque** el espesor de capa de la capa curada es por lo menos 25 µm.
32. Copolímero que incluye por lo menos tres diferentes unidades de monómero, **caracterizado porque** el copolímero está constituido de los siguientes bloques constituyentes monoméricos:
- 20 (C1) 25 a 65 % en peso de N-vinilimidazol,
- (C2) 15 a 45 % en peso de por lo menos un monómero monoetilénicamente insaturado que incluye por lo menos un grupo ácido,
- (C3) 15 a 45 % en peso de por lo menos un hidrocarburo aromático monoetilénicamente insaturados así como
- 25 (C4) opcionalmente 0 a 15 % en peso de otros monómeros monoetilénicamente insaturados diferentes de (C1) a (C3),
- donde la cantidad está referida en cada caso a la cantidad total de todas las unidades modulares monoméricas en el copolímero.
33. Copolímero según la reivindicación 32, **caracterizado porque** es el monómero (C3) es estireno.
- 30 34. Copolímero según una de las reivindicaciones 32 o 33, **caracterizado porque** el grupo ácido del monómero (C2) es por lo menos uno elegido de entre el grupo de grupos carboxilo, grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico y grupos ácido sulfónico.
- 35 35. Copolímero según la reivindicación 34, **caracterizado porque** los grupos ácido del monómero (C2) son grupos ácido fosfórico y/o grupos ácido fosfónico.
36. Copolímero según la reivindicación 35, **caracterizado porque** el monómero (C2) es ácido vinilfosfónico.
- 35 37. Copolímero según la reivindicación 34, **caracterizado porque** los grupos ácido del monómero (C2) son grupos carboxilo y/o grupos ácido sulfónico.
38. Copolímero según la reivindicación 37, **caracterizado porque** el monómero (C2) es ácido itacónico.
39. Copolímero según una de las reivindicaciones 32 a 38, **caracterizado porque** los grupos ácido están total o parcialmente neutralizados.

40. Copolímero según una de las reivindicaciones 32 a 39, **caracterizado porque** la cantidad de monómero (C1) es 30 a 60 % en peso, la cantidad de monómero (C2) es 20 a 40 % en peso y la cantidad de monómero (C3) es 20 a 40 % en peso.
41. Copolímero según una de las reivindicaciones 32 a 40, **caracterizado porque** está presente por lo menos un monómero (C4) en una cantidad de 1 a 15 % en peso.
- 5 42. Copolímero según la reivindicación 41, **caracterizado porque** el monómero (C4) es un monómero monoetilénicamente insaturado que incluye grupos OH.
43. Preparación para la aplicación a superficies metálicas de revestimientos protectores contra la corrosión, que incluye por lo menos un sistema de agente ligante (A) que puede ser curado o entrelazar, un componente (B) elegido de entre el grupo de materiales de relleno, pigmentos o colorantes finamente divididos, así como un agente polimérico de protección contra la corrosión (C), **caracterizado porque** el agente de protección contra la corrosión es un copolímero (C) según una de las reivindicaciones 32 a 42.
- 10 44. Preparación según la reivindicación 43 para la aplicación de capas integradas de tratamiento previo que incluyen por lo menos los siguientes componentes:
- 15 (A) 20 a 70 % en peso de por lo menos un sistema de agente ligante (A') que puede entrelazar térmicamente y/o por vía fotoquímica,
- (B) 20 a 70 % en peso de por lo menos un material de relleno inorgánico finamente dividido (B') con un tamaño promedio de partícula inferior a 10 µm,
- (C) 0,25 a 40 % en peso del copolímero (C), así como
- (D) un solvente,
- 20 con la condición de que los datos de % en peso se refieren a la suma de todos los componentes con excepción del solvente.
45. Preparación según la reivindicación 43 para la aplicación de revestimientos protectores contra la corrosión sobre superficies metálicas para la protección atmosférica contra la corrosión, que incluye por lo menos los siguientes componentes:
- 25 (A) 15 a 70 % en peso de por lo menos un sistema de agente ligante (A'') que puede curar bajo condiciones atmosféricas,
- (B) 1 a 70 % en peso de por lo menos un componente (B'') elegido de entre el grupo de materiales de relleno, pigmentos o colorantes finamente divididos,
- (C) 0,1 a 40 % en peso del copolímero (C), así como
- (D) 5 a 83,9 % en peso de por lo menos un solvente (D''),
- 30 donde las cantidades están referidas en cada caso al total de todos los componentes de la formulación.

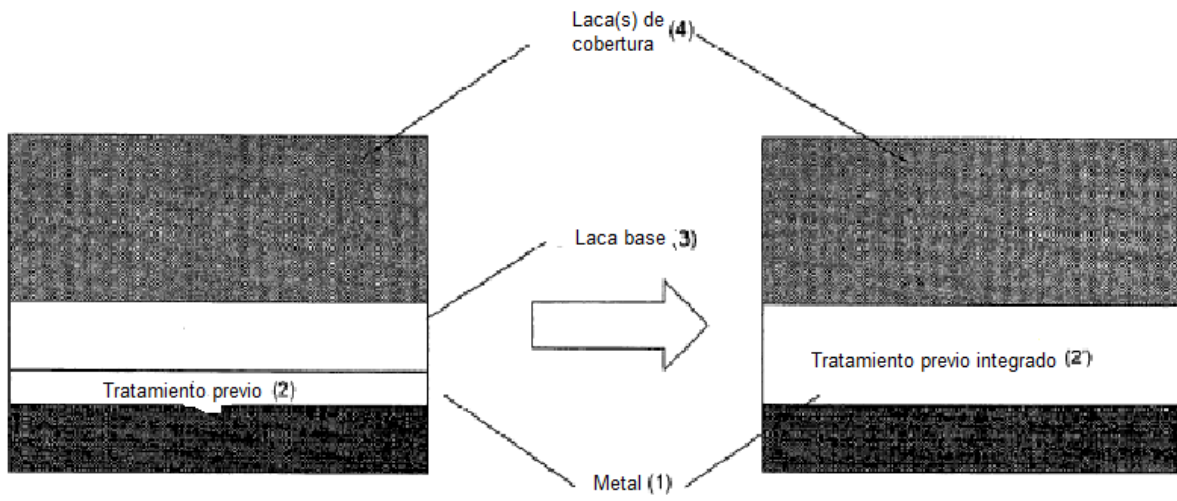
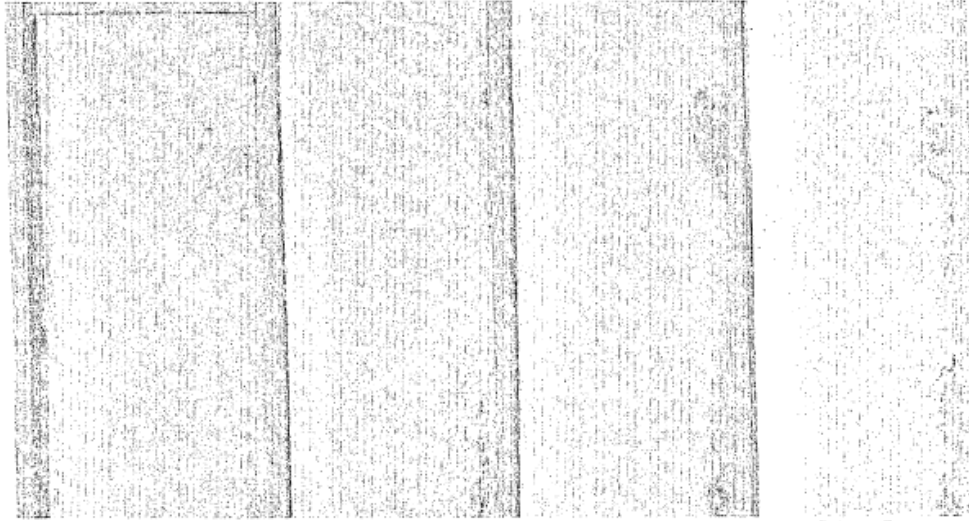


Ilustración 1: Estado de la técnica

Ilustración 2: Tratamiento previo integrado acorde con la invención

Ilustración 3: Fotografía de las superficies de muestra de la muestra cero y lacas, con la 4, 6 y 7 (de izquierda a derecha)



Muestra cero

Polímero 4

Polímero 6

Polímero 7