

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 523**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/08** (2006.01)  
**C09D 5/12** (2006.01)  
**C23C 22/13** (2006.01)  
**C23C 22/17** (2006.01)  
**C23C 22/20** (2006.01)  
**C23C 22/22** (2006.01)  
**C23C 22/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2007 PCT/EP2007/057406**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2008 WO08012248**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2007 E 07787669 (6)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2049708**

54 Título: **Procedimiento para pasivar superficies metálicas con copolímeros que exhiben grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico**

30 Prioridad:

**25.07.2006 EP 06117802**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.11.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
 Carl-Bosch-Strasse 38  
 67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KLIPPEL, FRANK;  
 GÖTHLICH, ALEXANDER;  
 SCHORNICK, GUNNAR;  
 FEHRINGER, DIETRICH;  
 HEIDENFELDER, THOMAS;  
 WITTELER, HELMUT y  
 BERTKAU, WALTER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 640 523 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

Procedimiento para pasivar superficies metálicas con copolímeros que exhiben grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para pasivar superficies metálicas, una preparación ácida adecuada para la conducción del procedimiento, la cual comprende por lo menos agua así como un copolímero de ésteres de ácido (met)acrílico con grupos funcionales, monómeros que exhiben grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico, monómeros que exhiben grupos COOH así como dado el caso otros monómeros, así como el mencionado copolímero.

10 Para la fabricación de piezas de trabajo metálicas planas como por ejemplo partes de automóviles, partes de carrocerías, revestimientos de aparatos, revestimientos para fachadas, recubrimientos para techos o perfiles de ventanas se usan comúnmente hoy en día como materias primas bandas metálicas largas, que son fabricadas mediante laminado en caliente y/o laminado en frío de bloques metálicos (denominados "lingotes") y para el almacenamiento y transporte son enrollados hasta formar rollos (denominados "bobinas").

15 Las bandas metálicas son divididas y se les da la forma final deseada por medio de técnicas adecuadas como puncionado, taladrado, plegado, perfilado y/o embutición profunda. Los componentes más grandes, como por ejemplo carrocerías para automóviles son ensamblados dado el caso soldando varias partes individuales.

20 El tratamiento de protección contra la corrosión de tales materiales metálicos ocurre comúnmente en procesos de varias etapas, y la superficie metálica tratada exhibe varias capas diferentes. Un tratamiento de protección contra la corrosión puede ser hecho en diferentes sitios del proceso de fabricación. Para ello puede ser tanto una protección temporal contra la corrosión como una protección permanente contra la corrosión. Por ejemplo, se aplica una protección temporal sólo para el almacenamiento o transporte de una banda metálica u otra pieza metálica de trabajo y se elimina antes del procesamiento definitivo.

25 Son de particular importancia técnica y económica las bandas con una superficie galvanizada, en particular bandas de hierro o acero zincadas de modo galvánico o galvanizadas en caliente. La protección contra la corrosión de zinc se fundamenta en que es menos noble que la pieza metálica de trabajo en sí misma y por ello se corroe primero. La pieza metálica permanece de por sí intacta, mientras esté cubierta aun de manera continua con zinc. Además, son de importancia las bandas metálicas de aluminio o de aleaciones de aluminio. En presencia de oxígeno atmosférico se forma sobre la superficie de Zn o aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, primero una capa delgada de óxido que, dependiendo de las condiciones externas, retarda más o menos el ataque corrosivo al metal subyacente.

30 Para reforzar el efecto protector de una capa de óxido así, por regla general se someten las superficies de Al y Zn a tratamiento adicional de pasivación. En el curso de un tratamiento tal, se disuelve una parte del metal que va a ser protegido, y es incorporado por lo menos parcialmente en una película sobre la superficie metálica. Esta película se parece a la película de óxido presente en cualquier caso y contiene por regla general fosfato, metales pesados y/o fluoruros aplicados de manera focalizada. Ofrece una protección más fuerte contra la corrosión que la película que se adhiere de manera natural al zinc, que consiste predominantemente en óxido de zinc y carbonato de zinc y es denominada comúnmente como capa de pasivación. Frecuentemente mejora también la adherencia de capas de laca aplicadas sobre el metal. Por ello, en lugar del concepto "capa de pasivación" se usa frecuentemente como sinónimo el concepto de "capa de conversión", algunas veces también el concepto "capa de tratamiento previo". Ocasionalmente, una capa de pasivación aplicada al acero en banda inmediatamente después del zincado es denominada también como "capa de tratamiento posterior". Las capas de pasivación son comparativamente delgadas y comúnmente exhiben un espesor no mayor a 3 µm.

35 Para reforzar la protección contra la corrosión se aplican por regla general sobre la capa de pasivación capas adicionales (de laca). Frecuentemente son una combinación de varias capas de laca, que en cada caso sirven para diferentes propósitos. Sirven por ejemplo para proteger la capa de pasivación y el metal ante los gases y/o líquidos corrosivos pero también ante deterioros mecánicos, como por ejemplo desprendimiento de piedras y naturalmente también propósitos estéticos. Las capas de laca son comúnmente claramente más gruesas que las capas de pasivación. Los espesores típicos alcanzan de 4 µm a 400 µm.

40 En el pasado se obtuvieron capas de pasivación sobre superficies de zinc o aluminio, comúnmente mediante tratamiento de la pieza de trabajo que iba a ser protegida, con soluciones acuosas ácidas, que contenían cromato. En los últimos tiempos se desarrollaron también técnicas, en las cuales en lugar de cromato, para la pasivación se usan diferentes polímeros, incluyendo también polímeros que exhiben grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico.

50 El documento WO 00/55391 divulga el uso de homo- o copolímeros de ácido vinil fosfónico en combinación con SiO<sub>2</sub> para el tratamiento de superficies metálicas. Como comonómeros se mencionan por ejemplo ácido

(met)acrílico, ácido maleico o ácido vinilsulfónico, sin embargo no ésteres de ácido (met)acrílico.

5 El documento WO 2004/74372 divulga un procedimiento para pasivar superficies metálicas usando copolímeros de 50 a 99,9 % en peso de ácido (met)acrílico, 0,1 a 50 % en peso de otros comonómeros ácidos con grupos COOH y/o 0,1 a 50 % en peso de comonómeros que exhiben grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico así como dado el caso 0 a 30 % en peso de otros monómeros.

10 El documento EP-A 787 830 divulga una composición libre de cromo para tratar superficies metálicas, la cual comprende un aglutinante que contienen grupos OH, ácido fosfórico así como determinados iones metálicos. Algunos ejemplos divulgan copolímeros que, aparte de acrilatos que comprenden grupos OH, comprenden acrilatos simples, estireno así como ácido (met)-acrílico hasta 1,7 % en peso de (fosfonooxietil)éster de ácido metacrílico.

El documento EP-A 1 146 144 divulga una composición para el tratamiento de superficies metálicas, que comprende Al, Mg y Mn, un aglutinante soluble en agua, un ácido así como agua. Para ello, un ejemplo divulga el uso de un monómero, que comprende 26,7 % en peso de hidroxibutilacrilato, 0,8 % en peso de un monómero que contiene fósforo así como 72,5 % en peso de acrilatos simples así como estireno.

15 El documento US 2005/181225 A1 divulga el uso de copolímeros de bloque para el tratamiento de superficies metálicas, en el que el copolímero de bloque exhibe por lo menos un bloque que comprende grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico así como por lo menos un bloque derivado de ellos. Para ello, puede ser por ejemplo un copolímero de bloque en el cual un bloque de ácido vinil fosfónico y ácido acrílico está unido con un bloque de poliacrilamida o un bloque de butilacrilato.

20 Los polímeros que se usan en el curso de un tratamiento de pasivación tienen que satisfacer elevados requerimientos. Tienen que proteger la superficie no sólo de manera eficaz ante la corrosión, sino que tienen que por ejemplo exhibir también buenas propiedades de formación de película así como buenas propiedades ópticas y deberían impartir buena adherencia a otras capas de laca.

25 La óptica de las capas de pasivación que contienen polímeros pueden perjudicarse en particular por la denominada "formación de tiza". Por ello, las capas ya no son completamente claras y transparentes, sino que exhiben manchas blancas más o menos opacas. La "formación de tiza" es extremadamente impopular entre los aplicadores, puesto que puede ser confundida fácilmente con la formación de herrumbre blanca y por ello dificultar los controles de calidad. Por ello se desean placas claras y transparentes.

30 Fue objetivo de la invención suministrar un procedimiento mejorado para la pasivación de superficies metálicas. Para ello deberían obtenerse en particular capas de pasivación con buenas propiedades ópticas, en particular una baja tendencia a la formación de tiza.

De acuerdo con ello se encontró una preparación ácida para pasivar superficies metálicas, con un valor de  $\text{pH} \leq 5$ , como se define en la reivindicación 1. En una forma preferida de realización, el monómero (B) es ácido vinil fosfónico.

35 Además, se encontró un procedimiento para la pasivación de superficies metálicas, en particular las superficies de bandas metálicas, en el cual se usa la formulación mencionada.

En un tercer aspecto, la invención se refiere al copolímero usado para la conducción del procedimiento mencionado.

En la invención se ejecuta en detalle lo siguiente:

40 Las superficies metálicas que pueden ser pasivadas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, son en particular las superficies de metales innobles. Las superficies pueden ser por ejemplo de hierro, acero, Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, Sn y aleaciones de Sn, Mg o aleaciones de Mg. Los aceros pueden ser tanto aceros de baja aleación como aceros de alta aleación.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en particular para pasivar superficies metálicas de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. Al respecto, pueden ser superficies de cuerpos o piezas de trabajo que consisten completamente en los metales o aleaciones mencionados. Sin embargo, pueden ser también las superficies de cuerpos recubiertos con Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, en los que los cuerpos pueden consistir en otros materiales, por ejemplo en otros metales, aleaciones, polímeros o materiales compuestos. En particular, pueden ser superficies de hierro o acero galvanizado. El concepto "galvanizado" comprende  
50 evidentemente también un recubrimiento con una aleación de zinc, en particular la galvanización en caliente con aleaciones de Zn-Al y la galvanización electrolítica con aleaciones de Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Mn- y Zn-Co.

Las aleaciones de Zn o Al son conocidas por los expertos. Dependiendo del propósito deseado de aplicación, el experto elige el tipo y cantidad de componente de la aleación. Los componentes típicos de aleaciones de zinc comprenden en particular Al, Mg, Pb, Si, Mg, Sn, Cu o Cd. Pueden ser también aleaciones de Al/Zn, en las cuales están presentes Al y Zn en cantidades aproximadamente iguales. Los recubrimientos pueden ser recubrimientos ampliamente homogéneos o también ser recubrimientos que exhiben gradientes de concentración. Por ejemplo puede ser acero galvanizado, que fue vaporizado adicionalmente con Mg. Mediante ello puede surgir una aleación superficial de Zn/Mg. Los componentes típicos de aleaciones de aluminio comprenden en particular Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu o Ti.

En una forma preferida de realización del procedimiento, se trata de la superficie de un metal en banda, preferiblemente de aluminio o aleaciones de aluminio o hierro o acero, en particular bandas de acero galvanizado por vía electrolítica o galvanizado en caliente.

Además, preferiblemente se trata de las superficies de cuerpos moldeados, que son obtenibles mediante procedimientos de procesamiento como separación, conformación y/o acoplamiento de los mencionados metales en banda. Los ejemplos comprenden carrocerías de automóviles o partes de ellas, carrocerías para camiones, revestimientos para aparatos domésticos como por ejemplo lavadoras, lavadoras para vajillas, secadoras, estufas eléctricas y a gas, aparatos de microondas, congeladores o refrigeradores, revestimientos para aparatos industriales o dispositivos como por ejemplo máquinas, tableros de conmutadores, cajas de computador o similares, elementos de construcción en el ámbito de la arquitectura como partes de paredes, elementos de fachadas, elementos de techo, perfiles de ventana o puerta o particiones, muebles de materiales metálicos como armarios metálicos o anaqueles metálicos.

Evidentemente, las superficies metálicas que van a ser tratadas pueden exhibir también capas superficiales o capas de estructura similar delgadas de óxidos, hidróxidos y/o carbonatos. Tales capas se forman sobre superficies metálicas en el contacto con la atmósfera, normalmente por sí mismas, y están incluidas en el concepto "superficie metálica".

La preparación usada para pasivar comprende uno o varios copolímeros solubles en agua o que pueden dispersarse en agua, que exhiben grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico.

En el sentido de esta invención, el concepto "soluble en agua" debería significar que el o los polímero(s) usado(s) es(son) soluble(s) de manera homogénea en el agua. El concepto "que pueden dispersarse en agua" significa que la solución no es completamente clara, pero el polímero está distribuido allí de manera homogénea y tampoco sedimenta. Para la realización de la invención pueden usarse preferiblemente copolímeros que son solubles en agua. El uso de dispersiones acuosas de partículas de polímero entrecruzado de polímeros de por sí insolubles en agua, no pertenece al alcance de esta invención.

Preferiblemente los copolímeros usados deberían ser completamente miscibles en agua, aunque esto no es absolutamente necesario en todos los casos. Pero tienen que ser al menos solubles en agua o poder dispersarse en agua en una medida tal que sea posible la pasivación por medio del procedimiento de acuerdo con la invención. Como regla, los copolímeros usados deberían exhibir una solubilidad de por lo menos 50 g/l, preferiblemente 100 g/l y de modo particular preferiblemente por lo menos 200 g/l en agua.

Es conocido por los expertos en polímeros que la solubilidad en agua de polímeros que tienen grupos ácidos puede depender del valor de pH. Por ello, como punto de referencia debería en cada caso elegirse el valor de pH deseado, para el respectivo propósito de uso. Un polímero, que para un determinado valor de pH tiene una solubilidad insuficiente para el propósito previsto de aplicación, puede exhibir en otro valor de pH una solubilidad suficiente.

#### Descripción de los copolímeros usados

Los copolímeros de acuerdo con la invención están contruidos en cada caso por al menos un monómero de los grupos (A), (B) y (C). Opcionalmente pueden estar presentes también monómeros (D). Aparte de ellos, no están presentes otros monómeros. Preferiblemente no están presentes monómeros (D).

#### Monómeros (A)

Los monómeros (A) son por lo menos un monoéster de ácido (met)acrílico con grupo funcional, de la fórmula general  $H_2C=CHR^1-COOR^2$ . Aquí  $R^1$  representa H o metilo.  $R^2$  es un radical elegido de entre el grupo de  $R^{2a}$ ,  $R^{2b}$  o  $R^{2c}$ .

Los radicales  $R^{2a}$  son radicales de la fórmula general  $-(R^3-O)_n-R^4$ . Para ello aquí n representa un número entero de 2 a 40. Preferiblemente n representa 2 a 20 y de modo particular preferiblemente representa 2 a 10. Los

radicales  $R^3$  representan en cada caso independientemente uno de otro un radical alquilo divalente, de cadena recta o ramificada con 2 a 4 átomos de C. Ejemplos comprenden en particular radicales 1,2-etileno, radicales 1,2-propileno, radicales 1,2-butileno así como radicales 1,4-butileno. Evidentemente pueden ser también mezclas de diferentes radicales. Se prefieren los radicales 1,2-etileno y/o 1,2-propileno. De modo particular se prefieren exclusivamente radicales 1,2-etileno. Además, preferiblemente son radicales ( $R^{2a}$ ), que exhiben tanto radicales 1,2-etileno como 1,2-propileno, en los que la cantidad de radicales etileno es por lo menos 50 %, preferiblemente por lo menos 70 % y de modo particular preferiblemente por lo menos 80 %, referida al número total de todos los radicales  $R^3$ .  $R^4$  representa H o un radical alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de C. Como radicales  $R^4$  se prefieren H, grupos metilo y etilo. Los ejemplos de radicales  $R^{2a}$  comprenden  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$  o  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ .

Los radicales  $R^{2b}$  son radicales de la fórmula general  $-\text{R}^5-\text{X}_m$ . Para ello aquí m representa un número natural de 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, de modo particular preferiblemente 1 a 3 y por ejemplo 1 o 2. El radical  $R^5$  representan un radical alquilo con valencia de (m+1), de cadena recta o ramificada con 2 a 10 átomos de C, preferiblemente 2 a 6 átomos de C y de modo particular preferiblemente 2 a 4 átomos de C.

El radical alquilo está sustituido con por lo menos un grupo funcional X, con la condición de que en  $R^5$  no esté presente más de un grupo funcional X por átomo de C. X es por lo menos un grupo funcional elegido de entre el grupo de  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}^6$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}^6$ ,  $-\text{NR}^6_2$ ,  $-\text{N}^+\text{HR}^6_2\text{Y}^-$  o  $-\text{N}^+\text{R}^6_3\text{Y}^-$ . Para ello aquí  $R^6$  representa metilo o etilo y Y representa un anión monovalente. Los ejemplos de aniones adecuados comprenden por ejemplo  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$  así como en particular los aniones de ácidos sulfónicos orgánicos como por ejemplo  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  o  $p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$  o sulfatos orgánicos, como por ejemplo  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$  o  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$ . Los iones halogenuro son menos preferidos, aunque también pueden ser usados en casos especiales. Los ejemplos de radicales  $R^{2b}$  con grupos amino o amonio comprenden  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  y  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ .

Preferiblemente los grupos funcionales X son un grupo OH. Los ejemplos de radicales  $R^{2b}$  adecuados con grupos OH comprenden radicales lineales de la fórmula general  $-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$  como  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ .

De modo particular, radicales  $R^{2b}$  preferidos para la realización de la invención son radicales elegidos de entre el grupo de  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$  o  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ .

En otra forma preferida de realización de la invención por lo menos uno de los radicales  $R^{2b}$  es un radical alquilo ramificado de la fórmula general  $-\text{R}^7-\text{CH}(\text{R}^8)\text{OH}$ . Para ello aquí  $R^7$  y  $R^8$  representan en cada caso un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C, preferiblemente 1 a 6 átomos de C y de modo particular preferiblemente 1 a 4 átomos de C, con la condición de que la suma de los átomos de C en  $R^7$  y  $R^8$  no sea mayor a 9. Preferiblemente  $R^7$  y  $R^8$  son en cada caso grupos lineales. De modo particular preferiblemente  $R^8$  es un grupo metilo. Por ejemplo puede ser  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ . Para tales ésteres ramificados de ácido (met)acrílico se reduce claramente la tendencia de los grupos OH a formar otros enlaces éster con otros monómeros que tienen COOH. De modo muy particular se prefieren  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$  y/o  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ , en particular una mezcla de los dos radicales. Los ésteres de ácido (met)acrílico con tales radicales pueden ser obtenidos de modo y forma fácil, por ejemplo mediante esterificación de ácido (met)acrílico con 1,2-propilenglicol.

Los radicales  $R^{2c}$  son radicales de mono- u oligosacáridos, preferiblemente radicales de monosacáridos. En principio pueden ser todos los tipos de sacáridos. Preferiblemente pueden usarse radicales derivados de pentosas y hexosas, en particular radicales derivados de hexosas. Los ejemplos de monosacáridos adecuados comprenden glucosa, manosa, galactosa, fructosa o ribosa. Preferiblemente pueden usarse radicales derivados de glucosa. Pueden ser también derivados de sacáridos, por ejemplo productos provenientes de la reducción u oxidación de los sacáridos. En particular pueden ser ácidos de azúcar como por ejemplo ácido glucónico.

Evidentemente pueden usarse también mezclas de diferentes monómeros (A). La cantidad de todos los monómeros (A) usados es en total 15 a 80 % en peso, referida a la cantidad de todos los monómeros copolimerizados en el polímero. Preferiblemente la cantidad es de 25 a 75 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 35 a 72 % en peso y por ejemplo 45 a 70 % en peso.

#### 50 Monómeros B

Los monómeros (B) son monómeros con una insaturación etilénica, que exhiben grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. Pueden ser sales y/o ésteres de ellos. En el caso de ésteres, son preferiblemente semiésteres, es decir no todos los grupos OH ácidos de los grupos ácido fosfórico y/o ácido fosfónico están esterificados. De modo particular preferiblemente los monómeros (B) son los ácidos libres o sus sales.

Los ejemplos de monómeros (B) comprenden ácido vinil fosfónico, monovinilésteres de ácido fosfórico, ácido alil fosfónico, monoalilésteres de ácido fosfórico, ácido 3-butenil ácido fosfónico, (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-viniloxietil)-  
 5 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, 2-hidroxi-4-aliloximetil-1,3,2-dioxafosfol.  
 Preferiblemente es ácido vinil fosfónico, monovinil ésteres de ácido fosfórico o alil ácido fosfónico, de modo particular se prefiere ácido vinil fosfónico. Evidentemente pueden usarse también mezclas de diferentes monómeros (B). La cantidad de monómeros (B) usados es en total de 10 a 75 % en peso, referida a la cantidad de  
 10 todos los monómeros copolimerizados en el polímero. Preferiblemente la cantidad es de 15 a 60 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 20 a 45 % en peso.

#### Monómeros (C)

Los monómeros (C) son monómeros con una insaturación etilénica, que comprenden por lo menos un grupo COOH-. Pueden ser también sales de ellos.

15 Los ejemplos de monómeros (C) comprenden ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido fumárico, ácido metilfumárico, ácido metilmaleico, ácido dimetilmaleico, ácido metilenmalónico o itacónico o también semiésteres C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de los mencionados ácidos dicarboxílicos. Los ácidos dicarboxílicos pueden ser usados también en su forma de anhídrido cíclico, en tanto sea posible la formación del anhídrido cíclico. Evidentemente pueden usarse también mezclas de diferentes monómeros (C).

20 En una forma preferida de realización de la invención, por lo menos uno de los monómeros (C) es ácido (met)acrílico, de modo particular preferiblemente es exclusivamente ácido (met)acrílico.

La cantidad de todos los monómeros (C) usados es en total 5 a 70 % en peso referida a la cantidad de todos los monómeros copolimerizados en el polímero. Preferiblemente la cantidad es de 10 a 55 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 10 a 35 % en peso.

#### 25 Monómeros (D)

Aparte de los monómeros (A), (B) y (C) opcionalmente pueden usarse también otros monómeros (D) con insaturación etilénica, diferentes de (A) a (C). Los monómeros (D) sirven para el control fino de las propiedades del copolímero. Evidentemente pueden usarse también diferentes monómeros (D). Son elegidos por los expertos dependiendo de las propiedades deseadas del copolímero, con la condición de que tienen que poder ser  
 30 copolimerizables con los monómeros (A), (B) y (C).

Los ejemplos de monómeros (D) adecuados comprenden en particular alquilésteres de ácido (met)-acrílico, como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, butil(met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato. Además, son adecuados vinil- o aliléteres como por ejemplo metilviniléter, etilviniléter, propilviniléter, 2-etilhexilviniléter, vinilciclohexiléter, vinil-4-hidroxi-  
 35 hidroxibutiléter, decilviniléter, 2-(diethylamino)etilviniléter, 2-(di-n-butyl-amino)etilviniléter o metildiglicolviniléter o los correspondientes compuestos de alilo. Así mismo, pueden usarse vinilésteres como por ejemplo vinilacetato o vinilpropionato. Pueden usarse también comonómeros básicos por ejemplo acrilamida y acrilamidas sustituidas con alquilo.

Los monómeros (D) pueden ser también monómeros con efecto de entrecruzamiento con varios grupos con insaturación etilénica. Los ejemplos comprenden di(met)-acrilatos como etilenglicoldi(met)acrilato, butanodiol-1,4-  
 40 di(met)acrilato, hexanodiol-1,6-di(met)acrilato, metilenbisacrilamida o di(met)acrilatos de polietilenglicol, tri(met)acrilatos como trimetilolpropanotri(met)acrilato así como oligo(met)acrilatos.

La cantidad de todos los monómeros (D) usados opcionalmente es en total de 0 a 20 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros usados. Preferiblemente la cantidad es de 0 a 10 %. En caso de estar presentes monómeros (D) con efecto de entrecruzamiento, como regla su cantidad no debería superar 5 % en peso, preferiblemente 2 % en peso, referida a la cantidad total de todos los monómeros usados para el procedimiento. Puede ser por ejemplo de 10 ppm a 1 % en peso. De modo muy particular preferiblemente, no están presentes monómeros (D).  
 45

#### Preparación de los polímeros

La preparación de los polímeros de acuerdo con la invención puede ocurrir por un lado directamente a partir de los monómeros (A), (B), (C) así como opcionalmente (D). En otra forma de realización de la invención, la preparación de los polímeros puede ocurrir también por esterificación análoga de polímeros o también por esterificación o hidrólisis de los monómeros durante la reacción de polimerización.  
 50

Variante A: preparación directa a partir de los monómeros

Los componentes (A), (B), (C) y opcionalmente (D) pueden formar polímeros mutuamente, de modo y forma en principio conocidos. Las correspondientes técnicas de polimerización son conocidas por los expertos. Preferiblemente los copolímeros son preparados mediante polimerización por radicales en un solvente adecuado.

5 Los expertos conocen los detalles para la ejecución de una polimerización por radicales.

Preferiblemente la polimerización es hecha en solución acuosa o predominantemente acuosa. Aparte de agua, como otros solventes entran en consideración solventes orgánicos miscibles en agua, sobre todo alcoholes miscibles en agua. Preferiblemente la polimerización es realizada en agua.

10 La polimerización por radicales es iniciada preferiblemente usando iniciadores de polimerización adecuados que se activan térmicamente. Como iniciadores pueden usarse en principio todos los compuestos que se descomponen en radicales bajo las condiciones de polimerización, en tanto sean solubles en medida suficiente en el medio de reacción. Los ejemplos de iniciadores adecuados comprenden compuestos peroxo inorgánicos, como peroxodisulfatos, en particular peroxodisulfato de amonio, potasio y preferiblemente sodio, peroxosulfatos, hidroperóxidos, percarbonatos y peróxido de hidrógeno y los iniciadores redox mencionados. En algunos casos es

15 ventajoso usar mezclas de diferentes iniciadores, por ejemplo mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio o potasio. Pueden usarse mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio en cualquier relación.

Además, pueden usarse compuestos azo solubles en agua como por ejemplo diclorhidrato de azobis(2-amidinopropano).

20 En tanto como solventes se usen mezclas con alcoholes, pueden usarse también compuestos peroxo solubles en solventes orgánicos, como por ejemplo t-butilperoxoato.

Además, son iniciadores preferidos los iniciadores redox. Los iniciadores redox contienen como componente oxidante por lo menos uno de los compuestos peroxo indicados anteriormente y como componente reductor, por ejemplo ácido ascórbico, glucosa, sorbosa, hidrogenosulfito, sulfito, tiosulfato, hiposulfito, piro-sulfito, sulfuro de amonio o de metal alcalino o hidroximetilsulfoxilato de sodio. Preferiblemente como componente reductor del catalizador redox se usa ácido ascórbico o piro-sulfito de sodio. Referida a la cantidad de monómeros usada en la polimerización, se usa por ejemplo  $1 \times 10^{-5}$  a 1 % molar del componente reductor del catalizador redox.

25

En combinación con los iniciadores o sistemas iniciadores redox, pueden usarse adicionalmente catalizadores de metales de transición, por ejemplo sales de hierro, cobalto, níquel, cobre, vanadio y manganeso. Son sales adecuadas por ejemplo sulfato de hierro (II), cloruro de cobalto (II), sulfato de níquel (II), cloruro de cobre (I). El metal de transición con efecto reductor es usado comúnmente en una cantidad de 0,1 a 1.000 ppm, referida a la suma de los monómeros. Son particularmente ventajosas por ejemplo combinaciones de peróxido de hidrógeno y sales de hierro (II), como una combinación de 0,5 a 30 % en peso de peróxido de hidrógeno y 0,1 a 500 ppm de  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ , referidos en cada caso a la suma de los monómeros.

30

35 Evidentemente pueden usarse también mezclas de diferentes iniciadores, teniendo como premisa que no se influyan de manera negativa. Las cantidades son establecidas por los expertos, dependiendo del copolímero deseado. Como regla, se usa 0,05 % en peso a 30 % en peso, preferiblemente 0,1 a 15 % en peso y de modo particular preferiblemente 0,2 a 8 % en peso del iniciador, respecto a la cantidad total de todos los monómeros.

40 Además, en principio pueden usarse de manera y forma conocida también reguladores adecuados, como por ejemplo mercaptoetanol. Preferiblemente no se usa ningún regulador.

Preferiblemente se usan iniciadores térmicos, en los que se prefieren los compuestos azo solubles en agua y compuestos peroxo solubles en agua. De modo muy particular se prefiere diclorhidrato de azobis(2-amidinopropano), peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio o mezclas de ellos, dado el caso en unión con 0,1 a 500 ppm de  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ .

45 De manera alternativa, la polimerización puede ser desencadenada por ejemplo también mediante radiación adecuada. Los ejemplos de fotoiniciadores adecuados comprenden acetofenona, benzoinéter, bencildialquidicetales y sus derivados.

La polimerización por radicales es hecha preferiblemente a una temperatura inferior a 130 °C. Aparte de ello, la temperatura puede ser variada por el experto dentro de amplios límites, dependiendo del tipo de monómero usado, del iniciador y del copolímero deseado. Para ello se ha establecido una temperatura mínima de aproximadamente 60 °C. La temperatura puede ser mantenida constante durante la polimerización o pueden conducirse también perfiles de temperatura. Preferiblemente la temperatura de polimerización es de 70 a 125 °C, de modo particular

50

preferiblemente 75 a 100 °C.

La polimerización puede ser realizada en aparatos corrientes para la polimerización por radicales. En tanto se trabaje por encima de la temperatura de ebullición del agua o de la mezcla de agua y otros solventes, se trabaja en un recipiente adecuado a presión, de otro modo puede trabajarse sin presión. Los tiempos de polimerización son comúnmente de 1-10 h, preferiblemente 2-9 h y en particular 3-8 h.

En la polimerización en medio acuoso debe considerarse que los ésteres de ácido (met)acrílico usados como monómero (A) no son absolutamente estables a la hidrólisis en solución acuosa, sino que pueden presentar hidrólisis hasta ácido (met)acrílico y el correspondiente alcohol. De modo inverso, los monómeros que exhiben grupos COOH pueden formar in-situ con alcoholes en el medio de reacción también ésteres. Mediante ello surgen otras variantes de síntesis del polímero.

Los copolímeros de acuerdo con la invención, que como unidades (C) pueden contener unidades de ácido (met)acrílico, son obtenidos por consiguiente también usando para la polimerización sólo monómeros (A), (B) así como dado el caso (D) en medio acuoso, en la que las unidades (C) se forman in-situ por hidrólisis en el curso de la polimerización. Sin embargo, evidentemente pueden agregarse desde el principio también ácido (met)acrílico y/u otros monómeros (C) adicionales. Esto puede ser recomendable si en el copolímero debieran incorporarse grandes cantidades de unidades de monómero (C).

Como saben los expertos, la hidrólisis ácida de ésteres es una reacción decididamente en equilibrio. El grado de hidrólisis puede ser controlado mediante las condiciones bajo las cuales se realiza la polimerización. Cuanto más alta sea la temperatura, cuanto más prolongado es el tiempo de reacción y cuanto menor es la concentración de los monómeros o copolímeros (es decir mayor es la fracción de agua), más elevado es el grado de hidrólisis. Los metacrilatos presentan hidrólisis en general más lentamente que los acrilatos. Además, la hidrólisis es más lenta mediante neutralización parcial de los grupos ácidos de los monómeros usados, por consiguiente por lo menos los grupos ácidos de los monómeros (B) así como de los monómeros (C) eventualmente usados adicionalmente. Sin embargo, no es necesario que se alcance un estado de equilibrio, sino que durante la polimerización pueda, dependiendo de las condiciones, tampoco alcanzarse ningún estado de equilibrio.

Como bases para la neutralización entran en consideración en particular amoníaco, aminas, aminoalcoholes o hidróxidos de metales alcalinos o sales básicas solubles de zinc, magnesio, aluminio o calcio, preferiblemente los hidróxidos. Evidentemente, también pueden usarse mezclas de diferentes bases. Son aminas preferidas las alquilaminas con hasta 24 átomos de C así como aminoalcoholes, que exhiben hasta 24 átomos de C, así como unidades estructurales del tipo  $-N-C_2H_4-O-$  y  $-N-C_2H_4-OH$  y  $-N-C_2H_4-O-CH_3$ . Los ejemplos de tales aminoalcoholes comprenden etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y sus derivados metilados. Las bases pueden ser añadidas antes o durante la polimerización.

En ningún caso el grado de neutralización debería ser muy alto, sino que deberían estar presentes suficientes grupos ácido libres en el polímero. Mediante los grupos ácido libres se alcanza una adherencia particularmente buena del polímero a la superficie metálica. Por regla general, no más de 50 % molar de los grupos ácido presentes en el copolímero debería estar neutralizado, preferiblemente 5 a 40 % molar, de modo particular preferiblemente 15 a 10 % molar.

Los copolímeros sintetizados pueden ser aislados de la solución acuosa por medio de métodos corrientes conocidos por los expertos, por ejemplo mediante evaporación de la solución, secado por atomización, secado por congelación o precipitación. Sin embargo en general, preferiblemente los copolímeros no son aislados de la solución acuosa después de la polimerización, sino que las soluciones obtenidas de copolímero son usadas como tales para el procedimiento de acuerdo con la invención.

Variante B: esterificación de análogos de polímero

En un procedimiento alternativo para la preparación de los copolímeros de acuerdo con la invención, los copolímeros pueden ser preparados mediante esterificación de análogos de polímero.

Para ello, como material de partida se prepara un polímero de unidades de ácido (met)acrílico, los monómeros (B), dado el caso monómeros (C) diferentes de ácido (met)acrílico así como monómeros (D) opcionales. Esto puede ser realizado por medio de las técnicas ilustradas anteriormente, para la polimerización por radicales. Para ello pueden usarse también dado el caso polímeros obtenibles comercialmente. Por ejemplo, se obtienen comercialmente copolímeros de ácido acrílico - ácido vinil fosfónico (70:30).

Los grupos COOH de las unidades de ácido (met)acrílico pueden ser esterificados en una etapa separada después de la polimerización, con alcoholes adecuados. Como alcohol para la esterificación se usan alcoholes de la fórmula general  $HOR^2$ , en la que  $R^2$  es como se definió anteriormente. Para ello se obtienen en cada caso

unidades (A) estructurales copolimerizadas in-situ. En tanto el copolímero contenga otros monómeros, que exhiben grupos COOH, evidentemente estos forman también de modo correspondiente ésteres. Como ejemplo se menciona ácido maleico.

5 Dependiendo del tipo de alcohol HO-R<sup>2</sup>, puede usarse el alcohol en sí mismo como único solvente. Evidentemente pueden usarse también varios alcoholes HO-R<sup>2</sup> diferentes en mezcla. Sin embargo, el alcohol puede ser usado también en mezcla con otros solventes, por ejemplo con agua u otros solventes polares apróticos, como cetonas, por ejemplo acetona o metiletilcetona, éteres, como dioxano o tetrahidrofurano. En tanto se use agua en la mezcla con alcoholes, la cantidad debería ser tan pequeña como fuera posible. Por regla general, la cantidad de agua no debería ser mayor a 60 % en peso respecto a la cantidad de todos los solventes, preferiblemente no mayor a 50 %  
10 en peso y de modo particular preferiblemente no mayor a 45 % en peso.

Preferiblemente pueden usarse alcoholes de la fórmula general HO-R<sup>7</sup>-CH(R<sup>8</sup>)OH, en los que R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son como se definió anteriormente. Para ello, preferiblemente R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son radicales alquilo lineales, de modo particular preferiblemente R<sup>8</sup> representa -CH<sub>3</sub>.

15 Un alcohol usado de modo muy particularmente preferido es 1,2-propilenglicol HO-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>. Para ello, en el curso de la esterificación reaccionan preferiblemente los grupos OH primarios, mientras la reactividad de los secundarios es claramente menor. De este modo y forma se evita de manera elegante que haya entrecruzamiento en el polímero y se forme un gel insoluble. Además, simultáneamente el 1,2-propilenglicol actúa como solvente y sirve en particular como promotor de disolución para otros alcoholes, en particular para alcoholes sólidos y de difícil fusión.

20 Sin embargo, puede ser bastante deseable obtener un ligero entrecruzamiento del polímero. Para ello se ha establecido usar fracciones de alcoholes que conducen a monómero del tipo A con cadenas laterales CH<sub>2</sub>-OH. Como ejemplo, se hace referencia aquí a mezclas de 1,2-etilenglicol y 1,2-propilenglicol. La relación de mezcla es elegida de modo que se obtiene una suficiente solubilidad de la solución de polímero y una suficiente estabilidad de la solución. Puede ser por ejemplo 30 % molar de 1,2-etilenglicol y 70 % molar de 1,2-propilenglicol.

25 Las temperaturas de reacción preferidas para la esterificación están en 70 °C a 120 °C, de modo particular preferiblemente en 80 °C a 100 °C. Dependiendo de las temperaturas de reacción, se trabaja sin presión o también bajo presión.

30 Como agentes auxiliares pueden usarse también catalizadores típicos de esterificación. Los ejemplos comprenden ácidos minerales, intercambiadores iónicos, ácidos Lewis, sales metálicas, como acetato de zinc, catalizadores heterogéneos, como geles de sílice modificados con iones metálicos, hidróxidos metálicos anfóteros o compuestos de titanio del tipo Ti(O-alquil)<sub>4</sub>.

35 El grado de esterificación puede ser controlado en principio de manera y forma conocida, mediante las condiciones de reacción. El experto sabe que la formación de éster o bien la hidrólisis ácida son una reacción decididamente en equilibrio. El grado de esterificación depende por un lado de la ubicación del equilibrio químico así como de si es alcanzado en general durante el tiempo de reacción. El equilibrio depende entre otros de la relación de alcohol a grupos COOH, de la cantidad de agua en la mezcla de reacción así como dado el caso de la temperatura. La temperatura de reacción, tiempo de reacción así como dado el caso la presencia de un catalizador determinan además si en general se alcanza el equilibrio.

40 El grado de esterificación para la presente esterificación de análogos de polímero es por regla general aproximadamente 5 a 60 % molar respecto a la suma de los grupos COOH originalmente presentes, en tanto el agua de reacción formada no sea eliminada de la mezcla de reacción. Preferiblemente es preferiblemente de por lo menos 15 % molar y de modo particular preferiblemente por lo menos 20 % molar. En tanto se desee un mayor grado de esterificación, debería eliminarse de la mezcla de reacción el agua formada.

45 Los copolímeros obtenidos pueden ser aislados de la solución de reacción, como se describió anteriormente. Sin embargo, en general preferiblemente los copolímeros no son aislados de la solución después de la polimerización, sino que las soluciones obtenidas de los copolímeros son usadas como tales para el procedimiento de acuerdo con la invención. Por regla general, los alcoholes que no reaccionaron no molestan, incluso pueden tener una acción positiva mediante un efecto plastificante.

Variante C: esterificación en el curso de la polimerización

50 En otra variante del procedimiento de preparación, pueden usarse como materiales de partida para la preparación de los copolímeros, ácido (met)acrílico, monómeros (B) así como opcionalmente monómeros (C) y/o (D).

En esta variante, como solventes para la polimerización se usan los alcoholes HO-R<sup>2</sup> mencionados anteriormente

y preferiblemente los alcoholes HO-R<sup>7</sup>-CH(R<sup>8</sup>)OH mencionados así mismo, o bien mezclas de esos alcoholes con agua. Los monómeros pueden ser polimerizados usando los iniciadores mencionados al principio, en lo que en el curso de la polimerización se forman in-situ las unidades de monómero (A). Respecto a los detalles, se remite a la mencionada variante B de síntesis.

#### 5 Procedimiento para la pasivación

En la ejecución del procedimiento para pasivar de acuerdo con la invención se usa una preparación acuosa ácida de los mencionados copolímeros de acuerdo con la invención. Para ello evidentemente pueden ser también mezclas de varios copolímeros diferentes del tipo mencionado.

10 El peso molecular M<sub>w</sub> (promedio ponderado) de los copolímeros usados para el procedimiento de acuerdo con la invención es establecido por el experto de acuerdo con el uso deseado. Pueden usarse por ejemplo polímeros con un peso molecular M<sub>w</sub> de 3.000 a 1.000.000 g/mol. Se han establecido en particular polímeros con 5.000 g/mol a 500.000 g/mol, preferiblemente 10.000 g/mol a 250.000 g/mol, de modo particular preferiblemente 15.000 a 100.000 g/mol y de modo muy particular preferiblemente 20.000 a 75.000 g/mol.

15 Como solvente, la preparación comprende preferiblemente agua. Aparte de ella, puede comprender aun solventes orgánicos miscibles en agua. Los ejemplos comprenden monoalcoholes como metanol, etanol o propanol, alcoholes superiores como etilenglicol o polieterpolioles y eteralcoholes como butilglicol o metoxipropanol y N-metilpirrolidona. Además pueden estar presentes en particular alcoholes de la fórmula general HO-R<sup>2</sup>. Estos pueden formularse por ejemplo por hidrólisis de ésteres (A) de ácido (met)acrílico o también pueden ser radicales que no reaccionaron en el curso de la esterificación de análogos de polímero. Por regla general, la cantidad de  
20 agua es por lo menos 65 % en peso, preferiblemente por lo menos 75 % en peso y de modo muy particular preferiblemente por lo menos 85 % en peso. Los datos se refieren en cada caso a la cantidad total de todos los solventes.

25 De manera ventajosa pueden usarse inmediatamente las soluciones que contienen polímero, que resultan de la polimerización y/o de la esterificación de análogos de polímero, las cuales dado el caso pueden ser diluidas aún más, antes del uso.

30 La concentración de los copolímeros usados de acuerdo con la invención en la preparación es de 0,1 a 50 % en peso referida a la cantidad de todos los componentes de la formulación. Preferiblemente la cantidad es de 1 a 40 % en peso y de modo particular preferiblemente 5 a 35 % en peso. Mediante la concentración y el tipo de polímero usado, puede influirse en las propiedades de la preparación, por ejemplo su viscosidad o su valor de pH. Con ello, pueden ajustarse de manera óptima las propiedades de la preparación a una determinada técnica de procedimiento para el tratamiento. De este modo por ejemplo en una técnica con estrangulamiento, se ha establecido una concentración de 10 a 25 % en peso, para la aplicación por medio de rodillos de laca una concentración de 15 a 25 % en peso. Las concentraciones indicadas se refieren a la preparación lista para uso. Puede fabricarse también primero un concentrado, el cual es diluido en el sitio hasta la concentración deseada,  
35 con agua u opcionalmente con otras mezclas de solventes.

La preparación ácida usada de acuerdo con la invención exhibe un valor de pH no mayor a 5, en particular un valor de pH de 0,5 a 5, preferiblemente 0,75 a 3,5 y de modo particular preferiblemente 0,8 a 2,0. El valor de pH de la preparación puede ser controlado por ejemplo mediante forma y concentración de los polímeros usados de acuerdo con la invención. Para ello, naturalmente el grado de neutralización del polímero juega un papel esencial.

40 La preparación usada de acuerdo con la invención puede comprender opcionalmente además por lo menos un ácido orgánico o inorgánico o mezclas de ellos. La elección de tales ácidos no está limitada, asumiendo que no ocurren efectos negativos junto con los otros componentes de la formulación. El experto encuentra una elección correspondiente.

45 Ejemplos de ácidos adecuados comprenden ácido fosfórico, ácido fosfónico o ácidos fosfónicos orgánicos como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido aminotri(metilen fosfónico) (ATMP), ácido etilendiaminotetra(metilen fosfónico) (EDTMP) o ácido dietilentriaminopenta-(metilen fosfónico)(DTPMP), ácido N-2-(hidroxietil)iminobis(metil fosfónico) (HEIBPS), ácidos sulfónicos como ácido metanosulfónico, ácido amidosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido m-nitrobencenosulfónico y derivados de ellos, ácido nítrico, ácido fórmico o ácido acético. Se prefieren ácidos que  
50 contienen fósforo como H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ácidos fosfónicos los mencionados ácido fosfónicos orgánicos, HNO<sub>3</sub> y/o ácido metanosulfónico y de modo particular se prefiere H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. De modo muy particular preferiblemente la formulación contiene como ácido exclusivamente H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

En solución acuosa ácida las unidades de éster (A) de ácido (met)acrílico del copolímero usado de acuerdo con la invención, dependiendo del tipo de grupo éster, pueden presentar hidrólisis también a temperatura ambiente, tal

vez lentamente. Simultáneamente, los grupos OH de los radicales R<sup>2</sup> pueden reaccionar también aun posiblemente con grupos COOH libres para formar posiciones de entrecruzamiento. Esto puede conducir a una indeseada formación de gel en la preparación. Por ello puede ser aconsejable neutralizar parcialmente con bases adecuadas los polímeros después de la reacción, por ejemplo con trietanolamina, y agregar el ácido deseado justo inmediatamente antes del uso. Los valores de pH de tales formulaciones pueden ser claramente superiores y son por ejemplo 3 a 6.

Esta indeseada reacción de entrecruzamiento puede ser evitada ampliamente también mediante el uso de monómeros con radicales -R<sup>7</sup>-CH(R<sup>8</sup>)OH que tienen impedimento estérico.

La preparación puede comprender además de los componentes mencionados, opcionalmente aun otros componentes.

La preparación puede comprender opcionalmente por lo menos un ion metálico disuelto o un compuesto metálico disuelto. Para ello puede ser por ejemplo un compuesto metálico de Al, Mg, Ca, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Mn, Mo, W, Ti, Zr. Los compuestos pueden ser usados por ejemplo en forma del respectivo complejo acuoso. Sin embargo pueden ser también complejos con otros ligandos, como por ejemplo complejos de fluoruro de Ti(IV), Zr(IV) u oxometalatos como por ejemplo MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, o los compuestos pueden ser usados también en forma de complejos con ligandos que normalmente forman quelatos como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentiaininopentaacético (DTPA), ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA) o ácido metilglicinodiacético (MGDA). Además, evidentemente pueden estar presentes enlaces de complejo a los grupos carboxilo u otros grupos ácidos del copolímero usado. Preferiblemente son preparaciones que no contienen compuestos de cromo. Además, preferiblemente no deberían estar presentes fluoruros metálicos o fluoruros metálicos complejos. La pasivación de acuerdo con la invención es por consiguiente preferiblemente una pasivación libre de cromo, de modo particular preferiblemente pasivación libre de cromo y de fluoruro.

En una forma preferida de realización de la invención, la preparación comprende por lo menos un ion metálico soluble, elegido de entre el grupo de Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> o Al<sup>3+</sup>. Los iones pueden estar presentes como iones metálicos hidratados, pero pueden estar presentes en forma de compuestos disueltos, por ejemplo como compuestos complejos con los formadores de complejos mencionados anteriormente. En particular, los iones pueden exhibir enlaces complejos con los grupos ácidos del polímero. Se prefieren Zn<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup> y de modo muy particular preferiblemente Mg<sup>2+</sup>. Aparte de ellos, preferiblemente la preparación no contiene otros iones metálicos.

La cantidad de iones metálicos del grupo de Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> o Al<sup>3+</sup> es determinada por el experto dependiendo de las propiedades deseadas de la preparación. Por regla general son 0,01 % en peso a 20 % en peso, preferiblemente 0,1 a 15 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 10 % en peso, y de modo muy particular preferiblemente 1 a 5 % en peso, referida en cada caso la cantidad total de todos los copolímeros usados de acuerdo con la invención en la formulación.

La formulación puede comprender además por lo menos un ion fosfato disuelto. Preferiblemente contiene iones fosfato, en caso de que también estén presentes iones metálicos del grupo de Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> o Ca<sup>2+</sup>. Para ello, pueden ser todos los tipos de iones fosfato. Por ejemplo, pueden ser ortofosfatos o difosfatos. Para el experto es claro que en solución acuosa, dependiendo del valor de pH y concentración, puede estar presente un equilibrio entre las diferentes etapas de disociación de los iones.

La cantidad de iones fosfato en la formulación es establecida por el experto, dependiendo de las propiedades deseadas de la formulación. Por regla general es de 0,01 % en peso a 20 % en peso, preferiblemente 0,5 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 1 a 20 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 5 a 20 % en peso, calculado en cada caso como ácido ortofosfórico y referido en cada caso al copolímero.

Los iones metálicos, en particular los iones metálicos del grupo de Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> o Ca<sup>2+</sup> y los iones fosfato pueden ser usados preferiblemente en forma de sales solubles, las cuales contienen ambos iones. Ejemplos de tales compuestos comprenden Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZnH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> o Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> o los correspondientes hidratos de ellos.

Sin embargo, los iones pueden ser añadidos separadamente uno de otro. Por ejemplo, los iones metálicos pueden ser incorporados en la preparación en forma del correspondiente nitrato, y los iones fosfato en forma de ácido fosfórico. También es posible usar compuestos insolubles o difícilmente solubles, como por ejemplo los correspondientes carbonatos, óxidos, oxihidratos o hidróxidos, los cuales se disuelven bajo la influencia del ácido. En un proceso continuo de recubrimiento, por regla general se recicla el exceso de solución de pasivación. En este proceso de retorno pueden producirse iones metálicos, también por parcial disolución del cuerpo moldeado que va a ser recubierto.

De modo opcional, la preparación puede contener además por lo menos una cera dispersa en la formulación.

- 5 Evidentemente pueden usarse también mezclas de diferentes ceras. El concepto "cera" comprende aquí tanto la verdadera cera como también la sustancia auxiliar usada dado el caso para la formación de una dispersión de cera. El experto conoce ceras para el uso de dispersiones acuosas y hace una elección adecuada. Las ceras pueden ser por ejemplo cera Montana, cera de polietileno, ceras a base de polietileno oxidado, a base de polietileno fluorado como PTFE u otras de polímeros a base de C, H y F. El concepto "polietileno" debería comprender además copolímeros de etileno y otros monómeros, en particular otras olefinas como por ejemplo propileno. Preferiblemente tales copolímeros de etileno comprenden por lo menos 65 % en peso de etileno. Mediante la adición de ceras puede reducirse de manera ventajosa la fricción de la superficie con la superficie de las herramientas usadas para la conformación.
- 10 La cantidad de ceras usadas opcionalmente es determinada por el experto, dependiendo de las propiedades deseadas de la capa de pasivación. Como regla, se ha establecido una cantidad de 0,01 a 70 % en peso, preferiblemente 0,5 a 25 y de modo particular preferiblemente 0,5 a 10 % en peso, referida en cada caso al copolímero usado de acuerdo con la invención.
- 15 Aparte de los iones metálicos, fosfatos así como cera, la preparación usada puede comprender aun otros componentes. Como ejemplos pueden mencionarse compuestos con actividad superficial, inhibidores de corrosión, formadores de complejo, agentes oxidantes, sustancias auxiliares galvánicas típicas o también otros polímeros que se van a diferenciar de los copolímeros usados de acuerdo con la invención. Otros aditivos posibles son los aditivos comunes para laca, como se describen en H. Kittel (Hrsg.) Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, volumen 5 -- Pigmente, Füllstoffe und Farbmatrik --2a edición, editorial S. Hirzel, Stuttgart 2003.
- 20 Dependiendo del uso deseado, el experto hace una elección correspondiente adecuada entre tales otros componentes opcionales, así como respecto a sus cantidades. Como regla, la cantidad de tales componentes opcionales no debería ser mayor a 20 % en peso, preferiblemente no mayor a 10 % en peso y de modo particular preferiblemente no mayor a 5 % en peso, referida a los copolímeros.
- 25 Las preparaciones que van a ser usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser obtenidas mediante mezcla simple de los componentes. En caso de usarse ceras, preferiblemente primero se dispersan estas separadamente en agua y se mezclan como dispersión con los otros componentes. Tales dispersiones de ceras están también disponibles comercialmente.
- 30 Para pasivar superficies metálicas se pone en contacto la superficie del metal con la preparación, por ejemplo mediante atomización, inmersión o laminación. Para ello se usa preferiblemente sólo la formulación ácida de acuerdo con la invención. Sin embargo, para pasivar también es posible mezclar la formulación ácida de acuerdo con la invención con otras formulaciones miscibles con la formulación de acuerdo con la invención, y usar tal mezcla, con la condición de que no ocurre ningún efecto negativo.
- 35 Respecto a la técnica del procedimiento para la ejecución de la pasivación, existe una serie de posibilidades de realización. Estas están determinadas, entre otros, por la forma de la pieza de trabajo, por ejemplo si se usa una banda metálica plana que no tiene aún su forma final o una chapa metálica o un cuerpo moldeado, que exhibe por ejemplo superficies o bordes curvos. El tratamiento puede comprender también varias etapas individuales de procedimiento. Pueden ser procedimientos continuos o discontinuos. El experto hace la elección adecuada entre los procedimientos posibles.
- 40 El tratamiento puede ser ejecutado por ejemplo mediante inmersión en la preparación o mediante aspersión o esparcimiento de la preparación. Sobre bandas metálicas y chapas la preparación puede ser preferiblemente laminada. Además, la banda metálica puede ser conducida preferiblemente también a través de una tina o un dispositivo de atomización, con la preparación. El exceso de solución de pasivación puede ser eliminado mediante rodillos de compresión y alimentar nuevamente el dispositivo de atomización. El dispositivo de atomización puede generar una niebla atomizada continua o rociar la banda sólo con la preparación. Son comunes por ejemplo barras de vertido, que consisten en un tubo en el cual se han aplicado aberturas con una separación de 2 a 10 cm, a través de las cuales se atomiza la preparación sobre la banda. El recorrido de la preparación y la subsiguiente compresión conducen entonces a una distribución suficiente del producto. Adicionalmente, boquillas operadas con aire a presión pueden garantizar una distribución homogénea de la preparación en la periferia de la banda. Un procedimiento continuo para la fabricación de bandas de acero puede incluir también una estación de galvanización, seguida por un dispositivo para pasivar con la preparación.
- 45
- 50
- 55 Por regla general, en la laminación se incorpora el agente de recubrimiento con un rodillo de incorporación desde un artesa y entonces se transfiere a un rodillo de aplicación. El rodillo de aplicación transfiere el agente de recubrimiento a la banda. El rodillo de incorporación y el rodillo de aplicación pueden estar acoplados mediante un rodillo ubicado entre ellos, mediante el cual se transfiere el agente de recubrimiento. Los rodillos pueden girar en el mismo sentido o en sentido contrario y correr con o contra la dirección de la banda. Además, el resultado del

recubrimiento puede ser determinado mediante la elección de la presión de aprisionamiento de los rodillos sobre la banda y por la rugosidad y dureza de los rodillos.

5 Después de un proceso de inmersión o proceso de atomización puede dejarse gotear para eliminar de la pieza de trabajo el exceso de solución de tratamiento; para chapas, láminas metálicas o similares se comprime o se retira con cuchilla el exceso de solución de tratamiento. También es posible, después del tratamiento, hacer un enjuague posterior a la superficie con un líquido de limpieza, en particular con agua, para eliminar de la superficie los residuos de la preparación usada.

10 En una forma alternativa de realización, el tratamiento puede ser también un proceso denominado "sin enjuague", en el cual se seca la solución de tratamiento inmediatamente después de la aplicación, sin enjuague, directamente en un horno de secado.

El tratamiento con la preparación puede ocurrir a temperatura ambiente o también a temperaturas elevadas. Como regla, el tratamiento ocurre a 20 a 90 °C, preferiblemente 25 a 80 °C y de modo particular preferiblemente 30 a 60 °C. Para ello puede calentarse por ejemplo un baño con la preparación, pero también puede ajustarse automáticamente una temperatura elevada, mediante inmersión del metal caliente en un baño.

15 La duración del tratamiento es determinada por el experto, dependiendo de las propiedades deseadas de la capa, de la composición usada para el tratamiento y los factores técnicos determinantes. Puede ser claramente menor a un segundo o de varios minutos. En el procedimiento continuo se ha establecido particularmente poner en contacto la superficie con la preparación, por un periodo de 1 a 60 segundos.

20 Después del tratamiento se elimina el solvente empleado, es decir por regla general el agua. La eliminación puede ocurrir a temperatura ambiente mediante evaporación simple, al aire a temperatura ambiente.

25 La eliminación del solvente puede ser promovida también por agentes auxiliares adecuados, por ejemplo por calentamiento y/o conducción de corrientes de gas, en particular corrientes de aire. La evaporación del solvente puede ser promovida por ejemplo por radiadores IR o calentamiento por inducción, o también por ejemplo por secado en un canal de secado. Se ha establecido para el secado una temperatura de 30 °C a 210 °C, preferiblemente 40 °C a 120 °C y de modo particular preferiblemente 40 °C a 80 °C. Se entiende por esto la temperatura pico hallada sobre el metal (temperatura pico del metal (PMT)), que puede ser medida mediante procedimientos familiares para el experto (por ejemplo medición infrarroja sin contacto o determinación de la temperatura con tiras de prueba adheridas). Dado el caso, tiene que ajustarse la temperatura del secador en un valor más alto y es elegida de modo correspondiente por el experto.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender opcionalmente también aun una o varias etapas de tratamiento previo. Por ejemplo, antes de la pasivación puede limpiarse la superficie metálica con la preparación usada de acuerdo con la invención, por ejemplo para eliminar grasas o aceites. Además, antes de la pasivación puede ser decapada también para eliminar la cobertura de óxido, incrustaciones, una protección temporal contra la corrosión y similares. Además, la superficie tiene que ser enjuagada también dado el caso con agua después de y entre tales etapas de tratamiento previo, para eliminar los residuos de soluciones de enjuague o soluciones de decapado.

35 La capa de pasivación de acuerdo con la invención puede ser entrecruzada. El entrecruzamiento puede ser alcanzado en particular mediante elección de ésteres de ácido (met)acrílico con tales radicales  $R^2$ , que aún disponen de un grupo funcional reactivo con grupos COOH. Son de mencionar aquí en particular radicales  $R^2$  con grupos OH, de modo muy particular radicales con grupos OH primarios. Ejemplos de tales monómeros comprenden 2-hidroxi-etil(met)acrilato, 3-hidroxipropil(met)acrilato o 4-hidroxibutil(met)acrilato. Además son adecuados para el entrecruzamiento también los radicales  $R^{2c}$ , como por ejemplo radicales glucosa. Los grupos OH de estos monómeros pueden reaccionar bien con grupos COOH, en particular a elevadas temperaturas. El grado de entrecruzamiento alcanzable depende naturalmente también de la relación en que están presentes grupos OH y grupos COOH en el copolímero usado de acuerdo con la invención.

Evidentemente puede obtenerse también una capa entrecruzada de pasivación, mediante mezcla adicional de la preparación de acuerdo con la invención con un agente de entrecruzamiento. Para ello, se usan preferiblemente agentes de entrecruzamiento cuyo mecanismo de entrecruzamiento es desencadenado por un impulso externo (por ejemplo aumento de la temperatura, irradiación fotoquímica).

50 Pueden usarse también agentes de entrecruzamiento más reactivos. Para evitar una reacción prematura, puede añadirse a la formulación por ejemplo tal agente de entrecruzamiento, justo antes de la aplicación sobre la pieza metálica de trabajo. De modo alternativo, puede también tratarse primero el metal con una preparación sin agente de entrecruzamiento, y después tratar la capa aplicada con un agente adecuado de entrecruzamiento, por ejemplo rociar con la solución de un agente de entrecruzamiento. También es imaginable la forma contraria de operar.

El entrecruzamiento puede ocurrir por ejemplo por adición de un asociado de reacción di- o polifuncional, el cual puede formar enlaces con grupos funcionales de los monómeros A-D. Las reacciones adecuadas para el entrecruzamiento o mecanismos de entrecruzamiento pueden ser por ejemplo:

- 5 a) entrecruzamiento covalente: por ejemplo esterificaciones, formaciones de éter, reacciones de epóxidos o aziranos con nucleófilos, formaciones de amida, formaciones de acetal, formación de uretano;
- b) entrecruzamiento iónico, formación de complejos de polielectrolitos;
- c) formación de puentes de hidrógeno, enlaces van-der-Waals; o

El entrecruzamiento puede ocurrir también mediante enmarañamiento de las cadenas de polímero (por ejemplo mediante entrecruzamiento por inducción fotoquímica de componentes fotosensibles añadidos).

- 10 Los ejemplos de agentes adecuados de entrecruzamiento comprenden alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos, aldehídos, tioles, isocianatos, isocianuratos, isocianatos bloqueados, condensados de melamina-formaldehído, epóxidos, carbodiimidas o aziranos di- o polifuncionales. Pueden ser agentes de entrecruzamiento oligoméricos o también poliméricos de bajo peso molecular.

- 15 En tanto se use agente de entrecruzamiento como componente de la formulación, éste debería ser preferiblemente soluble en agua o poder dispersarse en agua, pero tiene que al menos ser soluble o poder dispersarse en la formulación de acuerdo con la invención. Los agentes de entrecruzamiento, que se usan separados de la formulación ácida en el proceso de dos etapas descrito anteriormente, no tienen que ser obligatoriamente solubles en agua o poder dispersarse en agua.

- 20 Los agentes de entrecruzamiento adecuados comprenden ácidos di- o policarboxílicos solubles en agua, como por ejemplo ácidos oxálico, malónico, maleico, itacónico, citracónico, mesacónico, succínico, glutárico, adípico, sebácico, subérico, cítrico y ácidos polihidroxidicarboxílicos del tipo de ácidos de azúcares. Otros ejemplos comprenden ácidos hidroxicarboxílicos como por ejemplo ácido láctico, ácido málico, ácido tartrónico, ácido tartárico, ácido mandélico, ácido cítrico así como ácidos aldónicos de los monosacáridos. Como ejemplos se mencionan aquí el ácido glucónico.

- 25 Además puede realizarse un entrecruzamiento también mediante adición de di-, tri- u oligo-alcoholes. Preferiblemente para ello pueden usarse sustancias que disponen de por lo menos dos elementos estructurales del tipo  $-CH_2OH$  en la molécula. Los ejemplos comprenden 1,2-etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerina, pentaeritritol, dietilenglicol, trietilenglicol y polietilenglicol.

- 30 Ejemplos de agentes de entrecruzamiento a base de epóxidos comprenden compuestos de bajo peso molecular con dos grupos epoxi, como etilenglicoldiglicidiléter, butanodioldiglicidiléter, hexanodioldiglicidiléter, sorbitolpoliglicidiléter, etilen- o polietilenglicoldiglicidiléter, polipropileno oxidoglicidiléter, glicerinpoliglicidiléter, poliglicerinpoliglicidiléter, ácido ftálico diglicidiléter o compuestos cicloalifáticos como 3',4'-epoxiciclohexilmetiléster de ácido 3,4-epoxiciclohexanocarboxílico.

- 35 Además pueden usarse los agentes de entrecruzamiento de azirano y oxirano solubles en agua divulgados en el documento WO 2005/42801.

Los ejemplos de derivados adecuados de melamina comprenden por ejemplo hexametilmelamina o hexametoximetilmelamina o también dado el caso resinas modificadas de aminoplasto. Son obtenibles comercialmente también agentes de entrecruzamiento de comprenden grupos melamina-formaldehído, por ejemplo la marca Luwipal® (compañía BASF AG).

- 40 Los agentes de entrecruzamiento de isocianato pueden ser usados preferiblemente en el proceso de entrecruzamiento de dos etapas descrito anteriormente. Los agentes de entrecruzamiento que tienen grupos isocianato pueden ser los poliisocianatos usados comúnmente en la química del poliuretano, por ejemplo di- y poliisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos, en los que los radicales hidrocarburo alifáticos exhiben por ejemplo 4 a 12 átomos de carbono, y los radicales hidrocarburo cicloalifáticos o aromáticos exhiben por ejemplo 6 a 15 átomos de carbono o los radicales hidrocarburo aralifáticos exhiben por ejemplo 7 a 15 átomos de carbono, con una funcionalidad NCO de por lo menos 1,8, preferiblemente 1,8 a 5 y de modo particular preferiblemente 2 a 4 en consideración, así como en particular sus isocianuratos, biurettes, alofanatos y uretdionas, oxadiazintronas, iminooxadiazindionas, poliisocianatos modificados con uretonimina. Los diisocianatos son preferiblemente isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Ejemplos de diisocianatos comunes son los diisocianatos alifáticos como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, ésteres de lisindiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos

como 1,4-, 1,3- o 1,2-diiisocianatociclohexano, isómeros trans/trans, el cis/cis y el cis/trans de 4,4'- o 2,4'- di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diiisocianato-1-metilciclohexano así como diisocianatos aromáticos como 2,4- o 2,6-toluidendiisocianato y sus mezclas de isómeros, m- o p-xililendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diiisocianato-difenil-metano y sus mezclas de isómeros, 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenilen-4,4'-diiisocianato, 4,4'-diiisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenilmetano-4,4'-diiisocianato, 1,4-diiisocianatobenceno o difenileter-4,4'-diiisocianato. Los agentes de entrecruzamiento que comprenden grupos isocianato son obtenibles comercialmente por ejemplo bajo la marca Basonat® (compañía BASF AG).

Preferiblemente, como agentes de entrecruzamiento pueden usarse también poliisocianatos bloqueados. En el bloqueo, reacciona de manera reversible el grupo isocianato con un agente de bloqueo. El agente de bloqueo es escindido de nuevo mediante calentamiento a elevadas temperaturas. En el documento DE-A 199 14 896, párrafo 12, fila 13 a párrafo 13, fila 2 se divulgan ejemplos de agentes adecuados de bloqueo. De modo particular preferiblemente se usan poliisocianatos bloqueados con  $\epsilon$ -caprolactama.

La cantidad de agente de entrecruzamiento adicionado opcionalmente es por regla general no mayor a 20 % molar, preferiblemente no mayor a 15 % molar y de modo particular preferiblemente no mayor a 10 % molar, referido en cada caso al monómero A.

El entrecruzamiento puede ser realizado preferiblemente mediante aumento de la temperatura. Preferiblemente, el entrecruzamiento puede ser hecho de manera combinada con el secado de la capa. En los agentes de entrecruzamiento, cuyo efecto se fundamenta en la formación de enlaces éster, el grado de entrecruzamiento es determinado por los parámetros de temperatura, concentración del agente de entrecruzamiento, contenido de agua y catalizador de esterificación. El experto elige los parámetros de manera que se tiene como resultado el grado deseado de entrecruzamiento.

Si la capa de pasivación tiene encima una laca, entonces puede usarse también una etapa de calcinación para la capa de laca, para el entrecruzamiento simultáneo de la capa de pasivación ubicada bajo ella.

Por medio del procedimiento de acuerdo con la invención es obtenible una capa de pasivación o capa de conversión, en particular sobre una superficie metálica de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. En el curso del tratamiento de la superficie se disuelve una parte del metal que va a ser protegido, y es incorporado igualmente allí nuevamente en una capa de óxido sobre la superficie metálica. Mediante la aplicación de los copolímeros de acuerdo con la invención procede particularmente bien la disolución superficial, y se obtiene una sobresaliente protección contra la corrosión. No se conoce la estructura y composición exactas de la capa de pasivación. Comprende, aparte de los óxidos amorfos corrientes de aluminio y zinc así como dado el caso otros metales, también los productos de reacción del polímero así como dado el caso el agente de entrecruzamiento y/u otros componentes de la formulación. En general, la composición de la capa de pasivación no es homogénea, sino que los componentes parecen exhibir gradientes de concentración.

El espesor de la capa de pasivación es ajustado por el experto dependiendo de las propiedades deseadas de la capa. Como regla, el espesor es de 0,01 a 3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 0,1 a 2,5  $\mu\text{m}$ , y de modo particular preferiblemente 0,2 a 1,5  $\mu\text{m}$ .

Se influye en el espesor por ejemplo mediante la cantidad y tipo de los componentes aplicados, así como el tiempo de acción. Además se influye mediante parámetros técnicos de procedimiento, por ejemplo mediante remoción con cuchilla o laminado del exceso de solución de tratamiento aplicada.

Al respecto, el espesor de la capa es determinado mediante diferencia de peso antes y después de la acción de la composición usada de acuerdo con la invención, sobre la superficie metálica asumiendo que la capa que exhibe una densidad específica de 1 kg/l. En lo sucesivo se entiende por "espesor de capa" siempre una magnitud determinada de este modo, independiente de cual densidad específica exhibe la capa realmente. Estas capas delgadas son suficientes para alcanzar una protección sobresaliente contra la corrosión. Mediante tales capas delgadas se garantiza la exactitud dimensional de la pieza de trabajo pasivada.

Otro objetivo del presente documento es una superficie metálica, que comprende la capa de pasivación de acuerdo con la invención. La capa de pasivación es aplicada inmediatamente sobre la verdadera superficie metálica. En una forma preferida de realización, es un metal de acero en banda, el cual comprende un recubrimiento de Zn o una aleación de Zn, y sobre el cual se aplica una capa de pasivación de acuerdo con la invención. Puede ser además una carrocería de automóvil, la cual está cubierta con la capa de pasivación de acuerdo con la invención.

La superficie metálica con capa de pasivación puede ser cubierta con laca en una forma preferida de realización de la invención, de modo y forma en principio conocidos con una o varias capas de laca que dan color o que dan

efecto. Las lacas típicas, cuya composición así como orden típico de capas para varias capas de laca, son conocidas en principio por los expertos. Al respecto, se muestra que la pasivación de acuerdo con la invención mejora la adherencia de la laca y genera una protección por infiltración.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención para la pasivación puede ser usado en diferentes etapas del procesamiento. Puede ser realizado por ejemplo por un fabricante de acero. Para ello puede galvanizar una banda de acero en un procedimiento continuo e inmediatamente después de la galvanización, realizar la pasivación mediante tratamiento con la formulación usada de acuerdo con la invención. Una pasivación en este estado es denominada por el experto frecuentemente también como "tratamiento posterior".

10 Para ello, puede ser sólo una pasivación temporal, que sirve para protección contra la corrosión en el almacenamiento y en el transporte y/o en otras etapas del procedimiento, pero que es eliminada nuevamente antes de la aplicación de la protección permanente contra la corrosión. Los copolímeros se eliminan nuevamente de la superficie mediante una limpieza con soluciones acuosas alcalinas.

15 Puede ser también un tratamiento permanente de protección contra la corrosión, que permanece sobre la banda o la pieza de trabajo moldeada lista y está provista de capas adicionales de laca. Una pasivación en este estado es denominada frecuentemente por el experto también como "tratamiento posterior".

Los siguientes ejemplos deberían aclarar en más detalle la invención:

Generalidades:

Las temperaturas de reacción indicadas se refieren a la temperatura interior en el recipiente de reacción.

20 Los valores K fueron medidos de acuerdo con H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, volumen 13, pp. 58-64 y 71-74 (1932) en solución acuosa al 1 % en peso a 25 °C sin corrección por pH.

El contenido de sólidos fue determinado mediante calentamiento por dos horas en la cámara de secado al vacío a 120 °C y diferencia en peso.

El contenido residual de monómero de ácido vinil fosfónico fue determinado mediante espectros <sup>31</sup>P-RMN.

25 El grado de esterificación de los grupos COOH fue determinado mediante espectros <sup>1</sup>H-RMN inmediatamente después de la síntesis. Si se usan diferentes monómeros A o diferentes alcoholes, el dato se refiere al grado de esterificación del componente individual A<sup>n</sup> o los correspondientes alcoholes.

30 Los valores M<sub>w</sub> son determinados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La calibración de la GPC ocurre con una mezcla Na-PAA de distribución amplia, cuya curva integral de distribución de peso molecular es determinada por acoplamiento de dispersión de luz láser SEC, de acuerdo con el procedimiento de calibración de M.J.R. Cantow entre otros (J. Polym. Sci.,A-1, 5(1967)1391-1394), sin embargo sin la corrección por concentración allí propuesta.

Abreviaturas usadas:

AS	ácido acrílico
BDMA	1,4-butanodiolmonoacrilato
35 CS	ácido cítrico
DMAEA	dimetilaminoetilacrilato
DMAEMA	dimetilaminoetilmetacrilato-metilsulfato
DMEA	N,N-dimetiletanolamina
DPG	dipropilenglicol
40 EDGA	etildiglicolmonoacrilato
EG	1,2-etilenglicol
Glu	glucosa
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peróxido de hidrógeno

	HDDA	1,6-hexanodioldiacrilato
	HEA	hidroxietilacrilato
	HEMA	hidroxietilmetacrilato
	HEMA-P	etilenglicolmetacrilato-fosfato
5	HPA	hidroxipropilacrilato
	IS	ácido itacónico
	MA	metilacrilato
	MBA	metilenbisacrilamida
	MPEG1000MA	metil-PEG-1000-metacrilato
10	MS	ácido maleico
	NaPS	peroxodisulfato de sodio
	PEGDA	PEG-400 diacrilato
	PG	1,2-propilenglicol
	tBPO	tert-butilperoxoato
15	TEA	trietanolamina
	TPG	tripropilenglicol
	V50	Azo V50 (compañía Wako)
	VPS	ácido vinil fosfónico

Parte A: preparación de los copolímeros de acuerdo con la invención

20 Instrucción general 1 de trabajo:

Síntesis de los copolímeros de acuerdo con la invención a partir de ésteres de ácido mono(met)acrílico y ácido vinil fosfónico

25 En un recipiente con agitación de 2 litros con agitador de ancla y termómetro interno, se coloca la cantidad correspondiente de monómero B (monómeros que exhiben grupos ácido fosfórico o ácido fosfónico) como solución acuosa (al 40-95%), se generan condiciones inertes con nitrógeno y se calienta a la temperatura de reacción. Durante 3 a 5 horas se agrega una adición 1 de una solución acuosa del respectivo monómero A de éster de ácido (mono(met)acrílico (solución al 100 a 50%) deseado, y simultáneamente en un periodo de 4 a 6 horas se agrega una adición de una solución acuosa de iniciador (al 5 a 30%). A continuación se agita por dos horas a temperatura de reacción. Dado el caso se diluye con agua.

30 Si se usan monómeros difícilmente solubles en agua, entonces se usa una tercera adición. Para ello, el monómero ya no se diluye adicionalmente. Si se usan bases, entonces éstas son colocadas previamente en el recipiente de reacción con el ácido vinil fosfónico, antes de la polimerización.

35 Las unidades (C) de monómero se forman por hidrólisis a partir de las unidades (A) de monómero. En tanto se agreguen cantidades adicionales de los monómeros (C), éstas pueden ser agregadas - en tanto sean miscibles de manera homogénea con los monómeros (A) - conjuntamente con los monómeros (A). Si los dos monómeros no son mutuamente miscibles de manera compatible, son agregados en cada caso en adiciones separadas.

En una variante de la instrucción pueden colocarse previamente también pequeñas cantidades del monómero (A) así como el iniciador y añadirse al resto de los monómeros como se describió.

40 En la tabla 1 se compilan los ingredientes usados en cada caso, los parámetros exactos del ensayo, el grado de esterificación y los otros resultados. Los valores K fueron medidos de acuerdo con H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, volumen 13, pp. 58-64 y 71-74 (1932) en solución acuosa al 1 % en peso a 25 °C a un valor de pH 7.

En la tabla 1a se representa la relación entre el grado de esterificación en % molar y la composición del polímero

en % en peso.

Instrucción general 2 de trabajo:

Esterificación de análogos de polímero

5 Como materiales de partida para la síntesis se usaron los polímeros de ácido vinil fosfónico así como ácido acrílico o ácido maleico citados en la tabla 3. Por ejemplo en el documento WO 2004/074372 se divulga la preparación de tales polímeros. Los copolímeros de ácido acrílico -VPS son obtenibles comercialmente.

En un recipiente de 2 litros con agitación, con agitador de ancla y termómetro interior se mezclan 469,4 g del respectivo polímero con 128,6 g de 1,2-propilenglicol y se calienta bajo agitación por 8h a 100 °C.

10 En la tabla 2 se compilan los respectivos ingredientes usados, los parámetros exactos de ensayo y los resultados. En la tabla 3a se representa la relación entre el grado de esterificación en % molar y la composición del polímero en % en peso.

Instrucción general 3 de trabajo:

Esterificación durante la polimerización

15 En un recipiente de 2 litros con agitación, con agitador de ancla y termómetro interior se colocan previamente 226,5 g de ácido vinil fosfónico (al 95%) y 353,6 g de 1,2-propilenglicol (100 % molar respecto a COOH), se generan condiciones inertes con nitrógeno y se calienta a 100 °C. Se agregan 0,55 g de heptahidrato de sulfato de hierro (II) en 10 g de agua desionizada. Después se dosifica una adición 1 de 334,9 g de ácido acrílico en 205,6 g de agua desionizada en 4 y simultáneamente una adición 2 de 91,7 g de peróxido de hidrógeno (al 30%) en 5 horas. A continuación se agita por dos horas a temperatura de reacción. Dado el caso se diluye con agua.

20 Pueden usarse también otros alcoholes y/o monómeros o bien otras cantidades. En la tabla 3 se compilan los ingredientes usados en cada caso, los parámetros exactos del ensayo y los resultados. En la tabla 3a se representa la relación entre el grado de esterificación en % molar y la composición del polímero en % en peso.

25 Si como comonomero se usa ácido itacónico o ácido(anhídrido) maleico, estos monómeros son añadidos al recipiente. En tanto se usen acrilatos como comonomeros, estos son dosificados simultáneamente con el ácido acrílico a la mezcla de reacción.

Tabla 1: Síntesis de los copolímeros de acuerdo con la invención a partir de los monómeros de acuerdo con la instrucción general 1 de trabajo:

Número de polímero	Monómeros usados y su cantidad [% en peso]	Cantidad de iniciador <sup>1</sup> [% en peso]	T [°C]	Cantidad de base <sup>2</sup> [% molar] respecto a VPS	Contenido de sólidos después de la polimerización [% en peso]	Valor K [al 1%]	Grado de esterificación [% molar] <sup>3</sup>	Contenido residual VPS <sup>2</sup> [% molar]	Observaciones
1	BDMA / VPS 75/25	6% NaPS	100	0	19,0	47,4	>50	2,6	
2	BDMA / VPS 75/25	6% V50	80	0	31,0	18,4	>80	3,6	
3	DMAEA / VPS 75/25	6% V50	80	0	49,0	25	n.b.	<1	
4	DMAEMA / VPS 92/8	6% NaPS	100	0	45,7	11,3	>80	10	
5	EDGA / VPS (iPROH / H <sub>2</sub> O) 79/21	6% V50	80	0	36,6	n.b.	>80	3,2	
6	HEA / VPS 62/38	6% NaPS	100	0	27,9	27,9	55	4,7	
7	HEA / VPS 71/29	6% NaPS	100	0	30,5	24,2	59	0,3	
8	HEA / VPS 71/29	6% NaPS	100	0	28,6	19,6	48	1	

Número de polímero	Monómeros usados y su cantidad [% en peso]		Cantidad de iniciador 1 [% en peso]	T [°C]	Cantidad de base 2 [% molar] respecto a VPS	Contenido de sólidos después de la polimerización [% en peso]	Valor K [a] 1[%]	Grado de esterificación [% molar] <sup>3</sup>	Contenido residual VPS <sup>2</sup> [% molar]	Observaciones
9	HEA / VPS	81/19	6% NaPS	100	0	30,4	20,6	68	0	
10	HEA / VPS	91/9	6% NaPS	100	0	28,8	19,8	75	0	
11	HEA / AS / MS / VPS	53/23/8/16	6% NaPS	100	22% TEA	29,5	19,7	n.b.	1,6	
12	HEA / MS / VPS	60/20/20	3,5% NaPS	100	50% TEA	48,9	19,6	n.b.	3,8	
13	HEA / HPA / VPS	35/35/30	3% V50	80	0	44,0	32,9	78 y 81	1,8	
14	HEA / HPA / VPS	50/20/30	3% V50	80	0	44,7	30,7	83 y 87	2,0	
15	HEA / HPA / VPS	20/50/30	3% V50	80	0	44,2	31,5	83 y 85	2,7	
16	HEMA / VPS	65/35	6% NaPS	100	0	29	12,7	85	14,3	

Número de polímero	Monómeros usados y su cantidad [% en peso]	Cantidad de iniciador <sup>1</sup> [% en peso]	T [°C]	Cantidad de base <sup>2</sup> [% molar] respecto a VPS	Contenido de sólidos después de la polimerización [% en peso]	Valor K [a <sup>1</sup> %]	Grado de esterificación [% molar] <sup>3</sup>	Contenido residual VPS <sup>2</sup> [% molar]	Observaciones
17	HEMA / VPS 74/26	6% NaPS	100	0	32,1	14,6	90	8,2	
18	HEMA / VPS 74/26	6% NaPS	100	0	29,3	13	90	15,4	
19	HEMA / VPS 83/17	6% NaPS	100	0	29,5	12,3	91	10,6	
20	HEMA / VPS 92/8	6% NaPS	100	0	32,8	11,9	94	17,4	
21	HEMA / AS / MS / VPS 53/23/8/16	6% NaPS	100	22% TEA	29,6	16,3	n.b.	10	
22	HPA / VPS 64/36	6% V50	80	0	43,7	32	85	1,3	
23	HPA / VPS 70/30	3% V 50	80	0	43,6	27,3	83	2,4	M <sub>w</sub> 122.000 g/mol
24	HPA / VPS 70/30	6% NaPS	100	0	30	20,1	86	0,5	M <sub>w</sub> 35.400 g/mol
25	HPA / VPS 70/30	6% V 50	80	10% TEA	44,3	21,9	96	1,2	M <sub>w</sub> 32.500 g/mol
26	HPA / VPS 70/30	3% V 50	80	20% TEA	30	28,6	94	9	M <sub>w</sub> 46.100 g/mol

Número de polímero	Monómeros usados y su cantidad [% en peso]	Cantidad de iniciador <sup>1</sup> [% en peso]	T [°C]	Cantidad de base <sup>2</sup> [% molar] respecto a VPS	Contenido de sólidos después de la polimerización [% en peso]	Valor K [al 1%]	Grado de esterificación [% molar] <sup>3</sup>	Contenido residual VPS <sup>2</sup> [% molar]	Observaciones
27	HPA / VPS 70/30	3% V50	80	50% TEA	46,7	23,7	93	4	M <sub>w</sub> 20.500 g/mol
28	HPA / VPS 74/26	3% V50	80	0	34,8	27,2	72	2	M <sub>w</sub> 58.000 g/mol
29	HPA / VPS 92/8	3% V50	80	0	38,5	25,3	87	<1	
30	HPA / AS / VPS 42/28/30	6% NaPS	100	0	43,8	46,8	78	3,2	
31	HPA / AS / VPS 52/23/25	6% V50	80	0	44,4	19,8	85	<1	
32	HPA / MA / VPS 60/10/30	3% V50	80	0	43,5	30,1	88 y 91	3,1	
33	HPA / MA / VPS 50/20/30	3% V50	80	0	43,7	30,0	83 y 87	3,6	
34	HPA / MS / VPS 60/20/20	6% NaPS	100	20% TEA	48,7	31,4	81	3,4	

Número de polímero	Monómeros usados y su cantidad [% en peso]	Cantidad de iniciador <sup>1</sup> [% en peso]	T [°C]	Cantidad de base <sup>2</sup> [% molar] respecto a VPS	Contenido de sólidos después de la polimerización [% en peso]	Valor K [a] 1%]	Grado de esterificación [% molar] <sup>3</sup>	Contenido residual VPS <sup>2</sup> [% molar]	Observaciones
35	HPA / MS / VPS / MBA 68/14/16/ 2	3,5% NaPS	100	43% TEA	49,5	19,5	75	2,5	
36	HPA / VPS / HDDA	6% NaPS	100	0	44,3	25	66	<1	
37	HPA / VPS / MBA	6% NaPS	100	0	45,7	27,9	64	<1	
38	HPA / VPS / PEGDA	6% NaPS	100	0	45,8	27,9	65	<1	
39	MPEG1000MA/ VPS	6% NaPS	100	-	47,7	n.b.	> 80	9,9	
V 40	HPA / VPS	3% V 50	80	0	45,1	15,1	99	<1	
V 41	HPA / VPS	3% V 50	80	0	40,5	22,8	89	<1	
V 42	HPA / HEMA-P	3% V 50	80	0	-	-	-	-	Carga gelificada

Número de polímero	Monómeros usados y su cantidad [% en peso]	Cantidad de iniciador <sup>1</sup> [% en peso]	T [°C]	Cantidad de base <sup>2</sup> [% molar] respecto a VPS	Contenido de sólidos después de la polimerización [% en peso]	Valor K [al <sup>1</sup> %]	Grado de esterificación [% molar] <sup>3</sup>	Contenido residual VPS <sup>2</sup> [% molar]	Observaciones
V 43	HPA / MA / HEMA-P 45 / 50 / 5	3% V 50	80	0	-	-	-	-	Carga gelificada
V 44	HPA / MA / HEMA-P 49 / 50 / 1	3% V 50	80	0	-	-	-	-	Carga gelificada

Aclaraciones: <sup>1</sup> cantidad de iniciador en % en peso respecto a los monómeros, <sup>2</sup> contenido residual de VPS referido al VPS usado, <sup>3</sup> grado de esterificación en % molar referido a COOH, para varios monómeros A o alcoholes referidos al respectivo componente, n.b. : no determinado; V = ejemplo de comparación

## ES 2 640 523 T3

Tabla 1a: composición de los polímeros de producto: para una relación de monómeros de HPA / VPS de 70 / 30 % en peso resulta la siguiente relación entre el grado de esterificación y composición de los polímeros de producto en % en peso

Grado de esterificación [mol]%	Composición del producto de reacción [% molar]	Composición del producto de reacción [% en peso]
95	AS / HPA / VPS 3,3 / 62,7 / 34	AS / HPA / VPS 2 / 68 / 30
90	AS / HPA / VPS 6 / 60 / 34	AS / HPA / VPS 4 / 66 / 30
80	AS / HPA / VPS 12 / 54 / 34	AS / HPA / VPS 7 / 61 / 32
70	AS / HPA / VPS 18 / 48 / 34	AS / HPA / VPS 11 / 56 / 33
60	AS / HPA / VPS 24 / 43 / 34	AS / HPA / VPS 16 / 51 / 33
50	AS / HPA / VPS 30 / 36 / 34	AS / HPA / VPS 20 / 45 / 35

5 Tabla 2: síntesis de copolímeros mediante esterificación de análogos de polímero según instrucción general 3 de trabajo:

Nr. de polímero	Composición del polímero [% en peso]	Alcohol [% molar] respecto a COOH]	T [ °C]	Contenido de sólidos después de la reacción <sup>1</sup>	Valor K [al 1%]	Grado de esterificación [% molar]
45	AS / VPS 61/391	100 PG	100	33,5	29,2	14
46	AS / MS / VPS 60/20/20 (parcialmente neutralizado con TEA 6 % por COOH)	100 PG	100	32,8	16,5	11
47	AS / MS / VPS 60/20/20 (parcialmente neutralizado con TEA 6 % molar por COOH)	100 PG	100	32,6	16,3	5

Aclaraciones: <sup>1</sup> incluyendo alcohol; polímero de ácido acrílico - ácido vinil fosfónico, relación en peso 61/39, valor K 28,7, contenido de sólidos 42,6%

Tabla 3: Síntesis de copolímero mediante esterificación durante la polimerización de acuerdo con la instrucción general 2 de trabajo:

Polímero Nr.	Monómeros usados y cantidades [% en peso]	Alcohol [% molar respecto a COOH]	Iniciador [% en peso] <sup>1</sup>	T [°C]	Contenido de materia seca después de la polimerización [% en peso] <sup>3</sup>	Valor K [a 1%]	Grado de esterificación [% molar]	Contenido residual de VPS <sub>2</sub> [% molar]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
48	AS / VPS 61 / 39	100 PG	6% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	120	45	13	38	<1	17.4	7,9
49	AS/MPS 61 / 39	100 PG	6% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	40	13,7	43	1,5	15.7	7,9
50	AS / VPS 61 / 39	100 PG	6% NaPS	100	35	30,6	27	<1	231	57,8
51	AS / VPS 61 / 39	100 PG	6% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	35	15,7	25	6,7	n.b.	n.b.
52	AS / VPS 61 / 39	100 PG	6% V50	80	28,6	20,4	26	<1	n.b.	n.b.
53	AS / VPS 61 / 39	100 PG	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	45	14,8	30	<1	17.3	6,6
54	AS / VPS 61 / 39	100 PG	5% TBPO	100	40	32,5	19	2,3	n.b.	n.b.
55	AS / VPS 61 / 39	100 PG	6% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	45	23,8	24	1,8	29.4	14,7
56	AS / VPS 61 / 39	100 PG	6% NaPS	100	45	27,5	26	7,4	414	111,9

Polimero Nr.	Monómeros usados y cantidades [% en peso]	Alcohol [% molar respecto a COOH]	Iniciador [% en peso] <sup>1</sup>	T [°C]	Contenido de materia seca después de la polimerización [% en peso] <sup>3</sup>	Valor K [al 1%]	Grado de esterificación [% molar]	Contenido residual de VPS <sup>2</sup> [% molar]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
57	AS / VPS 73 / 27	100 PG	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	45	16,7	28	<1	n.b.	n.b.
58	AS / VPS 79 / 21	100 PG	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	45	15,2	28	<1	n.b.	n.b.
59	AS / VPS 79 / 21	100 PG	6% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	45	14,9	24	<1	n.b.	n.b.
60	AS / VPS 79 / 21	100 PG	6% NaPS	100	40	25,2	27	2,1	n.b.	n.b.
61	AS / VPS 86 / 14	100 PG	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	45	15,1	33	<1	n.b.	n.b.
62	AS / VPS 61 / 39	200 PG	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	40	11,7	51	<1	9,6	3,8
63	AS / VPS 61 / 39	50 PG	5% NaPS	100	40	41,5	15	6,2	482	117,6
64	AS / VPS 61 / 39	100 DPG	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	40	14,4	11	<1	n.b.	n.b.

Polímero Nr.	Monómeros usados y cantidades [% en peso]	Alcohol [% molar respecto a COOH]	Iniciador [% en peso] <sup>1</sup>	T [°C]	Contenido de materia seca después de la polimerización [% en peso] <sup>2</sup>	Valor K [a 1%]	Grado de esterificación [% molar]	Contenido residual de VPS <sub>2</sub> [% molar]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
65	AS / VPS 61 / 39	100 TPG	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	35	n.b.	14	7,3	n.b.	n.b.
66	AS / VPS 61 / 39	50PG + 50DMEA	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	35	12,9	14 (10+4)	<1	n.b.	n.b.
67	AS / VPS 61 / 39	70 PG + 30 EG	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	45	20,7	28 (19+9)	<1	70	18,4
68	AS / VPS 61 / 39	80 PG + 20 PI A350E	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	35	13,5	22 (20+2)	<1	n.b.	n.b.
69	AS / VPS 61 / 39	80 PG + 20 PI A500E	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	32	13,3	28 (23+5)	<1	n.b.	n.b.
70	AS / VPS 61 / 39	90PG + 10CS	5% NaPS	100	35	45,3	35	8	n.b.	n.b.
71	AS / VPS 61 / 39	90 PG + 10 Glu en recipiente	5% NaPS	100	30,9	42,2	22	14,4	n.b.	n.b.
72	AS / VPS 61 / 39	90 PG + 10 Glu en la adición	5% NaPS	100	35	41,7	36	11,7	n.b.	n.b.

Polimero Nr.	Monómeros usados y cantidades [% en peso]	Alcohol [% molar respecto a COOH]	Iniciador [% en peso] <sup>1</sup>	T [°C]	Contenido de materia seca después de la polimerización [% en peso] <sup>3</sup>	Valor K [a 1%]	Grado de esterificación [% molar]	Contenido residual de VPS <sub>2</sub> [% molar]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
73	AS / VPS 61 / 39	95 PG + 5 Glu después de polim.	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	45	17,5	18	<1	n.b.	n.b.
74	AS / VPS 61 / 39	95PG + 5 Glu en recipiente	5% NaPS	100	45	26,8	29	>10	n.b.	n.b.
75	AS / MA / VPS 24/39/37	100 PG	5% V50	80	45	21,5	25	<1	n.b.	n.b.
76	AS / MA / VPS 33/30/37	100 PG	5% V50	80	45	21,5	27	1,3	n.b.	n.b.
77	AS / MS / VPS 60/20/20	100 PG	6% NaPS	100	43,5	12,2	47	<1	n.b.	n.b.
78	AS / MS / VPS 72/72/1	100 PG	6% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	45	14,5	27	<1	n.b.	n.b.
79	AS / MS / VPS 72/72/1	100 PG	6% NaPS	100	40	28,3	30	3,3	n.b.	n.b.

Polímero Nr.	Monómeros usados y cantidades [% en peso]	Alcohol [% molar respecto a COOH]	Iniciador [% en peso] <sup>1</sup>	T [°C]	Contenido de materia seca después de la polimerización [% en peso] <sup>3</sup>	Valor K [a l 1 %]	Grado de esterificación [% molar]	Contenido residual de VPS <sub>2</sub> [% molar]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Aclaraciones: <sup>1</sup> cantidad de iniciador en % en peso respecto a los monómeros, <sup>2</sup> contenido residual de VPS en mol % respecto al VPS usado, <sup>3</sup> incluido alcohol como solvente, n.b. : no determinado										

Tabla 3a: composición del polímero producto: para una mezcla de monómero de AS / VPS de 61 / 39 % en peso y 100 % molar del componente de alcohol (respecto a los grupos COOH), se tiene como resultado la siguiente relación entre grado de esterificación y composición en peso

Grado de esterificación [mol]%	Composición del producto de reacción en [% molar]	Composición del producto de reacción en [% en peso]
5	AS / HPA / VPS 67,5/3,5/30	AS / HPA / VPS 57/5/38
10	AS / HPA / VPS 63/7/30	AS / HPA / VPS 52/10/37
Grado de esterificación [mol]%	Composición del producto de reacción en [% molar]	Composición del producto de reacción en [% en peso]
20	AS / HPA / VPS 56/14/30	AS / HPA / VPS 45/20/35
30	AS / HPA / VPS 49/21/30	AS / HPA / VPS 37/29/34
40	AS / HPA / VPS 42/28/30	AS / HPA / VPS 30/37/33

#### 5 Parte B: uso de los copolímeros de acuerdo con la invención para la pasivación

Se ejecutaron las siguientes pruebas técnicas de aplicación con los copolímeros preparados:

Formulaciones usadas:

10 Se usaron en cada caso soluciones de los copolímeros. La concentración de los polímeros fue en cada caso 15 - 20 % en peso respecto a la suma de todos los componentes de la formulación. En la tabla 4 se indica la cantidad exacta. Las formulaciones contenían dado el caso además  $Mg_3(PO_4)_2$ ,  $Zn_3(PO_4)_2$ ,  $H_3PO_4$  en las cantidades indicadas en la tabla 4.

Para propósitos de comparación se usó un copolímero de 60 % en peso de ácido acrílico, 20 % en peso de ácido maleico y 20 % en peso de ácido vinil fosfónico (preparación de acuerdo con el documento WO 2006/021308).

Chapa de acero usada

15 Para los ejemplos y ejemplos de comparación se usaron chapas de prueba de acero galvanizado en caliente (Gardobond® OE HDG 3, 105 x 190 mm).

Limpieza

20 En caso que se indique, se sumergieron las chapas en una solución alcalina de limpieza (Ridoline® C72, compañía Henkel) por 10-20 segundos, de inmediato se enjuagó con agua totalmente desmineralizada y a continuación se secó con nitrógeno.

Aplicación de una capa de conversión

Las chapas limpias fueron sumergidas a temperatura ambiente por en cada caso 1 segundo en las formulaciones citadas en la tabla 1, se comprimieron con un sistema de rodillos y se secaron por 12 segundos a 160 °C en la cámara de secado (el pico de temperatura de metal en el curso del secado no superó 50 °C).

#### 25 Pruebas

Con las chapas recubiertas con la capa de conversión se ejecutaron prueba de corrosión, y concretamente en cada caso una prueba de agua condensada-cambio de clima con modificación de la humedad y temperatura del aire de acuerdo con DIN 50017 - KFW así como una prueba de niebla salina atomizada (SSK) de acuerdo con DIN 50021-SS.

#### 30 Prueba de agua condensada-cambio de clima (KFW):

La prueba de agua condensada-cambio de clima (DIN 51017) consiste en uno o varios ciclos de clima con en cada caso dos segmentos de ensayo. En el primer segmento se someten los cuerpos de prueba por 8 horas a una temperatura de 40 °C y una humedad relativa del aire de 100%, en el segundo segmento a una temperatura de 18-28 °C a una humedad relativa del aire inferior a 100% (condiciones ambientales). Con ello, la duración de un



Tabla 4: prueba técnica de aplicación de los copolímero:

Nr. de Ej.	Nr. de polímero	Composición <sup>1</sup> [% en peso]	Conc	Adición [% en peso referido al polímero]			pH	Prueba óptica KFW	RI 48 h SSK	Observaciones
				Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>				
V1	-	AS / MS / VPS 60 / 20 / 20	15 %	4,5	-	3,4	1,1	4	10	Copolímero sin monómero a (A)
V2	-	HPA 100	20 %	4,5	-	3,4	3,7	WR	0	Homopolímero de hidroxipropil-acrilato
V3	V40	HPA / AS / VPS 98 / 1 / 1	20 %	4,5	-	3,4	2,4	WR	0	Bajo contenido de VPS
V4	V41	HPA / AS / VPS 90 / 6 / 4	20 %	4,5	-	3,4	1,5	WR	0	Bajo contenido de VPS
1	7	HEA / AS / VPS 47 // 21 // 32	15 %	-	-	-	1	0-0,5	6	
2	7	HEA / AS / VPS 47 / 21 / 32	20 %	-	-	-	1	0-0,5	9,5	
3	10	HEA / AS / VPS 75 / 15 / 10	15 %		10		2,5	1	5	
4	9	HEA / AS / VPS 61 / 18 / 21	15 %		10		2,5	1	8,5	

Nr. de Ej.	Nr. de polimero	Composición 1 [% en peso]	Conc	Adición [% en peso referido al polimero]			pH	Prueba óptica KFW	RI 48 h SSK	Observaciones
				Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>				
5	6	HEA / AS / VPS 38 / 19 / 43	15 %		10		2,5	1	10	
6	23	HPA / AS / VPS 61 / 7 / 32	15 %	4,5	-	3,4	1	0	9,5	
7	24	HPA / AS / VPS 63 / 6 / 31	15 %	4,5	-	3,4	1	1	9	
8	25	HPA / AS / VPS 68 / 2 / 30	20 %	4,5	-	3,4	1,6	0,5f	9	Grado de neutralización del polimero 10 % molar
9	26	HPA / AS / VPS 67 / 2 / 31	20 %	4,5	-	3,4	2	0	7,5	Grado de neutralización del polimero 20 % molar
10	73	HPA / AS / VPS 18 / 46 / 36	20 %	4,5	-	3,4	0,5	1,5	10	5% de glucosa añadida en la polimerización
11	66	HPA / DMAEA / AS / VPS 10 / 5 / 49 / 36	20 %	4,5	-	3,4	2,1	1,5	10	

Nr. de Ej.	Nr. de polímero	Composición <sup>1</sup> [% en peso]	Conc	Adición [% en peso referido al polímero]			pH	Prueba óptica KFW	RI 48 h SSK	Observaciones
				Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>				
12	45	HPA / AS / VPS 14 / 48 / 36	20 %	-	2,7	3,4	1	2	9	Esterificación de análogo de polímero
13	48	HPA / AS / VPS 36 / 31 / 33	15 %	-	10	3,4	1	0	10	Esterificación durante la polimerización
Observaciones: <sup>1</sup> En esta tabla se indica la verdadera composición del polímero. Ella fue medida considerando los grados de esterificación determinados experimentalmente en las tablas 1, 2 y 3 inmediatamente después de la síntesis.										

Tabla 5: aplicación de los copolímeros a continuación de la galvanización por inmersión en fundido en una instalación industrial de galvanización de bandas

Ej. Nr.	Polímero Nr.	Composición 1 [% en peso]	Conc.	Aditivos [% en peso respecto al polímero]							pH	Prueba óptica KFW	RI 48 h SSK	Observaciones	
				Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Acetato de Al	Nitrato de Al	NH <sub>4</sub> F					
14	7	HEA / AS / VPS / 47 / 21 / 32	21	4,5	3,4	-	-	-	-	-	-	< 2	0-0,5	9,5	
15	7	HEA / AS / VPS / 47 / 21 / 32	21	4,5	3,4	-	15	0,18	-	-	-	< 2	0	6-6,5	
16	7	HEA / AS / VPS / 47 / 21 / 32	21	4,5	3,4	-	-	-	0,36	-	-	< 2	0m	6-6,5	
17	7	HEA / AS / VPS / 47 / 21 / 32	21	4,5	3,4	-	-	-	0,54	-	-	< 2	0m	7	
18	7	HEA / AS / VPS / 47 / 21 / 32	21	4,5	3,4	14	-	-	-	-	-	< 2	0m	9	
19	7	HEA / AS / VPS / 47 / 21 / 32	21	4,5	3,4	18	-	-	-	-	-	< 2	0m	8-8,5	

Ej. Nr.	Polímero Nr.	Composición 1 [% en peso]	Conc.	Aditivos [% en peso respecto al polímero]						pH	Prueba óptica KFW	RI 48 h SSK	Observaciones
				Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Acetato de Al	Nitrato de Al				
20	7	HEA/AS / VPS 47 / 21 / 32	20,5	4,5	3,4	22	-	-	-	< 2	0smf	7	
21	28	HPA/AS / VPS 59 / 12 / 29	21	4,5	3,4	-	-	-	1	< 2	1-f	8	
22	28	HPA/AS / VPS 59 / 12 / 29	21	4,5	3,4	-	-	-	3	< 2	1lm	8	
23	28	HPA/AS / VPS 59 / 12 / 29	21	4,5	3,4	12	-	-	3	< 2	1,5 lm	9,5 - 10	
V5	-	AS / MS / VPS 60 / 20 / 20	19	4,5	3,4	15	-	-	-	< 2	4sm	9,5 - 10	Polímero sin monómero (A)
V6	-	AS / MS / VPS 60 / 20 / 20	19	4,5	3,4	22,5	-	-	-	< 2	3-3,5 smf	9	Polímero sin monómero (A)
V7	-	AS / MS / VPS 60 / 20 / 20	19	4,5	3,4	30	-	-	-	< 2	3smf	9-9,5	Polímero sin monómero (A)

Ej. Nr.	Polímero Nr.	Composición <sup>1</sup> [% en peso]	Conc.	Aditivos [% en peso respecto al polímero]						pH	Prueba óptica KFW	RI 48 h SSK	Observaciones		
				Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Acetato de Al	Nitrato de Al					NH <sub>4</sub> F	
V8	-	AS / MS / VPS 60 / 20 / 20	19	4,5	3,4	-	-	-	-	-	3	< 2	4	10	Polímero sin monómero (A)

- 5 Los ejemplos y ejemplos de comparación muestran que mediante el uso de los copolímeros de acuerdo con la invención con los monómeros (A) en combinación con monómeros (B) y (C), mejora claramente la óptica de las capas de pasivación obtenidas, en comparación con polímeros que no contienen los monómeros (A) funcionales. Los polímeros que consisten sólo en los monómeros (A), ni exhiben una suficiente acción protectora contra la corrosión, ni permiten alcanzar capas con suficiente calidad óptica. Son necesarios monómeros (B) que tienen por lo menos 10% de fósforo.

## REIVINDICACIONES

1. Preparación ácida para la pasivación de superficies metálicas, con un valor de  $\text{pH} \leq 5$ , que comprende por lo menos agua así como del 0,1 a 50 % en peso, referido a la cantidad de todos los componentes de la preparación, de por lo menos un copolímero soluble en agua o que puede dispersarse en agua y que comprende grupos ácido fosfórico y/o grupos ácido fosfónico, **caracterizada porque** el copolímero está constituido por los siguientes elementos estructurales monoméricos:
- 5 (A) del 15 a 80 % en peso de por lo menos un éster de ácido mono(met)acrílico de la fórmula general  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^1-\text{COOR}^2$ , en la que  $\text{R}^1$  representa H o metilo y  $\text{R}^2$  representa un radical elegido de entre los siguientes grupos:
- 10 ( $\text{R}^{2a}$ ) radical de la fórmula general  $-(\text{R}^3-\text{O})_n-\text{R}^4$ , en la que n representa un número natural de 2 a 40,  $\text{R}^3$  representa en cada caso independientemente uno de otro un radical alquilo divalente, de cadena recta o ramificada con 2 a 4 átomos de C y  $\text{R}^4$  representa H o un radical alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de C,
- 15 ( $\text{R}^{2b}$ ) radicales de la fórmula general  $-\text{R}^5-\text{X}_m$ , en la que  $\text{R}^5$  representa un radical alquilo con valencia (m+1), de cadena recta o ramificada con 1 a 10 átomos de C, X representa un grupo funcional elegido de entre el grupo de -OH,  $-\text{OR}^6$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}^6$ ,  $-\text{NR}_2^6$ ,  $-\text{N}^+\text{HR}_2\text{Y}^-$  o  $-\text{N}^+\text{R}_3\text{Y}^-$ , en los que  $\text{R}^6$  representa metilo o etilo, Y representa un anión monovalente y m representa un número natural de 1 a 6, con la condición de que en  $\text{R}^5$  no esté presente más de un grupo funcional X por átomo de C,
- ( $\text{R}^{2c}$ ) un radical mono- u oligosacárido,
- (B) del 10 al 75 % en peso de por lo menos un monómero con una insaturación monoetilénica, el cual comprende grupos ácido fosfórico y/o grupos ácido fosfónico y/o sales y/o ésteres de ellos,
- 20 (C) del 5 al 70 % en peso de por lo menos un monómero con una insaturación monoetilénica, el cual comprende por lo menos un grupo  $\text{COOH}$  y/o sales de ellos, así como
- (D) del 0 al 20 % en peso de otros monómeros con insaturación etilénica diferentes de (A) a (C), en los que aparte de los monómeros (A), (B), (C) así como opcionalmente (D), no están presentes otros monómeros.
- 25 2. Preparación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque**  $\text{R}^2$  es por lo menos un radical  $\text{R}^{2b}$ , elegido de entre el grupo de  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$  o  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ .
3. Preparación de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** el monómero (B) es ácido vinil fosfónico.
- 30 4. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el monómero (C) es ácido (met)acrílico.
5. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la preparación comprende además por lo menos una cera dispersa.
- 35 6. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la formulación comprende además por lo menos un ion metálico elegido de entre el grupo de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ .
7. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el ácido es por lo menos un ácido elegido de entre el grupo de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  o ácido metansulfónico.
- 40 8. Procedimiento para pasivar superficies metálicas de Zn, Mg, Al, Sn, Fe, Ni o sus aleaciones, mediante tratamiento de la superficie con una preparación acuosa, ácida, **caracterizado porque** para el tratamiento se usa una formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la superficie metálica es la superficie de un metal en banda de acero galvanizado por vía electrolítica o galvanizado en caliente y el tratamiento se hace por medio de un procedimiento continuo.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** es un procedimiento libre de cromo.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado porque** la capa de pasivación obtenida exhibe un espesor de 0,01 a 3  $\mu\text{m}$ .

12. Copolímero soluble en agua o que puede dispersarse en agua y que comprende grupos ácido fosfórico y/o grupos ácido fosfónico, **caracterizado porque** el copolímero está constituido de los siguientes elementos estructurales monoméricos:
- 5 (A) del 15 a 80 % en peso de por lo menos un éster de ácido mono(met)acrílico de la fórmula general  $H_2C=CHR^1-COOR^2$ , en la que  $R^1$  representa H o metilo y  $R^2$  representa un radical elegido de entre los siguientes grupos:
- ( $R^{2a}$ ) radicales de la fórmula general  $-(R^3-O)_n-R^4$ , en la que n representa un número natural de 2 a 40,  $R^3$  representa en cada caso independientemente uno de otro un radical alquilo divalente, de cadena recta o ramificada con 2 a 4 átomos de C y  $R^4$  representa H o un radical alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de C,
- 10 ( $R^{2b}$ ) radicales de la fórmula general  $-R^5-X_m$ , en la que  $R^5$  representa un radical alquilo con valencia (m+1), de cadena recta o ramificada con 1 a 10 átomos de C, X representa un grupo funcional elegido de entre el grupo de -OH,  $-OR^6$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR^6$ ,  $-NR_2^6$ ,  $-N^+HR_2Y^-$  o  $-N^+R_3Y^-$ , en los que  $R^6$  representa metilo o etilo, Y representa un anión monovalente y m representa un número natural de 1 a 6, con la condición de que en  $R^5$  no esté presente más de un grupo funcional X por átomo de C,
- ( $R^{2c}$ ) un radical mono- u oligosacárido,
- 15 (B) del 10 al 75 % en peso de por lo menos un monómero con una insaturación monoetilénica, el cual comprende grupos ácido fosfórico y/o grupos ácido fosfónico y/o sales y/o ésteres de ellos,
- (C) del 5 al 70 % en peso de por lo menos un monómero con una insaturación monoetilénica, el cual comprende por lo menos un grupo COOH y/o sales de ellos, así como
- (D) del 0 al 20 % en peso de otros monómeros con insaturación etilénica diferentes de (A) a (C),
- 20 en los que aparte de los monómeros (A), (B), (C) así como opcionalmente (D), no están presentes otros monómeros.
13. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque**  $R^2$  es por lo menos un radical  $R^{2b}$ , elegido de entre el grupo de  $-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH(OH)-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-OH$  o  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$ .
- 25 14. Copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizado porque** el monómero (B) es ácido vinil fosfónico.
15. Copolímero de con una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado porque** el monómero (C) es ácido (met)acrílico.