(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 714 223**

(51) Int. Cl.:

C09D 5/08 (2006.01)
C09D 179/04 (2006.01)
C09D 139/04 (2006.01)
C23F 11/173 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2010** **PCT/US2010/035087**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.11.2010** **WO10135229**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2010** **E 10778196 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019** **EP 2432837**

(54) Título: **Composición inhibidora de corrosión de liberación a pedido**

(30) Prioridad:

18.05.2009 US 467537

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.05.2019

(73) Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es:

MCGEE, JOHN, D.;
SMITH II, THOMAS, S.;
BAMMEL, BRIAN, D. y
BRYDEN, TODD, R.

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 714 223 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

Composición inhibidora de corrosión de liberación a pedido

Declaración con respecto a investigación auspiciada federalmente

Campo técnico

Esta invención se refiere generalmente a recubrimientos protectores anticorrosión y, más particularmente, a recubrimientos protectores anticorrosión que comprenden copolímeros no conductores eléctricamente y grupos funcionales que comprenden heterocíclicos de nitrógeno acoplados con aniones metalatos que pueden liberarse en respuesta a la corrosión.

Antecedentes de la invención

Las superficies metálicas no tratadas se someten a corrosión lo cual puede conducir a desarrollar óxido, debilitamiento, decoloración y fallo de la superficie. Por lo tanto, los sustratos metálicos son tratados normalmente mediante una variedad de procedimientos para hacer que la superficie sea menos reactiva y más resistente a la corrosión. Adicionalmente, las superficies metálicas se recubren con frecuencia a continuación con recubrimientos protectores decorativos o adicionales tales como recubrimientos de resina, imprimadores, pinturas y otros tratamientos superficiales.

Un mecanismo común de corrosión ocurre de modo galvánico cuando el oxígeno atmosférico oxida el metal de un sustrato metálico. La transferencia de electrones desde el metal al oxígeno en sitios electrocatalíticos conduce a la formación de diversos productos de corrosión de óxidos metálicos. Puede usarse una variedad de tratamientos para impedir la corrosión de superficies metálicas, tales como acero laminado en frío, acero laminado en caliente, zinc, aluminio y aleaciones de los mismos, acero recubierto con zinc y con aleaciones de zinc, como también acero recubierto con aluminio y aleaciones de aluminio. Estos tratamientos incluyen productos preventivos de óxido, temporales, a base de aceite, recubrimientos de conversión de fosfato, pasivadores inorgánicos y orgánicos, pinturas y combinaciones de los mismos.

Los productos temporales preventivos del óxido a base de aceite se usan para proporcionar protección de corto plazo frente a la corrosión, con facilidad de retirarlos. Estos no son deseables para una sola protección anticorrosiva de mediano o largo plazo y cuando se combina con otros recubrimientos hacen que las superficies no puedan pintarse y por la naturaleza de su manejo no son adecuados para un producto destinado al consumidor final.

Los recubrimientos de conversión de fosfato proporcionan mejor protección anticorrosiva y capacidad de pintura, pero requieren condiciones muy ácidas para operar, lo cual no es deseable debido a la dificultad en el manejo de los productos químicos de aplicación, un tratamiento de residuos problemático debido a la generación de lodo y desgaste extraordinario del equipo. Tales recubrimientos de conversión requieren normalmente tratamientos subsiguientes para un beneficio máximo.

Los pasivadores inorgánicos y orgánicos tales como aquellos comúnmente aplicados a materia prima para bobina metálica proporcionan altos grados de protección anticorrosiva, pero poseen varios inconvenientes. Muchos de estos productos o bien contienen cromo, son muy ácidos o ambos. El cromo no es deseable debido a consideraciones ambientales negativas, toxicidad y más tratamiento problemático de residuos. Tratamientos muy ácidos también son proclives a degradar el equipo de tratamiento y plantea preocupaciones con respecto a la exposición de los trabajadores.

Otra estrategia de recubrimiento resistente a la corrosión ha incluido el uso de polímeros conductores eléctricamente, de la forma más común las polianilinas (PANI) que conducen corrientes eléctricas sin la adición de sustancias inorgánicas conductoras. Los enlaces dobles conjugados en los polímeros conducen electrones por todo el recubrimiento. Frecuentemente, estos recubrimientos poliméricos conductores eléctricamente pueden ser reforzados con aniones o contienen aniones que se liberan en respuesta a un cambio en el potencial eléctrico del sustrato metálico. Se ha sugerido que el polímero conductor eléctricamente actúa como un cátodo para suministrar suficiente corriente para formar la barrera protectora en el sitio de corrosión y liberar simultáneamente aniones que funcionan como inhibidores activos hacia la corrosión.

Los polímeros eléctricamente conductores han encontrado un uso limitado dentro de los recubrimientos industriales que se deriva de una cantidad de inconvenientes. Adicionalmente a tener un alto coste, las propiedades de formación de película de los polímeros conductores no son ideales y estos polímeros tienen solubilidad limitada en disolventes orgánicos lo cual hace difícil la aplicación. En consecuencia, es deseable suministrar un mecanismo para inhibición de corrosión que no dependa del uso de polímeros conductores, tal como en las publicaciones EP 1 288 338 A1 y DE 10 2005 023728 A1. También es deseable proporcionar un recubrimiento que responda a la corrosión de modo que con el tiempo no se agoten los medios para seguir inhibiendo la acción corrosiva en ausencia de una corrosión significativa. Los recubrimientos que se basan solamente cromo tienen una cantidad de atributos indeseables y, por

lo tanto, es deseable proporcionar recubrimientos que estén desprovistos de cromo y que proporcionen beneficios similares contra la corrosión como los productos a base de cromo. En otros casos donde el cromo continuará usándose, sería deseable prolongar la protección anticorrosiva conferida por una composición de recubrimiento que contiene cromo. También sería deseable suministrar composiciones pasivadoras orgánicas que no sean ácidas.

Resumen de la invención

En términos generales, esta invención proporciona una composición de recubrimiento anticorrosión para un sustrato metálico que comprende solamente un copolímero que forma una película no conductora eléctricamente con polímeros o copolímeros no conductores eléctricamente, un grupo funcional X que contiene nitrógeno y un anión de metalato enlazado a un nitrógeno en el grupo funcional X mediante emparejamiento iónico, donde el anión del par iónico es capaz de liberarse en respuesta a la corrosión y de esta manera suprimir la corrosión.

Más específicamente, en una forma de realización, la presente invención es una composición de recubrimiento anticorrosión para un sustrato metálico que comprende solamente un copolímero que forma una película no conductora eléctricamente; un grupo funcional X que contiene nitrógeno y el grupo X comprende una piridina, un pirrol, un imidazol o mezclas de los mismos; y un anión metalato, en cuyo caso el anión metalato es capaz de enlazarse a un nitrógeno en el grupo funcional X mediante emparejamiento iónico por la atracción de Coulomb. El grupo funcional X se enlaza al copolímero o se enlaza y reticula cadenas de dicho copolímero. El anión de metalado puede proporcionarse como una especie que contiene metal aniónico o como una fuente metálica no aniónica que se vuelve aniónica cuando se usa en la composición de recubrimiento. En cualquier caso, una vez la composición de recubrimiento ha sido aplicada a un sustrato y secada en sitio, el anión de metalato se enlaza al grupo funcional X mediante emparejamiento iónico. Puede demostrarse que el anión de metalato se liberará del nitrógeno del grupo funcional X una vez el pH se incremente por encima del asociado con el pKa del grupo de nitrógeno en el grupo funcional X. Después de liberar el anión de metalato se observa una tasa reducida de corrosión. Puede teorizarse una cantidad de mecanismos para explicar este efecto. El anión inhibidor puede oxidarse impidiendo la oxidación del sustrato o puede formar depósitos insolubles que sirven como una barrera en el punto de corrosión, o ambos. Los grupos funcionales Xs pueden ser una piridina, un pirrol, un imidazol o mezclas de los mismos. Los grupos funcionales Xs pueden ser sustituidos o no sustituidos.

Estas y otras características y ventajas de esta invención serán evidentes para aquellos versados en la técnica a partir de la descripción detallada de una forma preferida de realización.

Descripción breve de los dibujos

Ninguno

Descripción detallada de una forma preferida de realización

La presente invención proporciona un alto nivel de desempeño sobre superficies metálicas desnudas, lo cual significa que la superficie metálica no ha sido tratada previamente con soluciones de fosfato de metal, enjuagues que contienen cromo o cualquier tratamiento de pasivación; sin embargo, la invención también puede usarse sobre tratamientos previos convencionales. La invención es adecuada para aplicación sobre una variedad de superficies que incluyen acero, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero inoxidable, aluminio; sin embargo, se suministran beneficios particulares sobre acero recubierto con zinc o aleaciones de zinc, tales como acero electrogalvanizado, galvalume®, galvanizado-recocido (galvanneal) y acero galvanizado por inmersión en caliente.

En la presente especificación y en las reivindicaciones donde se suministra un intervalo para un componente, temperatura u otro ítem, se pretende que el intervalo comprenda todos los sub-intervalos encontrados dentro del intervalo enunciado

Preferiblemente, la superficie del metal es limpia. En algunas aplicaciones, tales como una línea de galvanización dentro de una planta de acero, la invención se aplica de manera continua, después de la etapa de galvanización, de modo que no se requiera una operación de limpieza por separado. En otras aplicaciones, se prefiere una etapa de limpieza previa a la aplicación de la invención. La limpieza de superficies metálicas es bien conocida en la técnica y puede incluir productos de limpieza alcalinos suaves o fuertes. Ejemplos de dos productos de limpieza alcalinos incluyen Parco® limpiador ZX-1 y Parco® limpiador 315, ambos disponibles en Henkel Surface Technologies. Después de la limpieza, la superficie se enjuaga preferiblemente con agua antes del tratamiento según la presente invención.

Tal como se ha discutido antes, la corrosión ocurre cuando el oxígeno atmosférico se reduce en un lugar sobre la superficie del metal con una oxidación concomitante del metal del sustrato. La presente invención es una composición de recubrimiento anticorrosión para un sustrato de metal que comprende solamente un copolímero que forma una película no conductora eléctricamente, con polímeros que no son conductores eléctricos, un grupo funcional X que contienen nitrógeno y un anión de metalato enlazado a un nitrógeno en el grupo funcional X mediante emparejamiento iónico. En la reacción de corrosión, la oxidación del sustrato metálico se acompaña por un incremento localizado en el pH en el sitio de corrosión. Se teoriza que la presente invención funciona usando este cambio localizado en pH para

disparar la liberación del anión metalato del grupo funcional X. Se cree que el anión liberado, entre otras cosas, sustituye el metal en la reacción con oxígeno reemplazando de esta manera el sustrato metálico y suprimiendo la corrosión.

La presente invención utiliza polímeros que forman una película no conductora eléctricamente, tal como se conocen en la técnica. Clases ejemplares de polímeros que forman película no conductora eléctricamente incluyen, pero no se limitan a, acrílicos, poliuretanos y poliésteres. Una clase preferida de polímeros formadores de película no conductora eléctricamente son copolímeros acrílicos tales como aquellos hechos mediante polimerización en emulsión en forma de un látex. Monómeros insaturados etilénicamente que sirven de ejemplo y se usan para preparar tales copolímeros incluyen ácido acrílico o ésteres del mismo, ácido metacrílico o ésteres del mismo, estireno y compuestos funcionales de vinilo, todos los cuales se usan ampliamente en la técnica.

El grupo funcional X puede conferirse a un látex acrílico de una cantidad de modos. Un monómero que porta un grupo funcional X puede polimerizarse directamente. Como alternativa, el grupo X puede resultar de una reacción derivada de un grupo funcional Z precursor y la derivación puede llevarse a cabo antes, durante o después de la polimerización. El grupo funcional Z puede introducirse como un grupo extremo sobre un monómero polimerizable, o puede introducirse como un grupo extremo o un grupo pendiente sobre un oligómero, tal como un [grupo] hidrófugo dentro de una polimerización en mini-emulsión, o en forma de un aditivo de molécula pequeña. Como alternativa, puede crearse un grupo funcional X en forma de una molécula pequeña que se describe más completamente más adelante en las fórmulas I a IV, y esta pequeña molécula puede introducirse a la composición de recubrimiento. En algunas composiciones de recubrimiento puede encontrarse un grupo funcional X en cualquier combinación de dos o más de las tres formas en la composición de recubrimiento. Una porción positiva en 100% del grupo funcional X se enlaza a las cadenas de copolímero, o una porción positiva en 100% del grupo funcional X se enlaza a y reticula dos cadenas de dicho copolímero.

En la presente especificación y en las reivindicaciones, el grupo funcional X en forma de molécula pequeña significa que el grupo funcional X se encuentra en una forma que no se enlaza al copolímero que forma la película no conductora eléctricamente. Esto no se refiere necesariamente a su tamaño físico, tal como se sigue describiendo más adelante. Un grupo funcional Z comparativo es un grupo beta-cetoéster y X es un grupo de dihidropiridina formado por medio de la reacción de Hantzsch. En la reacción de Hantzsch se hacen reaccionar 2 equivalentes de beta-cetoéster con un equivalente de amoníaco y un equivalente de un aldehído para formar el grupo de dihidropiridina. Las fuentes ejemplares de Z incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de metacrilato de acetoacetoxietilo y acrílicos hechos a partir de los mismos, acetoacetato de etilo, acetoacetato de t-butilo, y polímeros/oligómeros con función acetoacetato, tales como K-Flex XM-B301 y K-Flex 7301, ambos de King Industries. Los polímeros K-Flex son resinas de acetoacetato de baja viscosidad según el fabricante. Dentro de esta forma preferida de realización, puede usarse cualquier aldehído de conformidad con la estructura general L-CHO en la cual L es cualquier sustituyente adherido a la función aldehído. Aldehídos ejemplares incluyen, solamente a manera de ejemplo, formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, cinamaldehído, glucosa, vanilina, ácido oxálico y salicilaldehído. Los procedimientos para la formación de grupo funcional X de piridina son bien conocidos en la técnica que incluyen, sólo a manera de ejemplo, la polimerización de vinil-piridina o la oxidación/deshidrogenación de un grupo funcional X de dihidropiridina.

En una forma preferida de realización, Z es un grupo acetoacetato y el grupo funcional X es un pirrol formado mediante reacción de un grupo de beta-cetoéster con una alfa-aminocetona mediante reacción de síntesis de pirrol de Knorr. En otra forma preferida de realización, Z es un compuesto de 1,4-dicarbonilo o una amina primaria y el grupo funcional X es un pirrol formado mediante la reacción de síntesis de Paal-Knorr. En otra forma preferida de realización, Z es un compuesto sustituido de 1,2-dicarbonilo o una amina primaria y el grupo funcional X es un imidazol formado mediante reacción del compuesto de 1,2-dicarbonilo con amoníaco y aldehído para formar un imidazol no sustituido, o reacción de un compuesto de 1,2-dicarbonilo con una amina primaria y amoníaco, lo cual es una adaptación de la síntesis de imidazol de Debus-Radziszewski, para formar un imidazol sustituido. Formas particularmente preferidas de realización son aquellas en las cuales se prepara primero un polímero no conductor, que forma película, que comprende un grupo Z, después de lo cual Z se convierte en un grupo funcional X en una reacción de derivación subsiguiente.

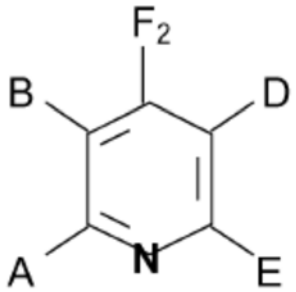
En una forma de realización, Z es un grupo terminal en una molécula pequeña que, después de pasar por una reacción de derivación para formar el grupo funcional X, se vuelve menos hidrofílica. Durante la reacción de derivación, la pequeña película que porta el grupo funcional X se divide mediante transferencia de fase a la fase orgánica de un látex o dispersión acuosa del polímero formador de película no conductora eléctricamente. Las moléculas pequeñas ejemplares que portan Z son acetoacetato de etilo y acetoacetato de t-butilo que pueden convertirse en dihidropiridinas de molécula pequeña como grupo funcional X por medio de la reacción de Hantzsch usando una dispersión polimérica de látex o acuosa en calidad de medio de reacción.

Sin embargo, incorporado a la composición de recubrimiento, el grupo funcional X se encuentra presente preferiblemente en una cantidad de 0.001 a 0.5; más preferiblemente de 0.005 a 0.20; y del modo más preferible en una cantidad de 0.01 a 0.05 moles del grupo funcional X por kilogramo de composición de recubrimiento secada. La composición de recubrimiento secada se logra después de que se aplica la composición de recubrimiento al sustrato metálico y se seca en sitio. El grupo funcional X se enlaza por último a el anión metalato por medio de emparejamiento iónico. Este enlazamiento puede ocurrir en el momento de formación de la composición de recubrimiento o después

de secar la composición de recubrimiento en sitio sobre el sustrato. En una forma de realización, el sustrato metálico se recubre con una solución que contiene el polímero que incluye el grupo funcional X enlazado al copolímero. Luego, la composición de recubrimiento se completa sumergiendo el sustrato con polímero y grupo funcional X en una solución acuosa que contiene el anión de metalato. La composición de recubrimiento se seca luego en el sitio para formar el sustrato recubierto final. En otra forma de realización, se crea una mezcla estable de fase del copolímero que forma película no conductora eléctricamente, el grupo funcional X enlazado al copolímero y el anión de metalato. La composición de recubrimiento estable de fase se aplica luego al sustrato y se seca en el sitio en una sola operación.

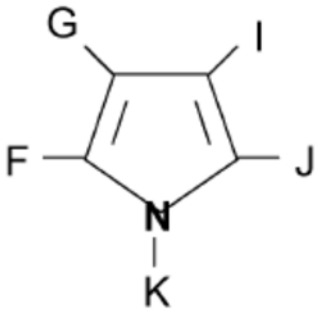
Una fórmula preferida para un grupo funcional X, en el caso que sea piridina, se da más adelante en la fórmula (II), en la cual A y E son independientemente hidrógeno, grupos alquilo de C_1 a C_4 o una cadena de polímero; B y D son independientemente hidrógeno o $COOR_1$, donde R_1 es un hidrocarburo de C_1 a C_{12} de cadena lineal o ramificada o una cadena de polímero; y F_2 es L, derivado de un aldehído L-CHO o una cadena de polímero. La cadena de polímero es el copolímero formador de película no conductora eléctricamente.

(II)



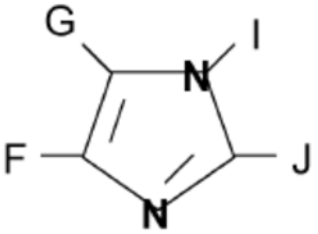
Una fórmula preferida para un grupo funcional X donde éste sea un pirrol se da en la fórmula (III), en la cual I es hidrógeno, R_1 o $COOR_1$, donde R_1 es un hidrocarburo de C_1 a C_{12} lineal o ramificado o una cadena de polímero; J es un grupo alquilo de C_1 a C_4; K es hidrógeno o una cadena de polímero, F es hidrógeno, un hidrocarburo de C_1 a C_{12} lineal o ramificado; y G es hidrógeno, un hidrocarburo de C_1 a C_{12} lineal o ramificado o una cadena de polímero. La cadena de polímero es el copolímero formador de película no conductora eléctricamente.

(III)



Una fórmula preferida para un grupo funcional X, en el caso que sea un imidazol, se da más adelante en la fórmula (IV), en la cual I es una cadena de polímero, hidrógeno o un hidrocarburo de C_1 a C_{12} lineal o ramificado; J es hidrógeno o L derivado de un aldehído L-CHO, F y G son independientemente hidrógeno o un hidrocarburo de C_1 a C_{12} lineal o ramificado. La cadena de polímero es el copolímero formador de película no conductora eléctricamente.

(IV)



Los procedimientos para aplicar las composiciones de recubrimiento secas en sitio de la presente invención son conocidos en la técnica que incluyen procedimientos de recubrimiento seco en sitio, aplicación con spray, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por inmersión o baño, recubrimiento con barra de tiro y otros procedimientos conocidos por aquellos versados en la materia. El secado puede lograrse en cualquier cantidad de condiciones, sin embargo, generalmente se prefiere la aplicación de calor. En una forma preferida de realización, la aplicación se hace mediante recubrimiento con rodillo. Las composiciones de recubrimiento de la presente invención se aplican preferiblemente a un nivel de 75 a 600 miligramos por pie cuadrado; más preferiblemente a un nivel de 100 a 400 miligramos por pie cuadrado; y del modo más preferible a un nivel de 120 a 200 miligramos por pie cuadrado. Los recubrimientos aplicados se secan preferiblemente usando una temperatura pico del metal desde 43 °C a 150 °C; más preferiblemente de 70°C a 130°C; y y del modo más preferible de 90°C a 110°C.

Los aniones de metalato que se usan en la presente invención incluyen metalatos de molibdeno, tungsteno, vanadio, zirconio, cromo o mezclas de los mismos. Fuentes ejemplares no limitantes de los aniones de metalato incluyen heptamolibdato de amonio, ácido túngstico y sus sales, pentóxido de vanadio, vanadato de amonio, sulfato de vanadilo, ácido fluorozircónico y sus sales, dióxido de cromo o mezclas de los mismos. Los aniones de metalato se encuentran presentes preferiblemente en la composición de recubrimiento en una cantidad de 0.001 a 1.500; más preferiblemente en una cantidad de 0.01 a 1.25; y del modo más preferible en una cantidad de 0.1 a 1.0 moles de elemento metálico por kilogramo de composición de recubrimiento secada.

Tal como se ha anotado anteriormente, el anión de metalato es un par iónico enlazado al grupo funcional X en un nitrógeno en el grupo funcional X dentro de la composición de recubrimiento aplicada. Para que ocurra un emparejamiento iónico, el nitrógeno tiene que estar en forma catiónica. Puede usarse cualquier cantidad de fuentes ácidas para proporcionar un catión del grupo funcional X. Fuentes ejemplares de protones son fuentes de ácidos poliméricos, tales como polímeros con funcionalidad carboxilo o grupos ácidos a base de fósforo o a base de azufre. Tales grupos ácidos funcionales pueden impartirse a un polímero de maneras conocidas en la técnica. Grupos ácidos pueden impartirse al polímero por medio de monómeros ácidos funcionales tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, monómeros ácidos a base de fósforo tales como Polysurf HP, Ebecryl 168 o Ebecryl 170 y monómeros ácidos a base de azufre tales como metacrilato de sulfoetilo. Polysurf HP es una mezcla de ésteres fosfoniloxi de ácido propenoico polimerizables según el fabricante ADD APT Chemicals BV. Ebecryl 168 y 170 se encuentran disponibles en Cytec Industries y son derivados de ácido de metacrilato. En otros casos, los grupos extremos ácidos asociados con muchos iniciadores acrílicos convencionales, tales como persulfato de amonio, pueden ser suficientes para proporcionar un protón para X. De modo alternativo, pueden usarse fuentes ácidas no poliméricas. En una forma preferida, la composición de recubrimiento antes de la aplicación y secado comprende una base volátil tal como amoníaco, tal que el emparejamiento iónico del nitrógeno del grupo funcional X con el anión de metalato puede retardarse hasta el tiempo de aplicación de la composición de recubrimiento. Después de que ha ocurrido el emparejamiento iónico, se teoriza que el incremento en pH localizado que acompaña la corrosión conduce a la liberación del anión del nitrógeno del grupo funcional X. La conducta de liberación del nitrógeno del grupo funcional X se rige por el pKa del nitrógeno del grupo funcional X. Los grupos funcionales preferidos que constituyen X pueden variar significativamente en pKa; sin embargo, en formas preferidas de realización, pKa generalmente cae entre 4 y 11 y todos los intervalos intermedios.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención también pueden comprender otros componentes opcionales tales como agentes de reticulación, modificadores de pH, otros formadores de película no conductora eléctricamente o aditivos de recubrimiento. En una forma preferida de realización, una composición de recubrimiento acuosa antes de aplicación tiene un pH entre 8 y 11, preferiblemente alrededor de pH 10, en cuyo caso se usa amoníaco como modificador de pH y se utiliza carbonato de amonio circonio como agente de reticulación. Los aditivos pueden incluir agentes de humectación, auxiliares de deslizamiento, agentes de reducción, auxiliares de coalescencia u otros aditivos de lugares comunes para recubrimientos.

La presente invención se ilustrará ahora en una serie de ejemplos. Los ejemplos son ilustrativos de la invención y no pretenden limitar la invención o sus formas de realización. Los ejemplos que emplean dihidropiridina son ejemplos de referencia. Un primer copolímero formador de película no conductora eléctricamente, de látex, ejemplo 1, se formó tal como se detalla más adelante en la tabla 1.

Tabla 1

Parte	Componente	Peso adicionado
A	Agua desionizada	245.3
	Rhodapon L22	1.7
B1	Agua desionizada	76.1
	Rhodapon L22	1.7
	Tergital 15-S-20	11.9
B2	metacrilato de n-butilo	45.7
	Estireno	34.3
	Metacrilato de metilo	67.4
	Acrilato de 2-etilhexilo	46.8
	Metacrilato de acetoacetoxietilo	22.9

	Polysurf HP	11.4
C	Persulfato de amonio	0.60
	Agua desionizada	11.4
D	70% hidroperóxido de t-butilo	0.31
	Agua desionizada	9.7
E	Ácido ascórbico	0.17
	Agua desionizada	9.8
F	0.5% sulfato ferroso acuoso	1.8
G	Hidróxido de amonio 28.8%	4.6
	Agua desionizada	10.5
H	Agua desionizada	14.4

La parte A fue adicionada a un matraz de cuatro cuellos de 1 litro (L) equipado con un agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno. Rhodapon L22 tensioactivo aniónico de lauril-sulfato de amonio disponible en Rhodia. Se calentó y mantuvo a 80 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Las Parte B1 y B2 se mezclaron por separado para formar soluciones transparentes uniformes. Tergital 15-S-20 es un agente tensioactivo no iónico de alcohol etoxilado secundario disponible de Dow Chemical, Polysurf HP es un agente tensioactivo que es una mezcla de esteres fosfoniloxi de ácido propenoico polimerizable y está disponible en ADD APT Chemicals BV. B1 y B2 se mezclaron para formar la preemulsión B. Una cantidad de 5% de la pre-emulsión B y 25% de la parte C se cargaron al matraz y se mantuvo a 80°C. Después de 15 minutos el resto de la pre-emulsión B y la parte C se agregaron a una velocidad constante al matraz durante un período de 3 horas después de lo cual la parte H se usó para enjuagar la bomba de adición de pre-emulsión en el matraz. Los contenidos del matraz se enfriaron a 70°C, momento en el cual se agregó la parte F al matraz. Luego las partes D y E se agregaron al matraz durante un período de 30 minutos, después de lo cual la mezcla se mantuvo a 70 °C durante un período de 1 hora. La mezcla se enfrió a 40°C, momento en el cual se agregó la parte G. El látex resultante, Ejemplo 1, tuvo un contenido de sólidos de 37.2%, un pH de 7.1 y un tamaño de partícula de 132 nanómetros.

Una serie de copolímeros de formación de película no conductora eléctricamente, de látex, Ejemplos 2A a 20, que tienen grupos funcionales de dihidropiridina X se prepararon por medio de la reacción de Hantzsch usando el látex del Ejemplo 1 como se detalla en la siguiente Tabla 2. Los aldehídos seleccionados se agregaron en las relaciones en peso designadas y las mezclas se colocaron en contenedores sellados en un horno ajustado a 45°C durante 24 horas.

Tabla 2

Componente	2A	2B	2C	2D
Látex Ejemplo 1	100	100	100	100
37% formaldehído	0.18	0.36		
propionaldehído			0.13	0.27

Usando los copolímeros de formación de películas con el grupo funcional X de dihidropiridina preparado en los Ejemplos 2A a 2D y el copolímero del Ejemplo 1, se preparó una serie de composiciones de revestimientos acuosos, Ejemplos 3A a 3E, usando pentóxido de vanadio como la fuente de anión de metalato como se detalla más adelante en la Tabla 3. Bacote 20 es una solución acuosa estabilizada alcalina de carbonato de zirconio amonio que contiene polímeros de zirconio hidroxilados aniónicos. Está disponible en Magnesium Elektron, Inc. y provee aproximadamente 20% peso/peso de ZrO_2. Los componentes se mezclaron juntos en el orden listado. En estos ejemplos los grupos funcionales de dihidropiridina se encuentran en los copolímeros de formación de película como grupos colgantes y en puentes de reticulación que reticulan los copolímeros. El [ejemplo] comparativo 3A no tiene un grupo funcional X de dihidropiridina y sirve como una composición de control.

Tabla 3

Componente	Comparativo 3A	3B	3C	3D	3E
Agua desionizada	62.9	63.05	63.0	63.0	63.0
Bacote 20	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
Pentóxido de vanadio	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Látex Ejemplo 1	12.1				
Látex Ejemplo 2A		11.95			
Látex Ejemplo 2B			12.0		
Látex Ejemplo 2C				12.0	
Látex Ejemplo 2D					12.0
Ácido ascórbico	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Cada composición de revestimiento 3A a 3E se aplicó a sustratos galvanizados por inmersión en caliente, limpios, mediante una barra de tiro como se conoce en la materia y se secó por calentamiento a una temperatura de metal pico de 93 °C y un peso de revestimiento seco de 175 + 25 mg/pie^2.

Ejemplo comparativo 4

Como una comparación, los paneles limpios galvanizados por inmersión en caliente se recubrieron con P3000B, un pasivado orgánico delgado a base de cromo, comercial, disponible en Henkel Corporation. El P3000B se aplicó a los paneles mediante barra de tiro y se secaron mediante calentamiento a una temperatura de metal pico de 93° C, produciendo un peso de revestimiento seco de 175 + 25 mg/pie^2.

Los paneles recubiertos con composiciones de recubrimiento de los Ejemplos 3A a 3E y Ejemplo Comparativo 4 se colocaron en un gabinete de Rociado de Sal Neutro (NSS), ensayado para corrosión según ASTM B117. Se midió la corrosión como un % de óxido frontal total como una función de tiempo. El % de corrosión se determinó del promedio de 3 paneles de prueba para cada composición de recubrimiento. Los resultados de las pruebas después de 336 y 504 horas de NSS se reportan más adelante en la Tabla 4.

Tabla 4

Formulación	% Óxido frontal después de 336 horas	% Óxido frontal después de 504 horas
Ejemplo 3A	13.0	29.0
Ejemplo 3B	3.0	5.3
Ejemplo 3C	2.3	12.3
Ejemplo 3D	1.7	4.3
Ejemplo 3E	1.7	13.3
Ejemplo comparativo 4	1.0	8.0

Los resultados en la Tabla 4 ilustran los beneficios de la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención. Los resultados de la composición de recubrimiento sin la adición del grupo funcional X, en estos ejemplos dihidropiridina, Ejemplo 3A, versus con dihidropiridina, Ejemplos 3B a 3E, muestran que el grupo funcional X es necesario para la protección mejorada frente a la corrosión. Comparado con el recubrimiento basado en cromo P3000B del Ejemplo Comparativo 4, las composiciones de recubrimiento preparadas de acuerdo con la presente invención tuvieron buen desempeño y en algunos casos excedieron la protección ofrecida por este recubrimiento basado en cromo. El anión de inhibición basado en vanadio, solo, no fue capaz de proveer protección importante el solo.

Otro copolímero de formación de película no conductora eléctricamente, látex del Ejemplo 6, se preparó como se describe más adelante usando los componentes de la Tabla 5.

Tabla 5

Parte	Material	Peso adicionado
A	Agua desionizada	245.3
	Rhodapon L22	1.7
B1	Agua desionizada	76.1
	Rhodapon L22	1.7
	Tergital 15-S-20	11.9
B2	Metacrilato de n-butilo	28.6
	Estireno	34.1
	Metacrilato de metilo	62.9
	Acrilato de 2-etilhexilo	46.2
	Metacrilato de acetoacetoxietilo	45.3
	Polysurf HP	11.3
C	Persulfato de amonio	0.60
	Agua desionizada	11.4
D	70% hidroperóxido de t-butilo	0.31
	Agua desionizada	9.7
E	Ácido ascórbico	0.17
	Agua desionizada	9.8
F	0.5% sulfato ferroso acuoso	1.8
G	Hidróxido de amonio 28.8%	4.3
	Agua desionizada	10.5
H	Agua desionizada	14.4

La parte A se agregó a un matraz de 1 litro de cuatro cuellos equipado con un agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno. Los contenidos se calentaron y mantuvieron a 80 °C bajo atmosfera de nitrógeno. Las partes B1 y B2 se mezclaron por separado para formar soluciones transparentes uniformes. Luego las partes B1 y B2 se mezclaron para formar la pre-emulsión B. Una cantidad de 5% de la pre-emulsión B y 25% de la parte C se cargaron al matraz y se mantuvo a 80 °C. Después de 40 minutos el resto de la pre-emulsión B y la parte C se agregaron a una

velocidad constante al matraz durante un período de 3 horas después de lo cual la parte H se usó para enjuagar la bomba de adición de pre-emulsión en el matraz. Los contenidos del matraz se enfriaron a 70 °C, momento en el cual se agregó la parte F al matraz. Luego las partes D y E se agregaron al matraz durante un período de 30 minutos, después de lo cual la mezcla se mantuvo en 70 °C durante un período de 1 hora. La mezcla se enfrió a 40 °C, momento en el cual se agregó la parte G. El látex resultante tuvo un contenido de sólidos de 37.2%, un pH de 6.9 y tamaño de partícula de 123 nanómetros.

Otro copolímero formador de película no conductora eléctricamente, látex del Ejemplo 7, se preparó tal como se describe más adelante usando los componentes de la tabla 6.

Tabla 6

Parte	Material	Peso adicionado
A	Agua desionizada	231.0
	Rhodapon L22	1.6
B1	Agua desionizada	71.6
	Rhodapon L22	2.0
	Tergital 15-S-20	13.4
B2	Metacrilato de n-butilo	26.9
	Estireno	32.1
	Metacrilato de metilo	59.2
	Acrilato de 2-etilhexilo	43.5
	Metacrilato de acetoacetoxietilo	42.6
	Polysurf HP	10.6
	Acetoacetato de t-butilo	39.3
C	Persulfato de amonio	0.55
	Agua desionizada	11.4
D	70% hidroperóxido de t-butilo	0.29
	Agua desionizada	9.7
E	Ácido ascórbico	0.16
	Agua desionizada	9.8
F	0.5% sulfato ferroso acuoso	1.7
G	Hidróxido de amonio 28.8%	4.1
	Agua desionizada	10.0
H	Agua desionizada	35.0

La parte A fue adicionada a un matraz de cuatro cuellos de 1 L equipado con un agitador, condensador, termopar y etrada de nitrógeno. Los contenidos fueron calentados a y mantenidos en 80 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Las partes B1 y B2 se mezclaron por separado para formar soluciones transparentes uniformes. Luego, las partes B1 y B2 se mezclaron para formar la pre-emulsión B. Una cantidad de 5% de pre-emulsión B y 25% de parte C se cargó al matraz y fue mantenida en 80°C. Después de 40 minutos, el resto de la pre-emulsión B y parte C se agregaron a velocidad constante al matraz durante un período de 3 horas después de lo cual se usó la parte H para lavar la bomba de adición de pre-emulsión en el matraz. Los contenidos del matraz se enfriaron a 70°C momento en el cual la parte F fue adicionada al matraz. Las partes D y E fueron agregadas al matraz durante un período de 30 minutos, después de lo cual la mezcla fue mantenida en 70°C por un período de 1 hora. La mezcla se enfrió a 35°C, momento en el cual fue adicionada la parte G. El látex resultante tuvo un contenido de sólidos de 34.5%, un pH de 6.8, y tamaño de partícula de 116 nanómetros.

Otro copolímero formador de película no conductora eléctricamente, látex del Ejemplo 8, se preparó tal como se describe más adelante usando los componentes de la tabla 7.

Tabla 7

Parte	Material	Peso adicionado
A	Agua desionizada	100
	Rhodapon L22	1.6
B1	Agua desionizada	371.6
	Rhodapon L22	3.2
	Tergital 15-S-20	11.2
B2	Metacrilato de n-butilo	26.9
	Estireno	32.1
	Metacrilato de metilo	59.2
	Acrilato de 2-etilhexilo	43.5
	Metacrilato de acetoacetoxietilo	42.6
	Polysurf HP	10.6
	KFlex XM-301	37.8

Parte	Material	Peso adicionado
	Acetoacetato de t-butilo	39.3
c	Persulfato de amonio	0.55
	Agua desionizada	11.4
D	70% hidroperóxido de t-butilo	0.29
	Agua desionizada	9.7
E	Ácido ascórbico	0.16
	Agua desionizada	9.8
F	0.5% sulfato ferroso acuoso	1.8
G	Hidróxido de amonio 28.8%	4.0
	Agua desionizada	10.0
H	Agua desionizada	15.0

La parte A fue adicionada a un matraz de cuatro cuellos de 1 L equipado con un agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno. Los contenidos fueron calentados a y mantenidos en 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. Las partes B1 y B2 se mezclaron por separado para formar soluciones transparentes uniformes. Las partes B1 y B2 se combinaron con mezclado y se hicieron pasar a través de un microfluidificador 3 veces con una presión aplicada de 9000 P.S.I, produciendo una pre-emulsión B. Una cantidad de 5% de pre-emulsión B y 25% de la parte C se cargó al matraz y fue mantenida en 80°C. Después 20 minutos el resto de pre-emulsión B y la parte C se agregaron a velocidad constante al matraz durante un período de 3 horas después de lo cual la parte H fue usada para lavar la bomba de adición de pre-emulsión en el matraz. Los contenidos del matraz se enfriaron a 70°C, momento en el cual la parte F fue adicionada al matraz. Las partes D y E fueron agregadas al matraz durante un período de 30 minutos, después de lo cual la mezcla fue mantenida en 70°C por un período de 1 hora. La mezcla se enfrió a 44°C, momento en el cual la parte G fue adicionada. El látex resultante tuvo un contenido de sólidos de 29.6%, un pH de 6.8, y tamaño de partícula de 165 nanómetros.

Una serie de copolímeros formadores de película no conductora eléctricamente con grupo funcional X proporcionada por un grupo funcional dihidropiridina se prepararon adicionando aldehídos a látex 6 a 8 en las proporciones en peso mostradas en la tabla 8 más adelante. Cada mezcla fue colocada mezclada en un contenedor sellado y colocada en un horno a 45° C por un período de 24 horas. En el ejemplo 9A, los grupos funcionales de dihidropiridina se encuentran tanto sobre los copolímeros de formación de película en calidad de grupos colgantes, como en puentes de reticulación que reticulan los copolímeros. En ejemplos 9B y 9C, los grupos funcionales de dihidropiridina se encuentran sobre los los copolímeros formadores de película como gupos pendientes, en puentes de reticulación que reticulan los copolímeros, y como moléculas pequeñas, que están lobres en la composición de recubrimiento, no enlazada a los copolímeros.

Tabla 8

Material	9A	9B	9C
Látex Ejemplo 6	100.0		
Látex Ejemplo 7		200.0	
Látex Ejemplo 8			200
37% formaldehído	0.4	2.2	1.56
Hidróxido de amonio 28.8%	0.37	1.6	1.2
Agua desionizada	10.0	10.0	8.0

Una serie de composiciones acuosas de recubrimiento, Ejemplos 10A a 10D, se prepararon según la presente invención combinando en el orden listado los componentes en la tabla 9 con mezclado.

Tabla 9

Material	10A	10B	10C	10D
Agua desionizada	61.1	53.1	53.1	58.6
Bacote 20	24.0	32.0	32.0	24.0
Pentóxido de vanadio	1.0	1.0	1.0	1.0
Látex ejemplo 9A	13.4	13.4		
Látex ejemplo 9B			13.4	
Material	10A	10B	10C	10D
Látex ejemplo 9C				15.9
Ácido ascórbico	0.5	0.5	0.5	0.5

Cada una de las composiciones de recubrimiento, Ejemplos 10A a 10D, fue aplicada a un sustrato galvanizado por inmersión en caliente, limpio, mediante una barra de tiro y secada calentando una temperatura de metal pico de 93°C y un peso de recubrimiento seco de 175 + 25 mg/pie^2.

Una serie de los paneles recubiertos de los ejemplos 10A to 10D y el ejemplo comparativo 4 fueron colocados en una cabina de rocío de sal neutra y ensayada tal como se detalla más adelante. Se midió la corrosión como un % de óxido frontal total como función del tiempo para una pluralidad de paneles y se promedió. Los resultados se reportan más adelante en la tabla 10.

Tabla 10

Formulación	% Óxido frontal después de 504 horas	% Óxido frontal después de 840 horas
Ejemplo 10A	7.0	100
Ejemplo 10B	7.0	30.0
Ejemplo 10C	3.0	30.0
Ejemplo 10D	20.0	100
Ejemplo comparativo 4	7.0	100.0

Los resultados demuestran que las composiciones de recubrimiento libre de cromo según la presente invención pueden proporcionar resistencia la corrosión que es equivalente o mejor que un producto comercial a base de cromo.

En otro ejemplo, se usó un copolímero formador de película no conductora eléctricamente, disponible comercialmente, usada en la presente invención. En el ejemplo comparativo 11A, se utilizó Carboset CR-760 que se encuentra disponible comercialmente en Lubrizol, como el copolímero solo sin grupo funcional X. Carboset CR-760 es una emulsión de copolímero termoplástico de estireno-acrílico, que tiene sólidos totales en peso de aproximadamente 42.0% según el fabricante. En el ejemplo 12 se usó el Carboset CR-760 como el copolímero y se adicionó al mismo el grupo funcional X de dihidro piridina, tal como se describe más adelante en la tabla 11.

Tabla 11

Parte	Material	Peso adicionado
A	Carboset CR-760	126.3
B	Agua desionizada	19.4
	Rhodapon L22	0.16
	Tergital 15-S-20	0.54
C	Agua desionizada	19.4
	Hidróxido de amonio (28.8%)	0.7
D	Acetoacetato de etilo	1.77
E	37% formaldehído	0.61

Un látex que contiene dihidropiridina, Ejemplo 12, fue preparado mediante transferencia directa de fase. En este ejemplo, el grupo funcional dihidropiridina es una pequeña molécula; más precisamente, no está enlazada a un copolímero y el grupo funcional se encuentra libre en el látex. Aquí, el látex se usa como medio de reacción. La parte A fue adicionada a un matraz de tres cuellos cerrado de ½ L equipado con un agitador, condensador y termopar. Las partes B y C se mezclaron por separado para formar soluciones transparentes uniformes y luego se agregaron al matraz. La parte D fue adicionada gota a gota al matraz, después de lo cual la parte E fue adicionada. Después de 1 hora de mezclar a temperatura ambiente, la mezcla fue calentada y mantenida a 50 °C durante dos horas. El látex resultante fue filtrado produciendo un látex con un contenido de sólidos de 31.4%, un pH de 8.3 y tamaño de partícula de 94 nanómetros.

En otro ejemplo, un copolímero que forma una película no conductora eléctricamente, comercialmente disponible, fue usado en la presente invención. En el ejemplo comparativo 11B se utilizó Avanse MV-100, un polímero acrílico comercialmente disponible en Rohm and Hass, solo, sin grupo funcional X adicionado. En el ejemplo 13 se usó el Avanse MV-100 como el polímero y se adicionó al mismo un grupo funcional X de dihidropiridina, tal como se describe más adelante en la tabla 12. En este ejemplo, el grupo funcional dihidropiridina es una pequeña molécula; más precisamente, no está enlazada a un copolímero y el grupo funcional se encuentra libre en el látex. Aquí el látex se usa como el medio de reacción.

Tabla 12

Parte	Material	Peso adicionado
A	Avanse MV-100	199.2
B	Agua desionizada	36.6
	Rhodapon L22	0.30
	Tergital 15-S-20	1.0
C	Agua desionizada	36.6
	Hidróxido de amonio (28.8%)	1.30
D	Acetoacetato de etilo	3.34
E	37% formaldehído	1.15

Un látex que contiene dihidropiridina, Ejemplo 13, fue preparado mediante transferencia de fase directa. La parte A fue adicionada a un matraz de tres cuellos, cerrado, de ½ L, equipado con un agitador, condensador y termopar. Las partes B y C se mezclaron por separado para formar soluciones transparentes uniformes, luego se adicionaron al matraz. La parte D fue adicionada gota a gota al matraz, después de lo cual fue adicionada la parte E. Después de mezclar durante 20 minutos a temperatura ambiente, la mezcla fue calentada a y mantenida en 50° C durante 3 horas seguido por 6 horas adicionales a 40° C. El látex resultante fue filtrado produciendo un látex con contenido de sólidos de 37.5%, un pH de 9.0, y tamaño de partícula de 129 nanómetros.

Una serie de composiciones acuosas de recubrimiento se preparó combinando en el orden listado con mezclado de los componentes de la tabla 13 más adelante.

Tabla 13

Material	Comparativo 14A	14B	Comparativo 14C	14D
Agua desionizada	64.3	60.7	66.1	
Bacote 20	24.0	24.0	24.0	24.0
Pentóxido de vanadio	0.5	0.5	0.5	0.5
Comparativo Látex ejemplo 11A	10.7			
Látex ejemplo 12		14.3		
Comparativo Látex ejemplo 11B			8.9	
Látex Ejemplo 13				12.0
cisteína	0.5	0.5	0.5	0.5

Cada composición de recubrimiento, ejemplos comparativos 14A, 14B, ejemplos comparativos 14C y 14D, fue aplicada a una pluralidad de sustratos galvanizados por inmersión en caliente, limpios, mediante el procedimiento de barra de tiro y secados calentando a una temperatura de metal pico de 93°C y un peso de recubrimiento seco de 175 + 25 mg/pie^2.

Los paneles recubiertos usando los ejemplos comparativos 14A, 14B, ejemplos comparativos 14C y 14D fueron colocados en una cabina de rocío de sal neutra y ensayados tal como se describe más adelante. La corrosión fue medida como un % de óxido frontal total en función del tiempo y los resultados reportados más adelante en la tabla 14 son el promedio de paneles múltiples de cada condición.

Tabla 14

Formulación	% Óxido frontal después de 168 horas	% Óxido frontal después de 336 horas	% Óxido frontal después de 504 horas
Ejemplo comparativo 14A	0%	6.7%	26.7%
Ejemplo 14B	0%	1.0%	3.0%
Ejemplo comparativo 14C	30%	50%	100%
Ejemplo 14D	3%	23.3%	50%

Los resultados reportados en la tabla 14 demostraron nuevamente el beneficio de la presente invención como un tratamiento anticorrosión. Los resultados muestran el efecto anticorrosivo de un anión inhibidor a base de vanadio conjuntamente con un sitio de enlazamiento de dihidropiridina introducido en dos látex comerciales de copolímeros formadores de película no conductora eléctricamente mediante transferencia de fase directa.

En otro ejemplo, ejemplo 16, se creó un copolímero formador de película no conductora eléctricamente. El copolímero fue creado con piridina en calidad de grupo funcional X en la composición de recubrimiento. El copolímero con grupo funcional X piridina se preparó tal como se describe más adelante en la tabla 15. En este ejemplo, el grupo funcional piridina se encuentra enlazado al copolímero.

Tabla 15

Parte	Material	Peso adicionado
A	Agua desionizada	202.3
	Rhodapon L22	1.7
B1	Agua desionizada	76.1
	Rhodapon L22	1.7
	Tergital 15-S-20	11.9
B2	Metacrilato de n-butilo	30.9
	Estireno	31.1
	Metacrilato de metilo	62.9
	acrilato de 2-etilhexilo	46.2
	Metacrilato de acetoacetoxietilo	45.3
	4-vinil piridina	12.1
C	Persulfato de amonio	0.60

Parte	Material	Peso adicionado
	Agua desionizada	11.4
D	Carbonato de amonio	0.4
	Agua desionizada	11.6
E	70% hidroperóxido de t-butilo	0.31
	Agua desionizada	9.7
F	Ácido ascórbico	0.17
	Agua desionizada	9.8
G	0.5% sulfato ferroso acuoso	1.8
H	Carbonato de amonio	0.1
	Agua desionizada	9.9
I	Hidróxido de amonio 28.8%	0.6
	Agua desionizada	10.5
J	Agua desionizada	14.4

La parte A fue adicionada a un matraz de cuatro cuellos de 1 L equipado con un agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno. Los contenidos fueron calentados a y mantenidos en 80° C bajo atmósfera de nitrógeno. Las partes B1 y B2 se mezclaron por separado para formar soluciones transparentes uniformes. Luego, las partes B1 y B2 se mezclaron para formar una pre-emulsión B. Una cantidad de 5% de pre-emulsión B, 25% de parte C y 25% de parte D se cargó al matraz y se mantuvo en 80° C. Después de 20 minutos, los restos de pre-emulsión B, la parte C, y la parte D se agregaron a velocidad constante al matraz durante un período de 3 horas, después de lo cual la parte J fue usada para lavar la bomba de adición de pre-emulsión en el matraz. Los contenidos del matraz se enfriaron a 70° C, momento en el cual la parte G fue adicionada al matraz. Las partes E, F, y H fueron agregadas al matraz durante un período de 30 minutos, después de lo cual la mezcla fue mantenida en 70° C por un período de 1 hora. La mezcla se enfrió a 40° C, momento en el cual la parte I fue adicionada. El látex resultante, ejemplo 16, tuvo un contenido de sólidos de 39.6%, un pH de 6.5, y tamaño de partícula de 114 nanómetros.

Una serie de composiciones acuosas de recubrimiento, ejemplos 17A a 17C, fue creada usando látex del ejemplo 6 sin grupo funcional X en combinación con el ejemplo 16 que tiene adicionado grupo funcional X piridina. Las composiciones de recubrimiento se prepararon combinando en el orden listado más adelante en la tabla 16.

Tabla 16

Material	17A	17B	17C
Agua desionizada	62.9	63.0	63.1
Bacote 20	24.0	24.0	24.0
Pentóxido de vanadio	0.5	0.5	0.5
Látex Ejemplo 6	12.1	10.5	9.0
Látex Ejemplo 16	0	1.5	2.9
Ácido ascórbico	0.5	0.5	0.5

Cada composición, ejemplos 17A a 17C, fue aplicada a una pluralidad de sustratos galvanizados por inmersión en caliente, limpios, mediante barra de tiro y secados calentando a una temperatura de metal pico de 93 °C y un peso de recubrimiento seco de 175 + 25 mg/pie^2. Los paneles recubiertos, recubiertos con los ejemplos 17A a 17C y el ejemplo comparativo 4, descritos antes, fueron colocados en una cabina de rocío de sal neutra y ensayados tal como se ha descrito antes. La extensión de la corrosión fue medida como un % de óxido frontal total como una función del tiempo y se promedió la pluralidad de paneles en cada condición y el punto de tiempo para generar los resultados mostrados en la tabla 17 más adelante.

Tabla 17

Formulación	% Óxido frontal después de 168 horas	% Óxido frontal después de 336 horas
Ejemplo 17A	6.0%	20.7%
Ejemplo 17B	1.0%	6.3%
Ejemplo 17C	1.7%	12.3%
Ejemplo comparativo 4	1.0%	5.7%

Los resultados mostrados en la tabla 17 muestran el beneficio de la presente invención cuando el grupo funcional X es una piridina. El efecto anticorrosión es casi tan grande como la solución a base de cromo disponible comercialmente en el ejemplo comparativo 4.

En otro ejemplo, ejemplo 18, fue creado un copolímero formador de película no conductora eléctricamente. El látex de copolímero del ejemplo 18 fue creado con dihidropiridina como el grupo funcional X en la composición de recubrimiento. El copolímero con dihidropiridina en calidad del grupo funcional X se preparó tal como se describe más

adelante en la tabla 18. En este ejemplo, el grupo funcional X dihidropiridina se encuentra reticulando cadenas de copolímero.

Tabla 18

Parte	Material	Peso adicionado
A1	Agua desionizada	964.4
	Rhodapon L22	10.5
A2	0.5% sulfato ferroso acuoso	9.6
B1	Agua desionizada	458.4
	Rhodapon L22	10.5
	Tergital 15-S-20	72.0
B2	Metacrilato de n-butilo	172.0
	Estireno	205.6
	Metacrilato de metilo	378.8
	Acrilato de 2-etilhexilo	278.4
	Metacrilato de acetoacetoxietilo	272.8
	Polysurf HP	68.2
C1	70% hidroperóxido de t-butilo	7.4
	Agua desionizada	33.0
C2	Formaldehído sulfoxilato de sodio	5.2
	Agua desionizada	35.2
D1	70% hidroperóxido de t-butilo	1.8
	Agua desionizada	18.2
D2	Formaldehído sulfoxilato de sodio	1.3
	Agua desionizada	18.7
E	Agua desionizada	60.0
F	Hidróxido de amonio 28.8%	24.8
	Agua desionizada	73.9

La parte A1 fue adicionada a un matraz de cuatro cuellos de 5 L equipado con un agitador, condensador, termopar y entrada de nitrógeno. Los contenidos fueron calentados a y mantenidos en 70° C bajo una atmósfera de nitrógeno, momento en el cual A2 fue adicionada. Las partes B1, B2, C1 y C2 se mezclaron por separado para formar soluciones transparentes uniformes. Luego, B1 y B2 se mezclaron juntas para formar una pre-emulsión B. Una cantidad de 5% de la pre-emulsión B y 25% de las partes C1 y C2 fue cargada al matraz y mantenida en 70° C. Después 15 minutos los restos de la pre-emulsión B y las partes C1 y C2 fueron agregadas a una velocidad constante al matraz durante un período de 3 horas, después de lo cual la parte E fue usada para lavar la bomba de adición de pre-emulsión en el matraz. Las partes D1 y D2 se mezclaron por separado para formar soluciones transparentes y luego se adicionaron a una velocidad constante durante un período de 30 minutos. La mezcla fue mantenida en 70° C por un período de 1 hora. Los contenidos del matraz se enfriaron a 50°C, momento en el cual se mezcló la parte F, luego fue adicionada al matraz. El látex tuvo un contenido de sólidos de 45%, un tamaño de partícula de 94 nanómetros y un pH de 6.6.

Una composición de recubrimiento que contiene cromo VI, ejemplo 19A, fue preparada mezclando los componentes en el orden listado en la tabla 19 más adelante. Una composición de recubrimiento que contiene cromo III, ejemplo 19B, fue preparada mezclando los componentes en el orden listado en la tabla 19 más adelante.

Tabla 19

Material	19A	19B
Agua desionizada	41.45	40.7
Bacote 20	28.15	28.15
CrO_3	0.55	0.55
Ejemplo 18	29.85	29.85
Ácido ascórbico	0.00	0.75

Cada composición de recubrimiento, ejemplos 19A y 19B, fue aplicada a una pluralidad de sustratos galvanizados por inmersión en caliente, limpios, mediante barra de tiro y secada calentando a una temperatura de metal pico de 93 °C y un peso de recubrimiento seco de 175 + 25 mg/pie^2. Los paneles recubiertos, recubiertos con los ejemplos 19A y 19B y el ejemplo comparativo 4, descrito antes, se colocaron en una cabina de rocío de sal neutra y se ensayaron tal como se ha descrito antes. La extensión de corrosión fue medida como un % de óxido frontal total como una función del tiempo y se promediaron tres paneles en cada condición y punto del tiempo para generar los resultados mostrados en la tabla 20 más adelante.

Tabla 20

Formulación	% Óxido frontal después de 504 horas	% Óxido frontal después de 672 horas
Ejemplo 19A	0.0	0.3
Ejemplo 19B	0.0	0.3
Ejemplo comparativo 4	11.0	19

Los resultados mostrados en la tabla 20 muestran el beneficio impresionante de la presente invención cuando el grupo funcional X, en este caso una dihidropiridina, se acopla a cromo como la fuente de anión de metalato. Los resultados muestran que la presente invención es significativa mejor para prevenir la corrosión que un tratamiento convencional con cromo, comercialmente disponible. Se espera que el beneficio de la presente invención se extienda más allá de 672 horas de ensayo NSS.

Para mostrar la falta de conductividad eléctrica de los copolímeros preparados según la presente invención frente a un copolímero eléctricamente conductor típico, se preparó un recubrimiento eléctricamente conductor usando copolímero eléctricamente conductor del ejemplo 20. Para formar el copolímero conductor, ejemplo 20, se combinaron 10 partes de n-metilpirrolidona con 1.1 partes de Panipol F, una forma de polianilina, esmeraldina reforzada con ácido. Los materiales se mezclaron calentando para formar una composición de recubrimiento líquida que fue aplicada a un sustrato limpio, galvanizado por inmersión en caliente, mediante una barra de tiro y secada calentando durante 10 minutos a una temperatura de 185°C. Se midió el peso de recubrimiento seco y dio 206 mg/pie^2. Se midió la resistividad de los recubrimientos aplicados usando un medidor de resistividad Loresta-EP equipado con una sonda Loresta 8000-20-01. Hicieron 12 mediciones replicadas para cada panel y se promediaron. Se hicieron mediciones similares de paneles recubiertos tal como se ha descrito antes con los ejemplos 3B a 3E los cuales incluyen grupo funcional X de dihidropiridina y penta óxido de vanadio como el anión de metalato. Los resultados se muestran más adelante en la tabla 21. Los resultados demuestran que los copolímeros no conductores eléctricamente de la invención proporcionan recubrimientos que son aislantes en comparación con recubrimientos conductores a base de polímeros inherentemente conductores, tal como el ejemplo 20.

Tabla 21

Panel recubierto	Peso de recubrimiento mg/pie^2	Resistividad (ohms)	Recubrimiento conductivo
Ejemplo 19	206	$7.5X10^{-5}$	si
Ejemplo 3B	175 + 25	> $1x10^7$	No
Ejemplo 3C	175 + 25	> $1x10^7$	No
Ejemplo 3D	175 + 25	> $1x10^7$	No
Ejemplo 3E	175 + 25	> $1x10^7$	No

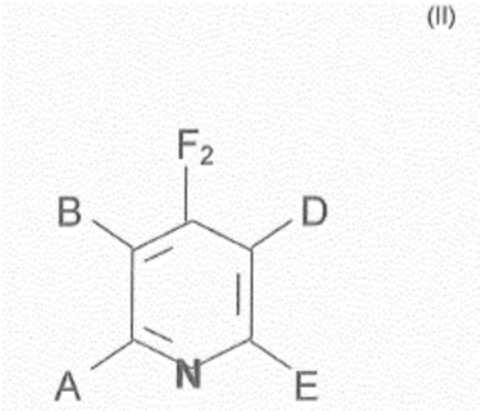
Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden incluir además otros aditivos e ingredientes funcionales conocidos en la técnica, que incluyen ceras, modificadores de pH, colorantes, disolventes, tensioactivos y otros componentes usados típicamente en composiciones de recubrimiento anticorrosión, secos en sitio.

La anterior invención ha sido descrita de acuerdo con los estándares legales relevantes; por lo tanto, la descripción es ejemplar antes que limitante en su naturaleza. Las variaciones y modificaciones a la forma de realización divulgada pueden volverse obvias para aquellos versados en la materia y entran en el alcance de la invención. Por consiguiente, el alcance de la protección legal otorgada a esta invención puede determinarse solamente estudiando las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

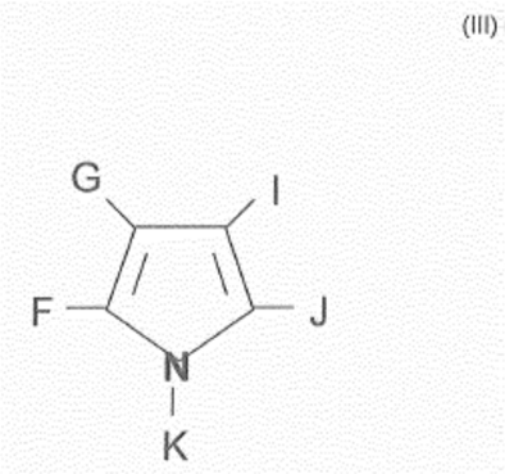
1. Una composición de recubrimiento anticorrosión para un sustrato metálico que comprende: polímeros no conductores eléctricamente y al menos un copolímero formador de película no conductora eléctricamente; un grupo funcional X que contiene nitrógeno, dicho grupo X comprende una piridina, un pirrol, un imidazol o mezclas de los mismos; y un anión metalato y dicho anión metalato es capaz de enlazarse a un nitrógeno en dicho grupo funcional X mediante emparejamiento iónico, en cuyo caso el grupo funcional X se enlaza al copolímero o se enlaza a y reticula cadenas de dicho copolímero.

2. Una composición de recubrimiento como reza en la reivindicación 1, donde dicho grupo funcional X es una piridina que tiene la fórmula (II)



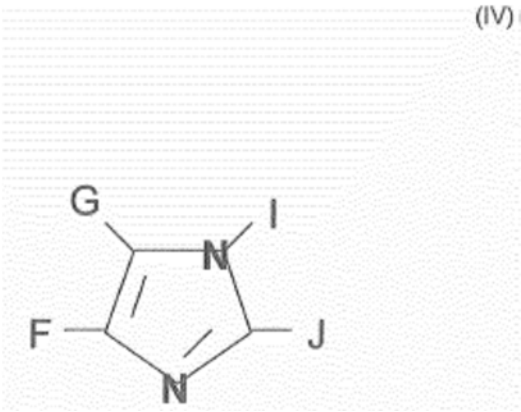
en la cual A y E son independientemente hidrógeno, grupos alquilo de C_1 a C_4 o una cadena de polímero; B y D son independientemente hidrógeno, $COOR_1$, donde R_1 es un hidrocarburo de C_1 a C_{12} de cadena lineal o ramificada, o una cadena de polímero; y F_2 es L que se deriva de un aldehído LCHO o una cadena de polímero.

3. Una composición de recubrimiento como reza en la reivindicación 1, donde dicho grupo funcional X es un pirrol que tiene la fórmula (III)



en la cual I es hidrógeno, R_1, o $COOR_1$, donde R_1 es un hidrocarburo de C_1 a C_{12} lineal o ramificado, o una cadena de polímero; J es un alquilo de C_1 a C_4; K es hidrógeno o una cadena de polímero; F es hidrógeno, un hidrocarburo de C_1 a C_{12} lineal o ramificado o $COOR_1$, donde R_1 es un hidrocarburo de C_1 a C_{12} lineal o ramificado; y G es hidrógeno, un hidrocarburo de C_1 a C_{12} lineal o ramificado, o una cadena de polímero.

4. Una composición de recubrimiento como reza en la reivindicación 1, en la cual dicho grupo funcional X es un imidazol que tiene la fórmula (IV)



en la cual I es una cadena de polímero, hidrógeno o un hidrocarburo de C_1 a C_{12} lineal o ramificado, J es hidrógeno o L derivado de un aldehído L-CHO, F y G son independientemente hidrógeno o un hidrocarburo de C_1 a C_{12} lineal o ramificado.

5. Una composición de recubrimiento como reza en la reivindicación 1, en la cual dicho copolímero comprende grupos de beta-cetoéster groups y dicho grupo funcional X comprende un grupo pirrol formado haciendo reaccionar un equivalente de dicho copolímero de beta-cetoéster con un equivalente de una alfa-aminocetona por medio de una reacción de síntesis de pirrol de Knorr.

6. Una composición de recubrimiento como reza en la reivindicación 1, donde dicho copolímero comprende al menos uno de un grupo de 1,4-dicarbonilo, un grupo de amina primaria o una mezcla de los mismos; y dicho grupo funcional X es un pirrol formado mediante una reacción de síntesis de Paal-Knorr.

7. Una composición de recubrimiento como reza en la reivindicación 1, donde dicho copolímero comprende al menos de un grupo 1,2-dicarbonilo sustituido, un grupo de amina primaria o una mezcla de los mismos y el grupo funcional X es un imidazol formado mediante una adaptación de una síntesis de imidazol de Debus-Radziszewski.

8. Un procedimiento para proteger un sustrato metálico de la corrosión el cual comprende las etapas de:

a) seleccionar un sustrato metálico;

b) aplicar al sustrato metálico una composición de recubrimiento que comprende: polímeros no conductores eléctricamente y al menos un copolímero formador de película no conductora eléctricamente; un grupo funcional X que contienen nitrógeno y el grupo X comprende una piridina, un pirrol, un imidazol o mezclas de los mismos; y un anión metalato; el anión metalato es capaz de enlazarse a un nitrógeno en dicho grupo funcional X mediante emparejamiento iónico, en cuyo caso el grupo funcional X se enlaza al copolímero o se enlaza a y reticula cadenas de dicho copolímero; y

c) secar la composición de recubrimiento sobre el sustrato, formando de esta manera un recubrimiento protector de la corrosión sobre el sustrato metálico.

9. El procedimiento como reza en la reivindicación 8 donde la etapa b) comprende aplicar primer copolímero y el grupo funcional X al sustrato metálico y luego aplicar una solución acuosa del anión metalato al sustrato metálico.