



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0710724-2 A2**

(22) Data de Depósito: 18/04/2007
(43) Data da Publicação: 31/01/2012
(RPI 2143)



(51) *Int.Cl.:*
C09D 5/08
C08F 226/06

(54) Título: MÉTODO PARA APLICAR UM REVESTIMENTO DE CONTROLE DE CORROSÃO A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA, ARTIGO CONFORMADO, COPOLÍMERO, E, PREPARAÇÃO PARA APLICAR UM REVESTIMENTO DE CONTROLE DE CORROSÃO A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA

(30) Prioridade Unionista: 26/04/2006 EP 06113119.9

(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Alexander Göthlich, Guido Vandermeulen, Hermann Bergmann, Konrad Roschmann, Markus Hickl, Michael Dornbusch, Monica Fernandez Gonzalez

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007053757 de 18/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/125038de 08/11/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA APLICAR UM REVESTIMENTO DE CONTROLE DE CORROSÃO A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA, ARTIGO CONFORMADO, COPOLÍMERO, E, PREPARAÇÃO PARA APLICAR UM REVESTIMENTO DE CONTROLE DE CORROSÃO A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA. É divulgado um método para aplicar camadas resistentes à corrosão especialmente camadas de pré-tratamento integradas ou camadas a proteção contra a corrosão atmosférica em superfícies metálicas. No dito método, os copolímeros são usados contendo monômeros que compreendem de 20 a 70 por cento em peso de heterociclos de nitrogênio, de 10 a 50 por cento de grupos ácidos, de 10 a 50 em peso de monômeros vinilaromáticos e de 0 a 25 por cento em peso de outros monômeros adicionais como unidades constitucionais monoméricas. Também são divulgados, copolímeros tendo a dita da composição bem como preparações para aplicar camadas resistentes à corrosão.

“MÉTODO PARA APLICAR UM REVESTIMENTO DE CONTROLE DE
CORROSÃO A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA, ARTIGO
CONFORMADO, COPOLÍMERO, E, PREPARAÇÃO PARA APLICAR
UM REVESTIMENTO DE CONTROLE DE CORROSÃO A UMA
5 SUPERFÍCIE METÁLICA”

A presente invenção diz respeito a um método de aplicar
revestimentos de controle de corrosão, especialmente camadas ou
revestimentos de pré-tratamento integrados para o controle da corrosão
atmosférica, à superfícies metálicas, usando-se copolímeros contendo como
10 monômeros de blocos de formação monoméricos contendo heterociclos de
nitrogênio, monômeros contendo grupos ácidos e monômeros
vinilaromáticos. Isto diz respeito, além disso, aos ditos copolímeros e também
a preparações para a aplicação de revestimentos de controle de corrosão.

Artigos, componentes, estruturas metálicos ou construções
15 metálicas feitas de materiais metálicos típicos devem, como uma regra geral
serem protegidos contra corrosão. Uma posição importante no controle contra
a corrosão é ocupada aqui pelos revestimentos que protegem a superfície
metálica dos efeitos dos meios corrosivos. Os sistemas de revestimento de
controle da corrosão adequados tipicamente compreendem um ou mais
20 aglutinantes, pigmentos anti-corrosão, inibidores anti-corrosão se apropriado
e ainda adjuvantes e aditivos.

Existe uma variedade de técnicas que podem ser utilizadas
para aplicar revestimentos de controle de corrosão.

Para a produção de peças metálicas de paredes finas, tais
25 como, por exemplo, carroçarias de automóveis, painéis de instrumentos, ou
painel arquitetônico exterior, chapas metálicas adequadas são formadas e
unidas por meio de técnicas apropriadas. O material bruto para este propósito
tipicamente compreende faixas metálicas longas que são produzidas pela
rolagem do metal e que, para os propósitos de armazenamento e transporte

são enrolados para formar rolos (referidos como rolos).

Visto que, no passado, o tratamento de controle contra a corrosão foi realizado essencialmente na peça metálica acabada – uma carroçaria de automóvel montada por soldagem, por exemplo – em períodos
5 mais recentes, o tratamento de controle contra a corrosão foi aumentadamente realizado no metal em bobina por si só, por meio do revestimento de bobina.

O revestimento de bobina é o revestimento contínuo de faixas ou espirais metálicas de alumínio ou ácido, por exemplo, com os materiais de revestimento adequados em uma linha de revestimento de bobina.

10 No curso da operação do revestimento de bobina, as espirais metálicas são, no geral, limpas de tudo, quando necessário. O tratamento de controle da corrosão real em uma operação de revestimento de bobina convencional ocorre em dois estágios:

- o primeiro de toda uma camada de pré-tratamento fina (< 1
15 μm) é aplicada. O propósito desta camada é aumentar a resistência à corrosão e este serve para melhorar a adesão de películas de revestimento subsequente à superfície metálica. Os banhos de pré-tratamento conhecidos para este propósito incluem aqueles contendo Cr(VI), aqueles contendo Cr(III) e também aqueles livres de cromiato.

- 20 • Depois que um revestimento de base é aplicado. A espessura da película seca é tipicamente de cerca de 5 a 8 μm . Para este propósito é usual usar vernizes de cozimento adequados e/ou materiais de revestimento de cura fotoquímica.

25 Além da bobina metálica desta maneira pré-tratada ser possível, dependendo do uso pretendido, para aplicar um ou mais revestimento superiores. Isto ainda pode acontecer na linha de revestimento mola e/ou ainda não até um último ponto no tempo.

A construção de camada de uma bobina metálica revestida desta maneira é mostrada esquematicamente na figura 1. Aplicado em cima

do metal (1) está uma camada de pré-tratamento convencional (2), um revestimento de base (3) e uma ou mais películas de revestimento superior diferente (4). O revestimento de dois estágios das molas metálicas com a camada de tratamento (2) e um revestimento de base (3) é muito caro e
5 inconveniente. Além disso, dentro do mercado, ocorre aumento de demanda com relação ao sistemas isentos de Cr(VI) para o controle da corrosão. Portanto, existe uma intenção conveniente de aplicar, em vez da camada de pré-tratamento (2) e o revestimento de base orgânico (3), uma camada de pré-tratamento integrada simples (2'), que toma as funções de ambas as camadas.
10 Um construção de camada deste tipo é mostrada por meio de exemplo e esquematicamente na figura 2. A produção de uma bobina metálica revestida é significativamente simplificada por uma operação de estágio simples deste tipo.

No caso de construções metálicas estacionárias tais como
15 prédios, pontes, postes de iluminação, tanques de óleo, oleodutos, estações de energia ou usinas químicas, por exemplo, os revestimentos de controle de corrosão não podem, é claro, ser aplicados da maneira descrita, mas, em vez disso são usualmente aplicados in situ por escovação ou pulverização. A secagem e a cura de revestimentos de controle de corrosão deste tipo são
20 realizadas sob condições atmosféricas, em outras palavras em temperatura ambiente e na presença de ar e umidade atmosférica real. Este tipo de controle de corrosão também é referido como o controle de corrosão atmosférica e freqüentemente, dependendo da natureza da exposição à corrosão, como controle de corrosão leve, médio ou pesado.

25 WO 2004/81128 divulga o uso de polímeros que compreendem mais do que 45% a 100% em peso de vinilimidazol para apassivar as superfícies metálicas. Os polímeros ainda podem compreender até 50% em peso de N-vinil lactamas, heteroaromáticos de vinila, ésteres vinílicos ou (met)acrilatos C₁ a C₁₀ e também 0% a 5% em peso de

monômeros monoetilenicamente insaturados contendo grupos ácidos.

O EP-A 1 288 338 divulga copolímeros de ácido maleico e/ou anidrido maleico e olefinas. As unidades de ácido maleico podem ser funcionalizadas de maneira subsequente com unidades de imidazol em uma
5 reação análoga polimérica com 1-(3-aminopropil)imidazol. Os polímeros podem ser usados como inibidores de corrosão em sistemas aquosos.

O JA-70 37034 divulga copolímeros de 2% a 40% em peso de monômeros contendo grupos e imidazol, 3% a 50% em peso de monômeros contendo grupos carboxila e 2% a 50% em peso de monômeros contendo
10 grupos OH. Além de ser possível que outros monômeros também estejam presentes, acrilatos por exemplo. Os polímeros podem ser usados para revestir, especialmente em materiais de revestimento por eletrodeposição.

O WO 93/07190 divulga copolímeros de 1% a 20% em peso de vinilimidazol e/ou dimetilaminopropilmetacrilamida, 0% a 50% em peso de monômeros contendo grupos OH, 0% a 50% em peso de monômeros contendo grupos carboxila e 30% a 85% em peso de outros monômeros etilenicamente insaturados. Os copolímeros podem ser usados, por exemplo,
15 como aglutinantes em materiais de novo acabamento automotivo.

O JP-A 2001-215712 divulga copolímeros de monômeros ácidos, básicos e também, além disso, monômeros com base em sais de alquil- e/ou aril-amônio ou fosfônio. São especialmente divulgados um copolímero de 70% em peso N-vinilimidazol, 10% em peso ácido metacrílico e 20% em peso de cloreto de vinilbenziltributylfosfônio e um copolímero de
20 50% em peso vinilimidazol, 40% em peso de ácido vinilbenzilfosfônico e 20% em peso de cloreto de vinilbenziltriethylamônio. Os hidrocarbonetos vinilaromáticos como comonômeros não são divulgados.

O DE-A 25 47 970 divulga copolímeros como aglutinantes como tintas que compreendem de 0,5% a 5% em peso de vinilimidazol e também, além disso, ésteres (met)acrílicos, estireno, ésteres vinílicos ou

etileno.

O DE 1 223 247 divulga copolímeros solúveis em água para dimensionar papel que compreende de 5% a 95% em peso de vinilimidazol e também 95% a 5% em peso de outros comonômeros, ácido acrílico, por exemplo.

Nenhum dos documentos citados divulga, entretanto, os copolímeros definidos no início ou seu uso em métodos de aplicar revestimentos de controle de corrosão e particularmente nenhum método contínuo de aplicar revestimentos de controle de corrosão integrados a metais em bobina.

O WO 2005/078025 divulga camadas de pré-tratamento integradas e também um método de aplicar camadas de pré-tratamento integradas que compreendem ésteres ditiofosfóricos como preventivos de corrosão. Nosso pedido WO 2006/084879, não publicado ainda, divulga um método de aplicar camadas de pré-tratamento integradas que compreendem ácidos ditiofosfínicos como preservantes de corrosão. O uso de preventivos de corrosão poliméricos não é divulgado.

Foi um objetivo da invenção fornecer um método melhorado de aplicar revestimentos de controle de corrosão, especialmente camadas de pré-tratamento integradas e revestimentos de controle de corrosão atmosférica, revestimentos de controle de corrosão melhorados e preventivos de corrosão melhorados.

Conseqüentemente, foi observado um método de aplicar revestimentos de controle de corrosão à superfícies metálicas pelo tratamento da superfície metálica com uma preparação que compreende, pelo menos um sistema aglutinante curável ou reticulável (A), um componente (B) selecionado do grupo de enchedores finamente divididos, pigmentos ou corantes e um preventivo de corrosão polimérico (C), em que o dito preventivo de corrosão polimérico é um copolímero (C) sintetizado a partir

dos seguintes blocos de construção monoméricos:

(C₁) 20% a 70% em peso de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado que contém um heterociclo de nitrogênio aromático de 5 ou 6 membros tendo de 1 a 3 átomos de nitrogênio,

5 (C₂) 10% a 50% em peso de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado que compreende pelo menos um grupo ácido,

(C₃) 10% a 50% em peso de pelo menos um hidrocarboneto aromático etilenicamente insaturado e

(C₄) opcionalmente 0% a 25% em peso de ainda,
10 monômeros não etilenicamente insaturados (C₁ a C₃),
a quantidade sendo fundamentada em cada caso na quantidade total de todas as unidades estruturais monoméricas no copolímero.

Em uma forma de realização preferida da invenção o método em questão é um método de aplicar camadas de pré-tratamento integradas,
15 que são aplicadas usando-se um sistema de aglutinante térmica e/ou fotoquimicamente reticulável e a seguir a camada é reticulada térmica e/ou fotoquimicamente.

Em uma outra forma de realização preferida da invenção, o método é um método de controlar a corrosão atmosférica, usando-se um
20 sistema de aglutinante que é curável sob condições atmosféricas e a camada é curada seguindo a aplicação sob condições atmosféricas.

Em um outro aspecto a invenção fornece copolímeros da definição dada no início, e também formulações para aplicar revestimentos de controle de corrosão que compreende os copolímeros especificados no início.

25 Surpreendentemente, foi observado que os copolímeros da invenção levam a revestimentos de controle da corrosão melhorados. Os copolímeros comunicam controle de corrosão eficazes e adesão eficaz à superfície e também pode melhorar significativamente as propriedades mecânicas dos revestimentos. Através da incorporação de hidroxila adicional

e/ou funcionalidades amino, é possível intensificar a ligação dos copolímeros ao sistema aglutinante. Além disso, o copolímero tem uma certa anfipilicidade e é, desta maneira, capaz de estabilizar interfaces tais como metal/revestimento, revestimento/ambiente e interfaces hidrofóbicas-hidrofílicas no material de revestimento.

Lista de figuras

Figura 1: seção através de uma bobina metálica revestida com o pré-tratamento de dois estágios da técnica anterior

Figura 2: seção através de uma bobina metálica revestida com pré-tratamento integrado inventivo.

Detalhes da invenção seguem agora.

Copolímero (C)

O copolímero inventivo (C) é sintetizado a partir dos monômeros (C₁), (C₂), (C₃) e, opcionalmente, (C₄), é claro, também sendo possível usar, em cada caso dois ou mais monômeros diferentes (C₁), (C₂), (C₃) e/ou, opcionalmente, (C₄). A parte de (C₁), (C₂), (C₃) e, se apropriado, (C₄), não existem outros monômeros presentes.

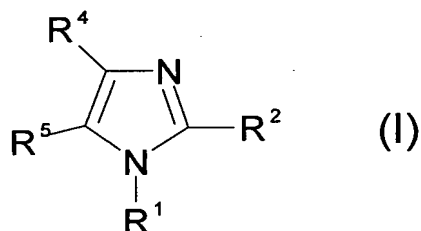
Monômeros (C₁)

Os monômeros (C₁) compreendem pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado que contém um heterociclo de nitrogênio aromático de 5 ou 6 membros tendo de 1 a 3 átomos de nitrogênio. Além dos átomos de nitrogênio, opcionalmente, estes também podem ser heteroátomos adicionais presentes no anel.

Os exemplos de heterociclos aromáticos de 6 membros compreendem, em particular, piridina ou derivados de piridina, tais como 2-vinilpiridina ou 4-vinilpiridina. Os exemplos de heterociclos aromáticos de 5 membros compreendem pirrol, pirazol, imidazol, 1,2,3-triazol ou 1,2,4-triazol, tal como 1-vinilimidazol, 4-vinilimidazol, 1-vinilpirazol ou 1-vinil-1,2,4-triazol, por exemplo.

Os monômeros podem ser, por um lado monômeros do tipo que resulta dos heterociclos de nitrogênio pela substituição de um átomo de H do anel por um grupo vinila. Alternativamente, o grupo monoetilenicamente insaturado pode ser unido ao heterociclo por intermédio de um grupo de

O heterociclo de nitrogênio dos monômeros (C_1) é, preferivelmente, vinilimidazol ou um derivado de vinilimidazol da fórmula geral (I).



Nesta fórmula um dos radicais, R^1 , R^2 , R^4 ou R^5 , é um grupo vinila. Preferivelmente R^1 ou R^4 é um grupo vinila, mais preferivelmente R^1 . Os radicais que não são um grupo vinila podem ser, independentemente um do outro H ou um grupo alquila C_1 a C_{12} , preferivelmente grupo alquila C_1 a C_6 e mais preferivelmente um grupo metila. Preferivelmente 2 dos 3 radicais remanescentes são H e um é um grupo alquila C_1 a C_{12} , preferivelmente um grupo alquila C_1 a C_6 e mais preferivelmente um grupo metila. Os exemplos de compostos particularmente preferidos compreendem 1-vinilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol ou 4-vinilimidazol.

Com preferência muito particular, monômero (C_1) compreende 1-vinilimidazol.

A quantidade de todos os monômeros (C_1) juntos de acordo com a invenção é de 20% a 70% em peso, com base na quantidade total de todas as unidades estruturais monoméricas no copolímero (C). Preferivelmente, a quantidade é de 25% a 65%, mais preferivelmente de 30% a 60% e muito preferivelmente 35% a 55% em peso.

Monômeros (C_2)

Os monômeros (C2) são monômeros monoetilenicamente insaturados que contém pelo menos um grupo ácido. O grupo ácido pode estar na forma de um grupo ácido livre ou ainda total ou parcialmente na forma de sal.

5 Os grupos ácidos preferivelmente compreendem pelo menos um selecionado do grupo de grupos carboxila, grupos de ácido fosfórico, grupos de ácido fosfônico e grupos de ácido sulfônico.

Os exemplos de monômeros com grupos COOH compreendem ácido metacrílico, ácido vinil acético, ácido crotônico ou ácido isocrotônico.

10 Os monômeros em questão também podem ser monômeros tendo 2 grupos COOH. Os exemplos compreendem ácido maleico, ácido fumárico, ácido metilfumárico, ácido metilmaleico, ácido dimetilmaleico e, se apropriado, os anidridos cíclicos correspondentes. Os monômeros preferidos com grupos COOH são ácido (met)acrílico e também ácido itacônico.

15 Os exemplos de monômeros que contém grupos de ácido fosfórico e/ou fosfônico compreendem ácido vinilfosfônico, fosfato de monovinila, ácido alilfosfônico, fosfato de monoalila, ácido 3-butenilfosfônico, fosfato de mono-3-butenila, fosfato de mono(4-viniloxibutila), acrilato de fosfonoxietila, metacrilato de fosfonoxietila, 20 fosfato de mono-(2-hidróxi-3-viniloxipropila), fosfato de mono-(1-fosfonoximetil-2-viniloxietila), fosfato de mono (3-alilóxi-2-hidroxipropila), fosfato de mono-2-(alilóxi-1-fosfonoximetiletila), 2-hidróxi-4-viniloximetil-1,3,2-dioxafosfol ou 2-hidróxi-4-aliloximetil-1,3,2-dioxafosfol. Um monômero preferido contendo grupos de ácido fosfórico e/ou fosfônico é 25 ácido vinilfosfônico.

Os exemplos de monômeros contendo grupos de ácido sulfônico compreendem ácido alilsulfônico, ácido metalilsulfônico, estirenosulfonato, ácido vinilsulfônico, ácido aliloxibenzenossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico ou ácido 2-(metacriloil)etilsulfônico.

Um monômero preferido contendo grupos de ácido sulfônico é ácido acrilamido-2-metilpropanossulfônico.

Para os métodos de aplicar revestimentos de controle de corrosão integrados, preferência particular é dada ao uso, como monômero (C2), monômeros contendo grupos de ácido fosfórico e/ou fosfônico, com preferência muito particular sendo dados a ácido vinilfosfônico.

No caso de controlar a corrosão atmosférica, um monômero particularmente preferido (C2) usado compreende monômeros contendo COOH e grupos de ácido sulfônico, com preferência muito particular sendo dado ao ácido itacônico.

A quantidade de todos os monômeros (C2) juntos é de acordo com a invenção 10% a 50% em peso, com base na quantidade total de todas as unidades estruturais monoméricas no copolímero (C). Preferivelmente a quantidade é de 15% a 45%, mais preferivelmente 20% a 40% e muito preferivelmente 22% a 36% em peso.

Monômeros (C3)

Os monômeros (C3) compreendem pelo menos um hidrocarboneto aromático etilenicamente insaturado.

Os exemplos de hidrocarbonetos deste tipo compreende, em particular, estireno e também derivados de estireno, tal como α -metilestireno, 2-viniltolueno, 4-viniltolueno ou alilbenzeno.

Com preferência particular, o monômero (C3) compreende estireno.

A quantidade de todos os monômeros (C3) juntos é de acordo com a invenção 10% a 50% em peso, com base na quantidade total de todas as unidades estruturais monoméricas no copolímero (C). Preferivelmente a quantidade é 15% a 45%, mais preferivelmente 20% a 40% e muito preferivelmente 25% a 35% em peso.

Monômeros (C4)

Os copolímeros (C) usados de acordo com a invenção ainda pode compreender, como unidades estruturais, 0% a 25%, preferivelmente 0% a 15% e mais preferivelmente 0% a 10% em peso de outros monômeros etilenicamente insaturados (C4), que são diferentes de, mas copolimerizáveis com (C₁), (C2) e (C3). Os monômeros deste tipo podem ser usados – quando necessários – para a regulação exata das propriedades do copolímero (C).

Os monômeros (C4) são, preferivelmente, monômeros monoetilenicamente insaturados diferentes do que os monômeros (C₁) a (C3). O trabalhador habilitado realizará uma seleção apropriada em termos da natureza e quantidade de tais monômeros (C) de acordo com as propriedades desejadas e a aplicação desejada do polímero.

Os exemplos de monômeros (C) compreendem ésteres alquílicos C₁ a C₁₈ de ácido metacrílico, tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de butila ou (met)acrilato de 2-etilexila. Outros exemplos compreendem éteres vinílicos ou éteres alílicos, tais como éter metil vinílico, éter etil vinílico, por exemplo, ou ésteres vinílicos, tais como acetato de vinila ou propionato de vinila, por exemplo. Além disso, também é possível usar monômeros básicos, tais como acrilamidas ou acrilamidas substituídas por alquila, tais como acrilamida, metacrilamida, N-terc-butilacrilamida ou N-metil(met)acrilamida, por exemplo.

Em uma forma de realização particularmente preferida da invenção monômero (C4) compreende um monômero contendo grupos OH. Tais monômeros podem, em particular, ser ésteres hidroxialquílicos C₁ a C₄ de ácido metacrílico, tais como (met)acrilato de 2-hidroxietila, (met)acrilato de 2-hidroxipropila ou monoacrilato de butano-1,4-diol, por exemplo. Acrilato de 2-hidroxietila é preferido.

Com preferência adicional, o monômero em questão pode ser um monômero contendo grupos –NH₂ ou um monômero que é capaz de hidrólise para formar grupos –NH₂. Um exemplo de um tal monômero é N-

vinilformamida.

Os grupos OH e/ou NH_2 podem servir para a ligação melhor do copolímero (C) ao sistema aglutinante, pela reação com componentes adequados do sistema aglutinante.

5 A quantidade de monômeros (C4), quando presentes, é, no geral, de 0,1% a 25% em peso, com base na quantidade total de todas as unidades estruturais monoméricas no copolímero (C). Preferivelmente, a quantidade é 1% a 15%, mais preferivelmente 2% a 10% e muito preferivelmente 3% a 7% em peso.

10 Os monômeros (C4) também podem ser monômeros de reticulação tendo duas ou mais ligações duplas etilenicamente insaturadas. Os exemplos compreendem di- e/ou poli(met)acrilatos, tais como di(met)acrilato de etileno glicol ou di(met)acrilato de butano-1,4-diol, di(met)acrilato di-, tri- ou tetraetileno glicol ou tri(met)acrilato de trimetilolpropano. Entretanto, os
15 copolímeros (C) não deve ser reticulado muito grandemente. Se a reticulação dos monômeros estiver presente, sua quantidade, no geral, não deve exceder 4% em peso com respeito à soma de todos os monômeros, preferivelmente 3% em peso e mais preferivelmente 2% em peso.

Preparação dos copolímeros (C)

20 A preparação dos copolímeros (C) usada de acordo com a invenção é realizada preferivelmente por meio da polimerização de radical livre. A condução de uma polimerização de radical livre, incluindo mecanismo requerido, é conhecido, em princípio, ao trabalhador habilitado. A polimerização é, preferivelmente, realizada usando-se revestimentos de base
25 de polimerização que se decompõe termicamente. Preferivelmente, é possível usar peróxidos como revestimentos de base térmicos. A polimerização também pode, é claro, ser realizada fotoquimicamente.

Os solventes podem ser usados incluir, preferivelmente, monoálcoois. Os exemplos de monoálcoois adequados compreendem alcóxi

álcoois C₁ a C₈ e, em particular, 2-butoxietanol.

A polimerização de radical livre com revestimentos de base térmicos pode ser realizada de 60 a 250°C, preferivelmente de 70 a 220°C, mais preferivelmente de 80 a 200°C e em particular de 100 a 170°C. A
5 quantidade de revestimento de base é 0,1% a 15% em peso com base em uma quantidade dos monômeros, preferivelmente de 3% a 12% e mais preferivelmente de 5% a 9% em peso. No geral, uma quantidade de aproximadamente 6% em peso é recomendável. O tempo de polimerização é de tipicamente 1 a 40 horas, preferivelmente de 3 a 25 horas e mais
10 preferivelmente de 7 a 15 horas. Se necessário, os copolímeros podem ser isolados do solvente por métodos conhecidos pelo trabalhador habilitado.

Os grupos ácidos do polímero também podem ser totalmente, ou preferivelmente, parcialmente neutralizados antes, durante e após a polimerização. A neutralização parcial leva à incorporação melhorada dos
15 monômeros no polímero; em outras palavras, os polímeros de teor monomérico residual baixo são obtidos.

Os exemplos de bases adequadas para a neutralização compreendem em particular mono, di ou trialquilaminas C₁ – C₈ lineares, cíclicas e/ou ramificadas, mono-, di- ou trialcanolaminas C₁ – C₈ lineares ou
20 ramificadas, especialmente mono-, di- ou trialcanolaminas, éteres alquílicos C₁ – C₈ lineares ou ramificados de mono-, di- ou trialcanolaminas C₁ – C₈ lineares ou ramificadas, oligoaminas e poliaminas, tais como dietilenotriamina, por exemplo.

A neutralização pode ser realizada, preferivelmente, antes ou
25 durante a polimerização. A quantidade ótima de base é guiada pelo monômero ácido particular utilizado. Dependendo do monômero ácido usado, o grau de neutralização durante a polimerização pode ser ajustado tal que o teor de monômero residual ótimo seja obtido. Quando usa-se monômeros com grupos de ácido fosfórico e/ou fosfônico, especialmente ácido vinilfosfônico,

quantidades de 5 a 100% em mol de base, preferivelmente de 15 a 75% em mol e mais preferivelmente 25% em mol, com base na quantidade utilizada, produz o melhor teor de monômero residual. No caso onde o ácido itacônico é usado, de 0 a 40% em mol de base, preferivelmente de 0 a 25% em mol, com base na quantidade utilizada, produz o melhor teor monomérico residual.

As soluções orgânicas dos copolímeros modificados que são obtidas podem ser usadas diretamente para a formulação de preparações reticuláveis orgânicas. Alternativamente, é claro, o polímero também pode ser isolado a partir destas soluções pelos métodos conhecidos pelo trabalhador habilitado.

Para a incorporação em formulações aquosas é possível adicionar apropriadamente água à solução e separar o solvente orgânico por meio de métodos conhecidos pelo trabalhador habilitado.

O peso molecular M_w do copolímero é selecionado pelo trabalhador habilitado de acordo com o uso final desejado. Um M_w que mostrou-se apropriado é um de 3000 g/mol a 1 000 000 g/mol, preferivelmente de 4000 a 200 000 g/mol e mais preferivelmente 5000 a 1 000 000 g/mol.

Método de aplicar revestimentos de controle de corrosão

Por meio do método da invenção é possível proteger, em princípio, quaisquer artigos metálicos contra a corrosão, pelo tratamento da superfície metálica com uma preparação que compreende pelo menos um sistema aglutinante curável e/ou reticulável (A), um componente (B) selecionado do grupo de enchedores finamente divididos, pigmentos ou corantes e um copolímero (C). A formulação ainda pode compreender, opcionalmente, um solvente ou um sistema de solvente (D) em que os componentes estão em solução ou dispersão. Preferivelmente, existe um solvente presente.

É possível, em princípio revestir todos os tipos de metais.

Preferivelmente, entretanto, os substratos em questão são metais básicos ou ligas que são tipicamente usadas como materiais de construção metálicos e que requerem proteção contra a corrosão. Os exemplos compreendem, em particular, ferro, aço, zinco, ligas de zinco, alumínio ou ligas de alumínio.

5 Os sistemas aglutinantes (A), componentes (B) e solventes adequados para a formulação de formulações de controle de corrosão são conhecidos pelo trabalhador habilitado. Estes realizarão uma seleção apropriada de acordo com as propriedades desejadas do revestimento. A superfície pode ser revestida por meio de técnicas usuais familiares ao
10 trabalhador habilitado, tal como por pulverização, escovação ou revestimento de bobina, por exemplo.

Dependendo da natureza das superfícies metálicas e/ou do artigo metálico, estes são, em particular, duas formas de realização preferidas diferentes do método da invenção que são apropriados.

15 Controle de corrosão integrado

As vantagens dos copolímeros (C) usados de acordo com a invenção são manifestados, em particular, quando os revestimentos de controle de corrosão são aplicados usando-se sistemas de aglutinante reticuláveis cuja cura é realizada em temperaturas elevadas, em fornos
20 adequados, por exemplo, ou fotoquimicamente, usando-se fontes de radiação adequadas. Esta técnica é especialmente adequada para peças metálicas bidimensionais, tais como chapas ou espirais metálicas, por exemplo, ou ainda para peças metálicas formadas mas transportáveis, tais como carroçarias de automóveis ou partes de fuselagens, por exemplo.

25 Em uma forma de realização particularmente preferida da invenção o método da invenção pode ser usado para fornecer superfícies metálicas com uma camada de pré-tratamento integrada. As camadas de pré-tratamento integradas da invenção tem uma espessura de 1 a 25 μm .

O termo “camada de pré-tratamento integrada” para os

propósitos desta invenção, os meios que o revestimento da invenção é aplicado diretamente à superfície metálica sem qualquer pré-tratamento que inibe a corrosão, tal como passivação, aplicação de um revestimento de corrosão ou fosfatação e em particular no tratamento com compostos de Cr(VI), sendo realizados anteriormente. A camada de pré-tratamento integrada combina a camada de passivação com o revestimento de revestimento de base orgânico e também, se apropriado, ainda revestir em uma camada. O termo “superfície metálica”, é claro, não deve ser comparada aqui com metal absolutamente exposto, mas, em vez disso, indica a superfície que inevitavelmente forma-se quando o metal é tipicamente utilizado em um ambiente atmosférico ou ainda quando o metal é limpo antes da aplicação da camada de pré-tratamento integrada. O metal real, por exemplo, pode carregar uma película de umidade ou uma pele fina de óxido ou de óxido hidratado.

A superfície de artigos metálicos de forma arbitrária qualquer pode, em princípio, ser fornecida com camadas de pré-tratamento integradas. Estes podem ser artigos compostos totalmente de metais; alternativamente, os artigos podem ser apenas revestidos com metais e podem, por si próprios, serem compostos de outros materiais: polímeros ou compósitos, por exemplo.

Com vantagem particular, entretanto, os artigos em questão podem ser artigos de forma semelhante a chapas com uma superfície metálica, isto é, artigos cuja espessura é consideravelmente menor do que sua extensão nas outras dimensões. Os exemplos incluem painéis, folhas, chapas e, em particular, espirais metálicas e também componentes de superfície metálica fabricados a partir destes – por divisão, reconfiguração e junção, por exemplo – tais como carroçarias de automóveis ou partes destas, por exemplo. A espessura ou a espessura da parede, de materiais metálicos deste tipo é, preferivelmente, menor do que 4 mm e, por exemplo, de 0,25 a 2 mm.

O método da invenção pode ser utilizado com preferência a fim de aplicar camadas de pré-tratamento integradas às superfícies de ferro,

aço, zinco, ligas de zinco, alumínio ou ligas de alumínio. A superfície em questão pode, em particular, ser aquela de ferro ou aço galvanizado. Em uma forma de realização preferida do método, a superfície em questão é aquela de uma metal de bobina, particularmente de aço eletroliticamente galvanizado ou galvanizado por imersão a quente. Uma bobina de aço, neste contexto pode ser galvanizado de um lado ou de ambos os lados.

As ligas de zinco ou as ligas de alumínio e seu uso para o revestimento de aço são conhecidas pelo trabalhador habilitado. O trabalhador habilitado seleciona a natureza e a quantidade de constituintes de liga de acordo com a aplicação final desejada. Os constituintes típicos de ligas de zinco compreendem, em particular Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu ou Cd. Os constituintes típicos de ligas de alumínio compreendem, em particular, Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu ou Ti. O termo “liga de zinco” também é pretendido incluir ligas de Al/Zn em que Al e Zn estão presentes aproximadamente em uma quantidade aproximadamente igual. Aço revestido com ligas deste tipo está comercialmente disponível. O aço, por si próprio, pode compreender os componentes de liga típicos conhecidos pelo trabalhador habilitado.

Além da camada de pré-tratamento integrada é possível, com vantagem, ainda revestir películas a serem aplicadas diretamente, sem a necessidade de que um revestimento de base orgânico adicional seja aplicado anteriormente. Será estimado, entretanto, que um revestimento de base orgânico adicional seja possível em casos especiais, embora esteja preferivelmente ausente. A natureza das películas de revestimento adicionais é guiada pelo uso pretendido para o metal.

Sistema aglutinante (A')

As preparações usadas de acordo com a invenção para a aplicação de camadas de pré-tratamento integradas podem ser preparações com base em solventes orgânicos, preparações aquosas ou predominantemente aquosas ou preparações isentas de solvente. As

preparações compreendem pelo menos um sistema de aglutinante térmica e/ou fotoquimicamente reticulável (A'), pelo menos um enchedor inorgânico finamente dividido (B') e pelo menos um copolímero (C) como preventivo da corrosão.

5 O termo “sistema aglutinante reticulável” a seguir, identifica, de uma maneira que é conhecido em princípio, aquelas frações de uma formulação que é responsável pela formulação de uma película. No curso da cura térmica e/ou fotoquímica estes formam uma rede polimérica. Estes compreendem componentes térmica e/ou fotoquimicamente reticuláveis. Os

10 componentes reticuláveis podem ser de massa molecular baixa, oligoméricos ou poliméricos. Estes tem, no geral, pelo menos dois grupos reticuláveis. Os grupos reticuláveis podem ser grupos funcionais reativos capazes de reagir com grupos de sua própria espécie (“com ele mesmo”) ou com grupos funcionais reativos complementares. Várias combinações possíveis são

15 conceptíveis aqui, de uma maneira que é conhecida em princípio. O sistema aglutinante pode compreender, por exemplo, um aglutinante polimérico que não é, por si só, reticulável, e também um ou mais reticuladores de massa molecular baixa ou oligoméricos (V). Alternativamente, o aglutinante polimérico por si só, também pode conter grupos reticuláveis que são capazes

20 de reagir com outros grupos reticuláveis no polímero e/ou em um reticulador utilizado adicionalmente. Com vantagem particular, também é possível usar oligômeros ou pré-polímeros que contêm grupos reticuláveis e são reticulados um com o outro usado-se reticuladores.

Os sistemas aglutinantes termicamente reticuláveis ou

25 termofixos reticulam-se quando o revestimento aplicado é aquecido a temperaturas acima da temperatura ambiente. Os sistemas de revestimento deste tipo também são referidos pelo trabalhador habilitado como “vernizes de cozimento”. Estes contêm grupos reticuláveis que, em temperatura ambiente não reagem ou pelo menos não em qualquer taxa substancial, mas,

em vez disso reage apenas em temperaturas relativamente altas. Os sistemas aglutinantes reticuláveis particularmente adequados para o desempenho do método da invenção são aqueles que reticulam-se apenas em temperaturas acima de 60°C, preferivelmente 80°C, mais preferivelmente 100°C e muito preferivelmente 120°C. com vantagem, é possível usar aqueles sistemas aglutinantes que reticulam-se de 100 a 250°C, preferivelmente de 120 a 220°C e mais preferivelmente de 150 a 200°C.

Os sistemas de aglutinante térmica e/ou fotoquimicamente reticuláveis (A') podem ser os sistemas aglutinantes que são típicos no campo dos materiais de revestimento de bobina. Os revestimentos aplicados usando-se os materiais de revestimento de bobina são requeridos para apresentar flexibilidade suficiente. Os sistemas aglutinantes para materiais de revestimento de bobina, portanto, contém segmentos macios. Os aglutinantes e os sistemas de aglutinantes adequados são conhecidos, em princípio, pelo trabalhador habilitado. Será estimado que as misturas de polímeros diferentes também possam ser utilizadas, contanto que a mistura não produza quaisquer efeitos indesejados. Os exemplos de aglutinantes adequados compreendem (co)polímeros de (met)acrilato, poliésteres vinílicos parcialmente hidrolisados, poliésteres, resinas de alquida, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, adutos de resina epóxi-amina, poliuréias, poliamidas, poliimidas ou poliuretanos. O trabalhador habilitado realiza uma seleção apropriada de acordo com o uso final desejado do material revestido. Para o trabalhador habilitado, está claro que nem todos os tipos de sistemas de aglutinante adaptam-se a todos os tipo de superfície metálica.

Para sistemas que curam termicamente, é possível é possível realizar a invenção, preferivelmente, os sistemas aglutinantes com base em poliésteres (A1'), resinas epóxi (A2'), poliuretanos (A3') ou acrilatos (A4').

Poliésteres (A1')

Os aglutinantes com base em poliésteres podem ser

sintetizados, de uma maneira que é conhecida em princípio, de ácidos dicarboxílicos de massa molecular baixa e diálcoois e também, se apropriado, monômeros adicionais. Além disso os monômeros compreendem, em particular, monômeros tendo uma ação de ramificação, os exemplos sendo
5 ácidos tricarboxílicos ou triálcoois. Para o revestimento de bobina é comum usar poliésteres tendo um peso molecular comparativamente baixo, preferivelmente aqueles com um M_n de 500 a 10 000 g/mol, preferivelmente de 1000 a 5000 g/mol e mais preferivelmente de 2000 a 4000 g/mol.

A dureza e a flexibilidade dos revestimentos com base em
10 poliésteres podem ser influenciadas de uma maneira que é conhecida em princípio, através da seleção de monômeros “duros” ou “macios”. Os exemplos de ácidos dicarboxílicos “duros” compreendem ácidos dicarboxílicos aromáticos e/ou seus derivados hidrogenados tais como, por exemplo, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido
15 hexaidroftálico e derivados destes, especialmente seus anidridos ou ésteres. Os exemplos de ácidos dicarboxílicos “macios” compreendem em particular ácidos 1, ω -dicarboxílicos alifáticos tendo pelo menos átomos de C, tais como ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebácico ou ácido dodecanodióico. Os exemplos de diálcoois “duros” compreendem etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol ou 1,4-ciclo-hexanodimetanol. Os exemplos de diálcoois
20 “macios” compreendem dietileno glicol, trietileno glicol, 1, ω -diálcoois alifáticos tendo pelo menos 4 átomos de C, tais como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodióis ou 1,12-dodecanodiol. Os poliésteres preferidos para a realização da presente invenção compreendem pelo menos um
25 monômero “macio”.

Os poliésteres para revestimentos estão comercialmente disponíveis. Os detalhes de poliésteres são dados, por exemplo em “*Paints and Coatings - Saturated Polyester Coatings*” em Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6^a ed., 2000, Electronic Release.

Resinas Epóxi (A2')

Os sistemas aglutinantes com base em epóxidos podem ser usados para formulações em uma base orgânica ou ainda uma aquosa. Os polímeros funcionais em epóxi podem ser preparados, de uma maneira que seja conhecida em princípio, através da reação de monômeros funcionais em epóxi, tais como éter diglicídico de bisfenol A, éter diglicídico de bisfenol F ou éter diglicídico de hexanodiol com álcoois tais como bisfenol A ou bisfenol F, por exemplo. Segmentos macios particularmente adequados são segmentos de polioxietileno e/ou polioxipropileno. Estes podem ser incorporados vantajosamente através do uso de bisfenol A etoxilado e/ou propoxilado. Os aglutinantes, preferivelmente, devem ser isentos de cloreto. Os polímeros funcionais em epóxi estão comercialmente disponíveis, sob o nome Epon[®] ou Epikote[®], por exemplo.

Os aglutinantes funcionais em epóxi ainda podem ser adicionalmente funcionalizados. Os adutos de resina epóxi-amina, por exemplo, podem ser obtidos pela reação dos ditos polímeros funcionais em epóxi com aminas, especialmente aminas secundárias, tais como dietanolamina ou N-metilbutanolamina, por exemplo.

Os detalhes de polímeros funcionais em epóxi são dados, por exemplo, em “*Epoxi Resins*” em Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6^a. ed., 2000, Electronic Release.

Poliacrilatos (A3')

Os aglutinantes com base em poliacrilato são particularmente adequados para as formulações com base em água. Os exemplos de acrilatos adequados compreendem polímeros ou copolímeros de emulsão, especialmente, dispersões de acrilato anionicamente estabilizadas, obteníveis de maneira convencional a partir do ácido acrílico e/ou derivados de ácido acrílico, os exemplos sendo ésteres acrílicos, tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de butila ou (met)acrilato 2-

etilexila e/ou monômeros vinilaromáticos, tais como estireno e também, se apropriado, monômeros reticuladores. A dureza dos aglutinantes pode ser ajustada pelo trabalhador habilitado, de uma maneira que é conhecida em princípio, através da proporção de monômeros “duros”, tais como estireno foi metacrilato de metila e monômeros “macios”, tais como acrilato de butila ou acrilato de 2-etilexila. Utilizados com preferência particular para a preparação de dispersões de acrilato são, além disso, monômeros que tem grupos funcionais que são capazes de reagir com reticuladores. Estas podem, em particular ser grupos OH. Os grupos OH podem ser incorporados nos poliacrilatos através do uso de monômeros, tais como acrilato de hidroxietila, acrilato de hidroxipropila, acrilato de hidroxibutila ou N-metilolacrilamida ou ainda de acrilatos de epóxi seguido pela hidrólise. As dispersões de poliacrilato adequadas estão comercialmente disponíveis.

Poliuretano (A4')

Os aglutinantes com base em dispersões de poliuretano são particularmente adequados para as formulações com base em água. As dispersões de poliuretano podem ser obtidas de uma maneira que é conhecida em princípio pela estabilização da dispersão pela incorporação de segmentos iônicos e/ou hidrofílicos na cadeia de PU. Como segmentos macios é possível usar, preferivelmente de 20 a 100% em mol, com base em uma quantidade de todos os dióis, de dióis de massa molecular relativamente alta, preferivelmente poliéster dióis, tendo um M_n de aproximadamente 500 a 5000 g/mol, preferivelmente 1000 a 3000 g/mol. Com vantagem particular é possível usar, para a realização da presente invenção, dispersões de poliuretano eu compreendem bis(4-isocianatociclo-hexil)metano como o componente de isocianato. As dispersões de poliuretano daquele tipo são divulgadas, por exemplo, no DE-A 199 14 896. As dispersões de poliuretano adequadas estão comercialmente disponíveis.

Os reticuladores adequados para a reticulação térmica são

conhecidos, em princípio pelo trabalhador habilitado.

Os exemplos adequados incluem reticuladores com base em epóxido em que dois ou mais grupos epóxi são unidos um ao outro por meio de um grupo de ligação. Os exemplos compreendem compostos de massa molecular baixa tendo dois grupos epóxi, tais como éter hexanodiol diglicidílico, éter diglicidílico de ácido ftálico ou compostos cicloalifáticos, tais como 3',4'-epoxiciclo-hexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclo-hexilmetila.

Adicionalmente adequados como reticuladores são os derivados de melamina com reatividade alta, tais como, por exemplo, hexametilolmelamina ou produtos eterificados correspondentes, tais como hexametoximetilmelamina, hexabutoximetilmelamina ou ainda resinas de amino opcionalmente modificadas. Os reticuladores deste tipo estão comercialmente disponíveis, como Luwipal[®] (BASF AG), por exemplo.

Preferência particular é dada ao uso de poliisocianatos bloqueados como reticuladores para realizar a invenção. no bloqueio, o grupo de isocianato é reagido reversivelmente com um agente de bloqueio. No aquecimento a temperaturas mais altas, o agente de bloqueio é eliminado novamente. Os exemplos agentes de bloqueio adequados são divulgados no DE-A 199 14 896, coluna 12 linha 13 até a Coluna 13 linha 2. Preferência particular é dada ao uso de poliisocianatos bloqueados com ϵ -caprolactama.

Reticulação do sistema aglutinante

A fim de acelerar a reticulação, é possível, de uma maneira que é conhecida, em princípio, para a adição dos catalisadores adequados para as preparações.

O trabalhador habilitado realiza uma seleção apropriada dentre os reticuladores de acordo com o aglutinante utilizado e a resposta desejada. Será estimado que as misturas de reticuladores diferentes também possam ser usadas, sujeito à condição que isto não afeta adversamente as propriedades do revestimento. A quantidade de reticulador pode ser, vantajosamente, de 10% a

35% em peso com relação à quantidade total do aglutinante.

Os polímeros funcionais em epóxi podem ser reticulados usando-se, por exemplo, reticuladores com base em poliaminas, tais como dietilenotriamina, por exemplo, adutos de amina ou poliamino amidas.

- 5 Vantagem é possuída, por exemplo, pelos reticuladores com base em anidridos carboxílicos ou pelos reticuladores já mencionados que são fundamentados em melamina. Preferência particular é dada aos poliisocianatos bloqueados já mencionados.

- 10 Para a reticulação térmica das dispersões de acrilato, por exemplo, é possível utilizar os reticuladores já mencionados com base em melamina ou isocianatos bloqueados. Os reticuladores funcionais em epóxi também são adequados, além disso.

- 15 Para a reticulação térmica de dispersões de poliuretano ou poliésteres é possível realizar o uso, por exemplo, dos reticuladores já mencionados com base em melamina, isocianatos bloqueados ou reticuladores funcionais em epóxi.

- 20 No caso de preparações fotoquimicamente reticuláveis, os sistemas aglutinantes (A') compreendem grupos fotoquimicamente reticuláveis. O termo “reticulação fotoquímica” é pretendido para compreender a reticulação com todos os tipos de radiação de energia alta, tais como UV, VIS, NIR ou radiação eletrônica (raios de elétron), por exemplo. Os grupos em questão podem, em princípio, ser de todos os tipos de grupos fotoquimicamente reticuláveis, aqui, preferência sendo dada, entretanto, a grupos etilenicamente insaturados.

- 25 Os sistemas aglutinantes fotoquimicamente reticuláveis, no geral, compreendem compostos oligoméricos ou poliméricos contendo grupos fotoquimicamente reticuláveis e também, se apropriado, além disso, diluentes reativos, no geral monômeros. Os diluentes reativos tem uma viscosidade menor do que a dos reticuladores oligoméricos ou poliméricos e portanto,

adotam a parte de um diluente em um sistema curável por radiação. Para a reticulação fotoquímica, tais sistemas de aglutinante ainda compreendem, no geral um ou mais fotorrevestimentos de base.

Os exemplos de sistemas aglutinantes fotoquimicamente reticuláveis compreende, por exemplo, (met)acrilatos polifuncionais, (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de epóxi, (met)acrilatos de carbonato, (met)acrilatos de poliéter, em combinação, se apropriado, com diluentes reativos tais como (met)acrilato de metila, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol ou triacrilato de trimetilolpropano. Detalhes mais precisos em aglutinantes curáveis por radiação adequados são dados no WO 2005/080484 página 3 linha 10 até a página 16 linha 35. Os fotorrevestimentos de base adequados são observados no relatório descritivo na página 18 linha 8 até a página 19 linha 10.

Para o desempenho da presente invenção será estimado que também é possível usar sistemas de aglutinantes que podem ser curados por uma combinação de meios térmicos e fotoquímicos (estes sistemas também sendo conhecidos como sistemas de cura duplos).

A preparação usada de acordo com a invenção para aplicar camadas de pré-tratamento integradas compreende de 20% a 70% em peso do sistema aglutinante (A), preferivelmente (A'). As figuras de quantidade são fundamentadas na soma de todos os componentes da preparação barram o solvente ou a mistura de solvente. A quantidade é, preferivelmente, de 30% a 60% em peso e mais preferivelmente de 40% a 50% em peso.

Enchedores e/ou pigmentos (B')

A preparação usada para o método da invenção de aplicar camadas de pré-tratamento integradas ainda compreende pelo menos um enchedor inorgânico finamente dividido e/ou pigmento (B'). O enchedor também pode compreender um revestimento orgânico adicional, para hidrofobidizar ou hidrofilar, por exemplo. o enchedor tem um tamanho de

partícula médio menor do que 10 μm . O tamanho de partícula médio é, preferivelmente, de 10 nm a 9 μm e mais preferivelmente de 100 nm a 5 μm . No caso de partículas redondas ou aproximadamente redondas esta figura refere-se ao diâmetro; no caso de partículas de forma irregular, tal como partículas da forma de agulha, por exemplo, esta refere-se ao eixo mais longo. Por tamanho de partícula é entendido o tamanho de partícula primário. O trabalhador habilitado está ciente do curso que os sólidos finamente divididos freqüentemente sofrem a aglomeração em partículas maiores, que, para o uso, devem ser dispersadas intensivamente na formulação. O tamanho de partícula é escolhido pelo trabalhador de acordo com as propriedades desejadas da camada. Isto também é guiado, por exemplo, pela espessura da camada desejada. Como uma regra geral, o trabalhador habilitado escolherá partículas menores para uma espessura de camada menor.

Os enchedores adequados incluem, por um lado, pigmentos e enchedores eletricamente condutivos. Os aditivos deste tipo servem para melhorar a soldabilidade e para melhorar o revestimento subsequente com materiais de revestimento por eletrodeposição. Exemplos de enchedores e pigmentos condutores eletricamente adequados compreendem fosfetos, carbeto de vanádio, nitreto de titânio, sulfeto de molibdênio, grafita, negro de fumo ou sulfato de bário lubrificado. Preferência é dada ao uso de fosfetos metálicos de Zn, Al, Si, Mn, Cr, Fe ou Ni, especialmente fosfetos de ferro. Os exemplos de fosfetos metálicos preferidos compreendem CrP, MnP, Fe₃P, Fe₂P, Ni₂P, NiP₂ ou NiP₃.

Também é possível usar pigmentos ou enchedores não condutores, tais como sílicas amorfas finamente divididas, aluminas ou óxidos de titânio, por exemplo, que também foram lubrificados com outros elementos. Como um exemplo, é possível usar sílica amorfa modificada por íons de cálcio.

Outros exemplos de pigmentos compreendem pigmentos anti-

corrosão, tais como fosfato de zinco, metaborato de zinco ou metaborato de bário monoidratado.

Será estimado que as misturas de pigmentos e/ou enchedores diferentes também possam ser usados. O pigmentos são utilizados em uma
5 quantidade de 20% a 70% em peso. A quantidade precisa é determinada pelo trabalhador habilitado de acordo com as propriedades desejadas da camada. Quando usa-se pigmentos de condutividade as quantidades utilizadas são maiores do que quando usa-se enchedores não condutores. As quantidades preferidas no caso de pigmentos e enchedores condutores são de 40% a 70%
10 em peso; as quantidades preferidas no caso de pigmentos não condutores são de 20% a 50% em peso.

Copolímero (C)

Para produzir as camadas de pré-tratamento integradas é possível usar um copolímero (C) simples ou ainda dois ou mais copolímeros
15 (C) diferentes. Dentre aqueles copolímeros (C) que são possíveis, em princípio, o trabalhador habilitado realizará uma seleção específica de acordo com as propriedades desejadas da camada de pré-tratamento integrada. Para o trabalhador habilitado, está óbvio está obvio que nem todos os tipos de copolímeros (C) são igualmente adequados para todos os tipos de sistemas de
20 aglutinante, solvente ou superfícies metálicas. Preferência para a aplicação de camadas de pré-tratamento integradas é dada em particular a copolímeros (C) contendo grupos de ácido fosfórico e/ou fosfônico.

Os copolímeros (C) usados de acordo com a invenção são tipicamente utilizados em uma quantidade de 0,25% a 40% em peso,
25 preferivelmente de 0,5% a 30% em peso, mais preferivelmente de 0,7% a 20% em peso e muito preferivelmente de 1,0% a 10% em peso, com base na quantidade de todos os componentes da formulação impede o solvente.

Solvente (D')

Como o componente (D'), a preparação, no geral, compreende

um solvente adequado, em que os componentes estão em solução e/ou dispersão, a fim de permitir a aplicação uniforme da preparação à superfície. Os solventes são, no geral, removidos antes do revestimento ser curado. Também é possível, em princípio, entretanto, formular uma preparação isenta
5 de solvente ou substancialmente isenta de solvente. No caso das preparações em questão, existem, por exemplo, materiais de revestimento em pó ou preparações fotoquimicamente curáveis.

Os solventes adequados são aqueles capazes de dissolver, dispersar, colocar em suspensão ou emulsificar os compostos da invenção.
10 Estes podem ser solventes orgânicos ou água. Como será estimado, misturas de solventes orgânicos diferentes ou misturas de solventes orgânicos com água também podem ser usadas. Entre os solventes que são possíveis, em princípio, o trabalhador realizará uma seleção apropriada de acordo com o uso final desejado e com a natureza do composto da invenção usado.

15 Os exemplos de solventes orgânicos compreendem hidrocarbonetos, tais como tolueno, xileno ou misturas são obtidas no refino do óleo bruto, tal como, por exemplo, frações de hidrocarboneto de faixa de ebulição definida, éteres, tais como THF ou poliéteres, tais como polietileno glicol, éter álcoois, tais como butil glicol, acetatos de éter glicólico, tais como
20 acetato de butil glicol, cetonas, tais como acetona e álcoois, tais como metanol, etanol ou propanol.

Além disso, também é possível usar preparações que compreendem água ou uma mistura de solvente predominantemente aquosa. Por isto são entendidas aquelas misturas que compreendem pelo menos 50%
25 em peso, preferivelmente pelo menos 65% em peso e mais preferivelmente pelo menos 80% em peso de água. Outros componentes são solventes miscíveis em água. Os exemplos compreendem monoálcoois, tais como metanol, etanol ou propanol, álcoois superiores, tais como etileno glicol ou poliéter polióis e éter álcoois, tais como butil glicol ou metoxipropanol.

A quantidade dos solventes é selecionada pelo trabalhador habilitado de acordo com as propriedades desejadas da preparação e com o método de aplicação desejado. Como uma regra geral, a razão em peso dos compostos da camada para o solvente é de 10:1 a 1:10, preferivelmente cerca de 2:1, sem qualquer intenção que a invenção deva estar restrita a este. É claro, também é possível primeiro preparar um concentrado e diluí-lo à concentração desejada apenas quando no local.

A preparação é preparada misturando-se intensivamente os componente da preparação com – quando usados – os solventes. As montagens de mistura ou de dispersão adequadas são conhecidas pelo trabalhador habilitado. Os copolímeros são usados, preferivelmente, na forma das soluções ou das emulsões obtidas na abertura hidrofílica dos grupos de anidrido e/ou derivatização e também, se apropriado, troca de solvente. Os solventes nestes estágios de síntese devem ser selecionados a fim de serem pelo menos compatíveis com o sistema aglutinante que deve ser usado; com vantagem particular o solvente usado é o mesmo.

Auxiliares e/ou aditivos (E')

Além dos componentes (A'), (B'), (C) e também, opcionalmente, (D'), a preparação ainda pode compreender um ou mais auxiliares e/ou aditivos (E'). o propósito de tais auxiliares e/ou aditivos é para a regulagem exata das propriedades da camada. Sua quantidade, no geral, não excede 20% em peso com relação à soma de todos os componentes que impede os solventes e preferivelmente não excede 10%.

Os exemplos de aditivos adequados são cor e/ou pigmentos de efeito, auxiliares reológicos, absorvedores de UV, estabilizadores de luz, descontaminantes de radical livre, revestimentos de base de adição-polimerização de radical livre, catalisadores de reticulação térmica, fotorrevestimentos de base e foto-co-revestimentos de base, aditivos de deslizamento, inibidores de polimerização, desespumadores, emulsificantes,

desvolatilizadores, agentes umectantes, dispersantes, promotores de adesão, agentes de controle de fluxo, auxiliares de formação de película, aditivos de controle de reologia (espessantes), retardantes de chama, secativos, agentes anti-descascamento, outros inibidores de corrosão, ceras e agentes de opacificantes, como são conhecidos a partir do livro texto "Lackadditive" [Additives for coatings] by Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, ou do pedido de patente alemão DE 199 14 896 A1, coluna 13 linha 56 até a coluna 15 linha 54.

Aplicação de camadas de pré-tratamento integradas

10 Para implementar o método preferido de aplicação de camadas de pré-tratamento integradas, a preparação é aplicada à superfície metálica.

 Como uma opção, a superfície metálica pode ser limpa antes do tratamento. Quando o tratamento da invenção acontece imediatamente após um tratamento de superfície metálica, tal como uma galvanização eletrolítica ou uma galvanização de imersão a quente de espirais de aço, então, as espirais podem ser geralmente contatadas com a solução de tratamento da invenção, sem limpeza anterior. Entretanto, quando as espirais metálicas para o tratamento foram armazenadas e/ou transportadas antes de um revestimento de acordo com a invenção, no geral, estes carregam ou são
15 sujos com óleos de controle de corrosão, de modo que necessita de limpeza antes de um revestimento de acordo com a invenção. A limpeza pode acontecer pelos métodos conhecidos pelo trabalhador habilitado, usando-se
20 agentes de limpeza de costume.

 A preparação pode ser aplicada por, por exemplo, pulverização, imersão, derramamento ou aplicação por rolos. Após a operação por imersão, a peça pode ser deixada secar por gotejamento, a fim de remover o excesso de preparação; no caso de chapas metálicas, folhas ou semelhante, também é possível remover a preparação em excesso comprimindo-se ou enxugando-se. A aplicação com preparação acontece no geral, em
25

temperatura ambiente, embora não seja permitido descartar a possibilidade em princípio de temperaturas mais altas.

O método da invenção é, preferivelmente, usado para revestir espirais metálicas. Nesta operação de revestimento de bobina, o revestimento
5 pode ser realizado de um lado ou de ambos os lados. Também é possível revestir as faces superiores e inferiores usando-se formulações diferentes.

Com preferência muito particular, o revestimento de bobina acontece por meio de um método contínuo. As linhas de revestimento de bobina contínuas são conhecidas em princípio. Estes, no geral, compreendem
10 pelo menos uma estação de revestimento, uma estação de secagem ou cozimento e/ou estação UV e, se apropriado, estações adicionais para o pré-tratamento ou pós-tratamento, tal como estações de enxágüe ou pós-enxágüe, por exemplo. Os exemplos de linhas de revestimento de bobina são observadas em Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme
15 Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 55, "Coil coating" ou no pedido de patente alemão DE 196 32 426 A1. Será estimado que as linhas com uma construção diferente também podem ser utilizadas.

A velocidade da bobina metálica é selecionada pelo trabalhador habilitado de acordo com as propriedades de aplicação e cura da
20 preparação utilizada. As velocidades que foram observadas apropriadas são, no geral, de 10 a 200 m/minuto, preferivelmente de 12 a 120 m/minuto, mais preferivelmente de 14 a 100 m/minuto, muito preferivelmente de 16 a 80 e em particular de 20 a 70 m/minuto.

Para a aplicação à bobina metálica a preparação reticulável
25 utilizada de acordo com a invenção pode ser aplicada por pulverização, derramamento, preferivelmente, pela aplicação por rolos. No caso do revestimento por rolo, os rolos de recuperação por rotação afunda em um reservatório da preparação usada na invenção e desta maneira pega a preparação a ser aplicada. Este material é transferido do rolo de recuperação

para o rolo de aplicação em rotação diretamente ou por intermédio de pelo menos um rolo de transferência. O material de revestimento é retirado de seu rolo de aplicação e, desta maneira, transferido à bobina, assim como este funciona na mesma direção ou oposta. De acordo com a invenção, a retirada
5 na direção oposta ou método de revestimento de rolo reverso, é de vantagem, e é, portanto utilizado com preferência. A velocidade circunferencial do rolo de aplicação é, preferivelmente, 110% a 125% da velocidade da bobina e a velocidade periférica do rolo de recuperação é de 20% a 40% da velocidade da bobina. A preparação da invenção utilizada pode ser alternativamente
10 bombeada em uma fenda entre dois rolos, este sendo referido por aqueles na técnica como alimentação aos poucos.

Seguindo a aplicação da preparação da invenção utilizada, qualquer solvente presente na camada é removido e a camada é reticulada. Isto pode acontecer em duas etapas separadas ou ainda de maneira simultânea.
15 Para remover o solvente, a camada é, preferivelmente, aquecida por meio de um mecanismo apropriado. A secagem também pode acontecer pelo contato com uma corrente de gás. Os dois métodos podem ser combinados.

O método de cura é guiado pela natureza do sistema aglutinante utilizado. Isto pode acontecer térmica e/ou fotoquimicamente.

20 No caso da reticulação térmica, o revestimento aplicado é aquecido. Isto pode ser realizado, preferivelmente, por transferência de calor por convecção, irradiação com infravermelho próximo ou distante, e/ou, no caso de espirais com base em ferro, por indução elétrica.

A temperatura requerida para a cura é guiada, em particular,
25 pelo sistema aglutinante reticulável utilizado. Os sistemas aglutinantes altamente reativos podem ser curados em temperaturas menores do que os sistemas de aglutinante menos reativos. Como uma regra geral, a reticulação é realizada em temperaturas de pelo menos 60°C, preferivelmente pelo menos 80°C, mais preferivelmente pelo menos 100°C e muito preferivelmente pelo

menos 120°C. Em particular, a reticulação pode ser realizada de 100 a 250°C, preferivelmente de 120 a 220°C e mais preferivelmente de 150 a 200°C. A temperatura referida, em cada caso é a temperatura do metal de pico (PMT), que pode ser medida pelos métodos familiares ao trabalhador habilitado (por exemplo, medição por infravermelho sem contato ou determinação de temperatura com faixas de teste aderidas).

O tempo de aquecimento, isto é, a duração da cura térmica, varia dependendo do material de revestimento utilizado de acordo com a invenção. O tempo é, preferivelmente, de 10 segundos a 2 minutos. Quando a transferência de calor por convecção é essencialmente utilizada, ocorre a necessidade quanto a fornos de ar forçado com um comprimento de 30 a 50 m, em particular de 35 a 45 m, nas velocidades de bobina preferidas. A temperatura de ar forçado é, é claro, maior do que a temperatura do revestimento e pode elevar-se até 350°C.

A cura fotoquímica ocorre por meio da radiação actínica. Por radiação actínica, é entendido, aqui e abaixo, radiação eletromagnética, tal como infravermelho próximo, luz visível, radiação UV ou raios x ou radiação particulada, tais como feixes de elétron. Para a cura fotoquímica, é preferido utilizar radiação UV/VIS. A irradiação também pode ser realizada, se apropriado, na ausência de oxigênio, tal como sob uma atmosfera de gás inerte. A cura fotoquímica pode acontecer sob condições de temperatura padrão, isto é, sem o revestimento ser aquecido ou, alternativamente, a reticulação fotoquímica pode acontecer em temperaturas elevadas de, por exemplo, 40 a 150°C, preferivelmente 40 a 130°C e em particular de 40 a 100°C.

Como um resultado do método da invenção é possível obter uma camada de pré-tratamento integrada em uma superfície metálica, particularmente, a superfície de ferro, aço, zinco, ligas de zinco, alumínio ou ligas de alumínio. A estrutura e a composição precisas da camada de pré-

tratamento não é conhecida por nós. Além do sistema de aglutinante reticulado (A) este compreende os enchedores, os copolímeros (C), e, opcionalmente, componentes adicionais. Além disso, também podem haver componentes presentes que foram extraídos da superfície metálica e depositados novamente, tais como óxidos amorfos típicos de alumínio ou de zinco também, se apropriado, de metais adicionais.

A espessura da camada de pré-tratamento integrada é de 1 a 25 μm e é ajustada pelo trabalhador habilitado de acordo com as propriedades desejadas e o uso final da camada. No geral, a espessura de 3 a 15 μm foi observada apropriada para camadas de pré-tratamento integradas. Uma espessura de 4 a 10 μm é preferida, enquanto de 5 a 8 μm é particularmente preferida. A espessura depende da quantidade de composição aplicada em cada caso.

No caso de aplicações no segmento automotivo, a aplicação da camada de pré-tratamento integrada da invenção pode, sob certas circunstâncias, não ser de fato seguida pelo revestimento catódico por imersão. Se a camada de pré-tratamento integrada também for pretendida substituir o eletro-revestimento catódico, algumas vezes camadas mais espessas de pré-tratamento integradas são recomendáveis, com uma espessura de, por exemplo, 10 a 25 μm , preferivelmente de 12 a 25 μm .

Além da superfície metálica fornecida com uma camada de pré-tratamento integrada, também ser possível que películas de revestimento adequadas sejam aplicadas. A natureza e o número das películas de revestimento requeridas determinadas pelo trabalhador habilitado na técnica de acordo com o uso desejado do material revestido ou parte metálica formada. As camadas de pré-tratamento integradas da invenção auxiliam bem, por si só o sobre-revestimento e garantem boa adesão com as películas de revestimento subseqüentes. As películas de revestimento adicionais podem incluir, por exemplo, películas de revestimento de cor, revestimento claro ou

materiais de revestimento funcionais. Um exemplo de um material de revestimento funcional é um material de revestimento macio tendo um teor de enchedor relativamente alto. Este material de revestimento pode ser aplicado vantajosamente antes do revestimento de cor e/ou material de revestimento superior, a fim de proteger o metal e a camada de pré-tratamento integrada contra o dano mecânico causado, por lascas de pedra ou arranhões, por exemplo.

A aplicação de películas de revestimento adicionais pode ser implementado na linha de revestimento de bobina. Naquele caso, duas ou mais estações de aplicação e também, opcionalmente, estações de cura são colocadas em série. Alternativamente, após o revestimento de controle de corrosão ser aplicado e curado, a bobina revestida pode ser enrolada novamente e revestimentos adicionais podem ser aplicados apenas em um ponto posterior no tempo, em outras linhas. O processamento adicional das espirais metálicas revestidas pode acontecer no local ou estes podem ser transportados a um local diferente para o processamento adicional. Para este propósito, pode ser fornecido com, por exemplo, chapas protetoras removíveis.

As espirais que foram fornecidas com uma camada de pré-tratamento integrada pode, alternativamente, ser primeiro processada – por meio de corte, formação e união, por exemplo – para a formação de partes metálicas formadas. A união também pode ser realizada por meios de soldagem. Após o que o artigo conformado obtido pode ser fornecido como descrito acima com películas de revestimento adicionais.

A invenção, em conseqüência também fornece artigos formados tendo uma superfície metálica revestida com uma camada de pré-tratamento tendo uma espessura de 1 a 25 μm e artigos formados adicionalmente possuindo películas de revestimento adicionais. O termo “artigo conformado” é pretendido aqui, compreender painéis, folhas ou

espirais metálicos revestidos, e também os componentes metálicos obtidos a partir destes.

Tais componentes são, em particular aqueles que podem ser usados para painéis, cobertura ou revestimento. Os exemplos compreendem

5 carroçarias de automóveis ou partes destas, corpos de caminhão, estruturas para duas rodas, tais como motocicletas ou ciclos de pedal ou partes de tais veículos, tais como carenagens ou painéis, coberturas para manter aplicações, tais como máquinas de lavar, lavadoras de pratos, secadoras de lavanderia, fornos a gás e elétricos, fornos de microonda, congeladores ou refrigeradores,

10 painéis para instrumentos técnicos ou instalações, tais como, por exemplo, máquinas cabines de chaveamento, alojamentos de computador ou semelhantes, elementos estruturais no segmento arquitetônico, tais como partes de paredes, elementos de revestimento, elementos de forro, perfis de janela, perfis ou partições de portas, móveis feitos de materiais metálicos, tais

15 como armários metálicos, prateleiras metálicas, partes de móveis ou ainda ajustes. Adicionalmente, os componentes pode ser artigos ocos para o armazenamento de líquidos ou outras substâncias, tais como, por exemplo, latões, latas ou tanques.

Controle da corrosão atmosférica

20 Em uma segunda forma de realização preferida da invenção, o método de aplicar revestimentos de controle de corrosão é um método de controlar a corrosão atmosférica.

As superfícies metálicas capazes de serem protegidas por meio do método de controlar a corrosão atmosférica pode ser, em princípio

25 quaisquer superfícies desejadas. Com preferência, entretanto, estas são as superfícies de estruturas metálicas ou construções metálicas e/ou seus componentes requeridos. As construções e as estruturas metálicas são tipicamente conectadas a partir de aço de grau de construção, tais como vigas mestras de aço, tubos de aço ou painéis de aço, por rebites, solda ou

parafusos, para a formação de construções correspondentes. As superfícies no curso de seu uso podem estar em contato com o ar atmosférico, embora as superfícies envolvidas também possam ser aquelas que no curso de uso estão em contato com água, sujeira ou outros meios corrosivos. Os exemplos
5 compreendem pontes, postes de energia, tanques, contêineres, plantas químicas, prédios, telhados, tubos, acoplamentos, flanges, navios, guindastes, postes ou anteparos.

As superfícies em questão são, em particular, aquelas de ferro, aço, zinco, ligas de zinco, alumínio e ligas de alumínio. Aço pode
10 compreender os componentes de liga típicos conhecidos pelos trabalhadores habilitados. Os exemplos já foram dados acima.

Os exemplos de constituintes de liga adequados para ligas de Zn ou ligas de alumínio já foram dados acima. Os revestimentos de Zn ou os revestimentos de alumínio podem ser aplicados ao aço por meio, por
15 exemplo, de métodos de imersão a quente, tais como galvanização por imersão a quente ou por Sherardizing. Quando o componente é fixado ou sua geometria não permite, revestimentos correspondentes também podem ser aplicados por meio de pulverização térmica (galvanização por pulverização, aluminização por pulverização).

20 No controle da corrosão atmosférica, revestimentos de controle de corrosão são tipicamente aplicados no local por escovação ou pulverização. Revestimentos de controle de corrosão deste tipo são, no geral, secados e curados sob condições atmosféricas, em outras palavras, por exemplo, em temperatura ambiente e na presença de ar ou oxigênio
25 atmosférico e umidade atmosférica usual. Dependendo do grau de controle requerido, o controle de corrosão nas superfícies por meio de revestimentos de controle de corrosão também é denominado controle de corrosão leve, médio ou pesado.

Com preferência particular, o método de controlar a corrosão

atmosférica pode ser usado para superfícies metálicas que estão sujeitas à exposição à corrosão de categorias C2 (de acordo com DIN EN ISO 12944) ou mais alto, preferivelmente categorias C3 ou mais alto e mais preferivelmente categorias C4 ou mais alto.

5 As categorias de corrosividade de acordo com DIN EN ISO 12944 são definidas pela perda de massa por área de unidade ou redução de espessura de aço puro ou para zinco cujas superfícies foram submetidas por 12 meses a uma exposição corrosiva definida.

C2 (corrosividade baixa):	aço puro:	perda de massa > 10–200 g/m ² diminuição de espessura > 1,3–25 µm
	zinco	perda de massa > 0,7–5 g/m ² diminuição da espessura > 0,1–0,7 µm
C3 (corrosividade média)	aço puro:	perda de massa > 200–400 g/m ² diminuição de espessura > 25 – 50 µm
	zinco	perda de massa > 5–15 g/m ² diminuição de espessura > 0,7–2,1 µm
C4 (corrosividade alta):		perda de massa > 400–650 g/m ² diminuição de espessura > 50–80 µm
	zinco	perda de massa > 15–30 g/m ² diminuição de espessura > 2,1–4,2 µm
C5-I/M (muito alto):	aço puro:	perda de massa > 650–1500 g/m ² diminuição de espessura > 80–200 µm
	zinco:	perda de massa > 30–60 g/m ² diminuição de espessura > 4,2–8,4 µm

10 O presente método é, preferivelmente, um método isento de cromo(VI), mais preferivelmente um método isento de cromo. O termo “isento de cromo(VI)” ou “isento de cromo” no contexto desta invenção significa que a preparação utilizada não compreende, por si só quaisquer compostos de cromo(VI) ou, respectivamente, quaisquer compostos de cromo em toso e que, além disso, nenhum pré-tratamento inibidor da corrosão da

15 superfície metálica com compostos de cromo (VI) ou compostos de cromo, respectivamente, é realizado. Será estimado que este não descarte a possibilidade de traços de cromo sendo localizados – não intencionalmente por si – no revestimento. Estes podem, por exemplo, ser traços de cromo lixiviados do aço durante o revestimento de um aço contendo cromo.

O método da invenção de controlar a corrosão atmosférica é realizado de acordo com a invenção usando-se uma preparação que compreende pelo menos um sistema aglutinante (A'') curável sob condições atmosféricas, pelo menos um componente (B'') selecionado do grupo de enchedores finamente divididos, pigmentos ou corantes, pelo menos um copolímero (C) e pelo menos um solvente (D'').

Sistema aglutinante (A'')

Os sistemas aglutinantes (A'') curáveis sob condições atmosféricas podem ser os sistemas aglutinantes típicos no campo de revestimentos de controle de corrosão e outros revestimento. Os aglutinantes ou sistemas aglutinantes deste tipo são conhecidos em princípio, pelo trabalhador habilitado. Será estimado que as misturas de sistemas aglutinantes diferentes também possam ser utilizados, contanto que a mistura não dê origem a quaisquer efeitos indesejados.

O termo “sistema aglutinante” refere-se, abaixo, de uma maneira que é conhecida em princípio, daqueles componentes da formulação que são responsáveis pela formação de uma película.

O termo “curável sob condições atmosféricas” significa que os sistemas aglutinantes têm a capacidade, seguindo a aplicação à superfície sob condições ambientais típicas, isto é, aproximadamente em temperatura ambiente na presença de ar e também umidade atmosférica típica, uma cura sem o uso de mecanismos ou equipamentos adicionais. As temperaturas de cura típicas, dependendo do ambiente, são maiores do que 0 a 40°C, preferivelmente de 5 a 35°C e, por exemplo, 15 a 25°C. Está claro para o trabalhador habilitado que o tempo para completar a cura de um e do mesmo sistema aglutinante pode diferir com as condições ambiente realmente prevalescente.

A cura pode prosseguir por uma variedade de mecanismos, dependendo da natureza do sistema de aglutinante utilizado. Por meio de

exemplo, a cura envolvida pode ser a cura puramente física, produzida pela evaporação do solvente usado. Esta também pode ser uma cura oxidativa através da reação do sistema aglutinante com o oxigênio no ar. Finalmente, esta também pode ser uma reticulação química (reticulação reativa). Os sistemas aglutinantes reativos compreendem componentes reticuláveis. Os componentes reticuláveis podem ser de massa molecular baixa, oligoméricos ou poliméricos. Os sistemas em questão podem ser preferivelmente de sistemas de um componente (1 K) ou ainda de dois componentes (2 K). Os sistemas de reticulação reativa também compreendem os sistemas aglutinantes de cura por umidade, onde a umidade atmosférica funciona como um componente de cura. Será estimado que um sistema aglutinante também cure através da combinação de métodos de cura diferentes. No caso de sistemas 2 K, o componente aglutinante e o componente de cura são misturados, de uma maneira que é conhecida, em princípio, antes da formulação ser usada.

A invenção pode ser realizada usando-se sistemas aquosamente solúveis ou organicamente solúveis. Preferência é dada aos sistemas de aglutinante em uma base aquosa.

Os sistemas aglutinantes para revestimentos de controle de corrosão, especialmente sistemas de controle de corrosão em uma base aquosa, são conhecidos, em princípio pelo trabalhador habilitado. Estes podem ser, por exemplo, resinas epóxi, poliacrilatos, polímeros de estireno-acrilato, poliésteres, resinas de alquida, poliuretanos de polímeros de estireno-butadieno.

A quantidade de aglutinantes (A) na formulação é de 15 a 70% em peso, com base em uma quantidade de todos os componentes da formulação, incluindo o solvente. Isto é ajustado pelo trabalhador habilitado de acordo com as propriedades desejadas do revestimento. A quantidade é, preferivelmente, de 20% a 60% em peso e mais preferivelmente de 25% a

50% em peso.

Os sistemas aglutinantes preferidos para realizar as invenções são descritos abaixo.

Poliacrilatos ou copolímeros de estireno-acrilato (A1")

5 Em uma forma de realização preferida da invenção, o sistema aglutinante é uma dispersão aquosa ou predominantemente aquosa de poliacrilatos ou de copolímero de estireno-acrilato (A1").

 As dispersões aquosas de poliacrilatos ou de copolímeros de estireno-acrilato (A1") para a preparação de revestimentos de controle de
10 corrosão são conhecidos, em princípio pelo trabalhador habilitado. As dispersões aquosas dos poliacrilatos (A1) podem ser dispersões primárias ou dispersões secundárias. Os poliacrilatos adequados compreendem os monômeros principais, pelo menos um (met)acrilato de alquila, tal como, por exemplo, (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de butila
15 ou (met)acrilato de 2-etilexila. Estes ainda podem ter, preferivelmente, monômeros vinilaromáticos principais, especialmente estireno. A quantidade dos monômeros principais juntos é, no geral, de pelo menos 60% em peso, preferivelmente de pelo menos 80% em peso. Os copolímeros de estireno-acrilato compreendem além dos (met)acrilatos de alquila estabelecidos como
20 o monômero principal, no geral, pelo menos 30% em peso, preferivelmente pelo menos 40% em peso e mais preferivelmente cerca de 50% em peso de estireno. Os poliacrilatos ou copolímeros de estireno-acrilato (A1") também podem, adicionalmente, ter comonômeros adicionais, particularmente aqueles contendo grupos funcionais, tais como grupos hidroxila, carboxila ou
25 carboxamida. Os exemplos compreendem ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maleico, ácido fumárico, (met)acrilamida ou (met)acrilatos de hidroxialquila. Os comonômeros adicionais são, preferivelmente comonômeros ácidos. Além disso, também é possível, opcionalmente, que a reticulação de monômeros também esteja presente em pequenas quantidade,

tipicamente menores do que 4% em peso, preferivelmente menores do que 2% em peso. Os exemplos compreendem (met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol ou acrilato de alila.

Os poliacrilatos (A1") podem ser preparados de uma maneira que é conhecida, em princípio, por meio de polimerização de emulsão. Os detalhes adicionais de tais polímeros e de sua preparação são divulgados, por exemplo, em EP-A 157 133, WO 99/46337 ou em "*Paints and Coatings, 2.5. Acrylic Coatings*" em Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6^a Edição 2000, Electronic Release. O trabalhador habilitado realiza uma seleção apropriada dos poliacrilatos (A1) possíveis em princípio, de acordo com as propriedades desejadas do revestimento.

Especialmente adequados para realizar a invenção são os copolímeros de estireno-acrilato que compreendem como monômeros principais pelo menos um acrilato elastomérico, tal como, por exemplo, n-(met)acrilato de butila, (met)acrilato de n-hexila, acrilato de n-octila ou (met)acrilato 2-etilexila em uma mistura com estireno e também, como o monômero secundário, pelo menos um monômero ácido, tal como ácido metacrílico, por exemplo. Para o uso como aglutinantes para a formulação é possível que alguns ou todos os grupos ácidos sejam neutralizados com bases adequadas, tais como, por exemplo, amônia.

Os poliacrilatos utilizados devem, no geral, ter uma temperatura de transição vítrea, T_g , na faixa de 0 a 60°C, preferivelmente na faixa de 5 to 40°C (medida pelo método DSC de acordo com DIN EN ISO 11357). A temperatura de transição vítrea pode ser escolhida pelo trabalhador habilitado, de uma tal maneira que é conhecido, em princípio, através da seleção e da proporção de monômeros duros e monômeros macios.

Com preferência para realizar a invenção, é possível, adicionalmente usar poliacrilatos (A1) tendo um tamanho de partícula médio de 50 nm a 400 nm, mais preferivelmente de 80 nm a 250 nm (medido com o

Malvern® Autosizer 2 C).

As dispersões de acrilato adequadas e as dispersões de estireno-acrilato para a preparação de revestimentos de controle de corrosão estão comercialmente disponíveis, como por exemplo Acronal® S 760 ou
5 Acronal® LR 8977 (BASF Aktiengesellschaft) ou Acronal® Optive 410 (BASF Corporation).

Polímeros de estireno-alcadieno (A2")

Em uma segunda forma de realização preferida da invenção, o sistema aglutinante é uma dispersão aquosa ou predominantemente aquosa de
10 polímeros de estireno-alcadieno (A2").

As dispersões aquosas de polímeros de estireno-alcadieno (A2") para a preparação de revestimentos de controle de corrosão são conhecidos, em princípio pelo trabalhador habilitado e descrito por exemplo, no EP-A 47380. Estas podem ser, preferivelmente, dispersões primárias ou
15 ainda dispersões secundárias.

Os polímeros adequados (A2") compreendem como monômeros de estireno principais e também pelo menos um dieno alifático conjugado (alcadieno). Os alcadienos podem ser, por exemplo, butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno ou dimetilbutadieno. O estireno também pode ser
20 substituído por grupos alquila. Os exemplos compreendem α -metilestireno ou 4-metilestireno. Os monômeros principais são, preferivelmente, estireno e butadieno. No geral, os polímeros compreendem pelo menos 20% em peso estireno e 20% em peso alcadienos, a quantidade dos monômeros principais juntos sendo, no geral, pelo menos 60% em peso, preferivelmente pelo menos
25 80% em peso. As quantidades são fundamentadas, em cada caso na soma de todos os monômeros. Estes também podem ter adicionalmente, comonômeros adicionais. Aqui, menção pode ser feita, por um lado, de ácidos carboxílicos e/ou dicarboxílicos etilenicamente insaturados, tais como ácido metacrílico, ácido maleico ou ácido itacônico. Adicionalmente, os comonômeros podem

ser carbonitrilas etilenicamente insaturadas, tais como (met)acrilonitrila e também (met)acrilatos de alquila, tais como (met)acrilato de metila, n-(met)acrilato de butila, (met)acrilato de n-hexila, acrilato de n-octila ou (met)acrilato de 2-etilexila.

5 Os polímeros de estireno-alcadieno (A2") podem ser preparados de uma maneira que é conhecida, em princípio por meio da polimerização de emulsão. Detalhes adicionais quanto a polímeros de estireno-butadieno para materiais de revestimento e também de sua preparação são divulgados, por exemplo, em "*Paints and Coatings*, 2.4.8. 10 *Polystyrene and Styrene Copolymers*" em Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6ª Edição 2000, Electronic Release.

Particularmente adequado para realizar a invenção são os polímeros de estireno-butadieno que compreendem como um monômero secundário um ou mais monômeros ácidos, tais como, por exemplo, ácido 15 metacrílico, preferivelmente em uma quantidade de 0,5% a 5% em peso. Para o uso como aglutinantes para a formulação é possível com preferência para alguns ou todos os grupos ácidos a serem neutralizados com bases adequadas, tais como amônia.

Os polímeros de estireno-butadieno (A2") utilizados devem 20 ter, no geral, uma temperatura de transição vítrea T_g na faixa de 0 a 60°C, preferivelmente na faixa de 5 a 40°C. A temperatura de transição vítrea pode ser escolhida pelo trabalhador habilitado de uma maneira que é conhecida, em princípio através da seleção e a proporção de monômeros duros e de monômeros macios.

25 Preferivelmente, para realizar a invenção, é possível, além do uso de polímeros de estireno-butadieno (A2") tendo um tamanho de partícula médio de 50 nm a 400 nm, mais preferivelmente de 80 nm a 250 nm (medido como acima).

Poliuretanos (A3")

Em uma terceira forma de realização preferida da invenção, o sistema aglutinante é uma dispersão aquosa ou predominantemente aquosa de poliuretanos (A3").

5 As dispersões aquosas de poliuretanos (A3") para a preparação de revestimentos de controle de corrosão são conhecidas, em princípio pelo trabalhador habilitado. Os detalhes de poliuretanos para revestir materiais e também de sua preparação são divulgados, por exemplo, em "Paints and Coatings, 2.9 Polyurethane Coatings" em Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6ª Edição 2000, Electronic Release. As dispersões
10 aquosas dos poliuretanos (A3") podem ser dispersões primárias ou dispersões secundárias.

Os poliuretanos para dispersões aquosas podem ser sintetizados, de uma maneira que é conhecida, em princípio, a partir de diisocianatos de costume e também dióis. Com uma vista para a formação de
15 película eficaz e boa elasticidade, os dióis particularmente adequados para este propósito são aqueles tendo um peso molecular médio numérico M_n de cerca de 500 a 5000 g/mol, preferivelmente em torno de 1000 a 3000 g/mol. Para este propósito é possível usar tanto poliéter dióis quanto poliéster dióis. A quantidade de tais dióis de peso molecular relativamente alto é de
20 tipicamente 10 a 100% em mol com relação à, soma de todos os dióis. A dureza e a elasticidade desejadas da película podem ser controladas usando-se, além dos dióis já mencionados, dióis de peso molecular baixo tendo um peso molecular médio numérico de M_n de cerca de 60 a 500 g/mol.

Para a síntese de poliuretanos para dispersões aquosas, uso é
25 feito, além disso, de monômeros que compreendem pelo menos um grupo de isocianato ou um grupo que é reativo com relação aos grupos de isocianato e também, adicionalmente, pelo menos um grupo hidrofílico. Estes podem ser grupos não iônicos, tais como grupos de polioxietileno, grupos ácidos, tais como COOH, grupos de sulfonato ou fosfonato ou grupos básicos, tais como

grupos amino, por exemplo. com preferência, estes são grupos ácidos. Para o uso como aglutinantes para formulação isto é possível com preferência a todos ou alguns dos grupos ácidos a serem neutralizados com bases adequadas. Preferidos para este propósito são amônias ou aminas. Detalhes adicionais de tais dispersões de poliuretano e também sua preparação são descritos detalhadamente no WO 2005/005565, página 4 linha 13 até a página 14 linha 14. Além disso, os exemplos de poliuretanos adequados são divulgados no US 5.707.941 ou no WO 2004/101638, especialmente página 2 linha 31 até a página 14 linha 11.

Os poliuretanos também foram modificados. Por meio de exemplo, os compostos em questão podem curar oxidativamente as uretano alquidas. Para a preparação é possível submeter, por exemplo, triglicerídeos de ácidos graxos insaturados à hidrólise parcial. O grupo OH resultante é capaz de reagir com os grupos de isocianato no curso da preparação de poliuretano.

Com preferência para realizar a invenção, é possível adicionalmente ao uso de poliuretanos (A3") tendo um tamanho médio de partícula de não mais do que 1000 nm, preferivelmente menos do que 500, mais preferivelmente menos do que 200 nm e em particular de 20 a 200 nm.

Resinas de alquida (A4")

Em uma quarta forma de realização preferida, da invenção o sistema aglutinante é uma dispersão aquosa ou predominantemente aquosa de resinas de alquida (A4").

As dispersões aquosa de resinas de alquida (A4") para a preparação de revestimentos de controle de corrosão são conhecidas, em princípio pelo trabalhador habilitado. As resinas de alquida (A4") são resinas de policondensação de cura oxidativa de polióis e de ácidos carboxílicos polibásicos, em que pelo menos um grupo OH do poliol é esterificado com óleos graxos e/ou com ácidos graxos mono ou poliinsaturados naturais ou

sintéticos, isto sendo necessário para pelo menos um dos polióis utilizados ter uma funcionalidade de três ou mais.

Os exemplos de álcoois poliídrico preferidos compreendem glicerol, pentaeritritol, trimetiloetano, trimetilolpropano, vários dióis, tais como etanodiol/propanodiol, dietileno glicol e neopentil glicol.

Os ácidos carboxílicos polibásicos preferidos são ácido ftálico (anidrido) (PAn), ácido isoftálico, ácido tereftálico, anidrido trimelítico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebácico; ácido ftálico (anidrido) é particularmente preferido.

Os exemplos de componentes oleosos adequados ou ácidos graxos incluem óleos de secagem, tais como óleo de linhaça, óleo de oiticica ou óleo de tunge, óleos semi-secantes, tais como óleo de soja, óleo de girassol, óleo de cártamo, óleo de rícino, óleo de resina de madeira, óleos não secantes, tais como óleo de mamona, óleo de coco ou óleo de amendoim ou ácidos graxos livres dos óleos acima.

A massa molar M_n de resinas de alquida típicas está entre 1500 e 20 000 g/mol, preferivelmente entre 3500 e 6000 g/mol. o número ácido é, preferivelmente, de 2 a 30 mg KOH/g ou ainda 35 a 65 mg de KOH/g no caso de resinas diluíveis em água. O número OH é, no geral, de até 300, preferivelmente até 100 mg de KOH/g.

O termo “resinas de alquida” também é pretendido para compreender resinas de alquida modificadas, tais como resinas de alquida modificadas por estireno, uretano alquidas, óleos de uretano ou resinas de alquida modificadas pela resina de epóxi. As resinas de alquida modificadas deste tipo são conhecidas pelo trabalhador habilitado.

Detalhes adicionais de resinas de alquida (A4") para materiais de revestimento e também de sua preparação são divulgados, por exemplo em “*Paints and Coatings, 2.6. Alkyd Coatings*” em Ullmann’s Encyclopedia of Technical Chemistry, 6ª Edição 2000, Electronic Release, e também em

“Lackformulierung und Lackrezeptur” [Paint Formulation and Paint Formula], editado por Ulrich Zorll, p. 188 ff., Curt R. Vinzentz Verlag, Hanover, 2003.

5 As resinas de alquida (A4") utilizadas devem, no geral, ter uma temperatura de transição vítrea T_g na faixa de 0 a 60°C, preferivelmente de 5 a 40°C.

Enchedor/pigmento/corante (B")

10 A preparação da invenção usada ainda compreende pelo menos um componente (B") selecionado do grupo de enchedores finamente divididos, pigmentos ou corantes.

O enchedor finamente dividido é, no geral, um enchedor orgânico. Os enchedores e/ou pigmentos podem, é claro, compreender um revestimento orgânico adicional, para o propósito de hidrofobidização ou hidrofilização, por exemplo.

15 O enchedor não deve exceder um tamanho de partícula médio de 10 μm . Com preferência, o tamanho de partícula médio é de 10 nm a 8 μm , com preferência particular de 100 nm a 5 μm e, por exemplo, de 2 a 4 μm . No caso de partículas redondas ou aproximadamente redondas, esta figura refere-se ao diâmetro; no caso de partículas de forma irregular, tal como partículas da forma de agulha, por exemplo, este refere-se ao eixo mais longo. Por
20 tamanho de partícula é entendido o tamanho de partícula primário. O trabalhador habilitado está ciente do curso que os sólidos finamente divididos freqüentemente sofrem aglomeração em partículas maiores, que para o uso devem ser intensivamente dispersadas. O tamanho de partícula é escolhido
25 pelo trabalhador habilitado de acordo com as propriedades desejadas do revestimento.

Os pigmentos podem, em particular, ser pigmentos anti-corrosão. Estes podem incluir tanto pigmentos anticorrosão ativos quanto passivos.

Os exemplos de pigmentos anticorrosão ativos, em particular, fosfatos, contendo fosfatos ou fosfatos modificados, tais como os pigmentos fundamentados em fosfato de zinco, ortofosfato de zinco alumínio, ortofosfato de zinco molibdênio, ortofosfato de zinco alumínio molibdênio, fosfato de cálcio hidrogênio, silicato de ortofosfato de zinco cálcio estrôncio, polifosfato de zinco alumínio, polifosfato de estrôncio alumínio, silicato de polifosfato de ortofosfato de zinco cálcio alumínio estrôncio e silicato de polifosfato de cálcio alumínio. Os exemplos adicionais compreendem combinações de fosfatos inorgânicos com inibidores eletroquimicamente ativos anti-corrosão de solubilidade baixa, tais como fosfato de zinco modificado por sais de Zn ou sais de Ca de ácido 5-nitroisoftálico. Além de também ser possível usar fosfeto de ferro, hidroxifosfeto de zinco, pigmentos de borossilicato, tais como metaborato de bário ou borofosfatos de zinco, molibdatos, tais como molibdato de zinco, molibdatos de sódio zinco ou molibdato de cálcio, pigmentos tendo propriedades trocadoras de íon, tais como SiO_2 amorfo modificado por íons de cálcio ou silicatos correspondentemente modificados, óxidos metálicos, tais como ZnO ou ainda pós metálicos, tais como pó de zinco. Será estimado que os pigmentos anticorrosão orgânicos típicos também podem ser usados, tais como os sais de Zn ou sais de Ca de ácido 5-nitroisoftálico, por exemplo.

Os pigmentos anticorrosão passivos prolongam os caminhos de difusão para os componentes corrosivos e, desse modo, aumentam a resistência à corrosão. Os exemplos compreendem, em particular, pigmentos na forma de plaquetas ou lameliformes, tais como mica, hematita, filossilicatos, polissilicatos lineares, tais como wollastonita, talco ou flocos metálicos, tais como flocos de alumínio ou flocos de ferro.

Detalhes adicionais em pigmentos anti-corrosão são divulgados por exemplo em “*Pigments, 4.2 Anticorrosive Pigments*” em Ullmann’s Encyclopedia of Technical Chemistry, 6ª Edição 2000, Electronic

Release.

Os pigmentos também podem ser pigmentos de cor típicos e/ou pigmentos de efeito.

5 Por pigmentos de efeito, são entendidos todos os pigmentos que apresentam uma construção na forma de plaqueta e comunicam efeitos de cor decorativos específicos para um revestimento de superfície. Os pigmentos de efeito são conhecidos pelo trabalhador habilitado. Os exemplos compreendem pigmentos metálicos retos, tais como pigmentos de alumínio, ferro ou cobre, pigmentos de interferência, tais como mica revestida com
10 dióxido de titânio, mica revestida com óxido de ferro, mica revestida com óxido misto (com dióxido de titânio e Fe_2O_3 , por exemplo), alumínio revestido com óxido metálico ou pigmentos líquido-cristalino.

Os pigmentos de cor são, em particular, pigmentos de absorção orgânica e inorgânica típicos que podem ser usados na indústria da tinta. Os
15 exemplos de pigmentos de absorção orgânica são pigmentos azo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona e pigmentos de pirrolopirrol. Os exemplos de pigmentos de absorção inorgânica são pigmentos de óxido de ferro, dióxido de titânio e negro de fumo.

Os exemplos de pigmentos são pigmentos azo, azina, antraquinona, acridina, cianina, oxazina, polimetina, tiazina e triarilmetano.
20 Estes pigmentos podem encontrar aplicação como pigmentos básicos ou catiônicos, pigmentos fixadores, pigmentos diretos, pigmentos de dispersão, pigmentos em grãos, pigmentos em tonéis, pigmentos de complexo metálico, pigmentos reativos, pigmentos ácidos, pigmentos de enxofre, pigmentos de
25 ligação ou pigmentos substantivos.

Os enchedores podem ser usados para influenciar as propriedades do revestimento, tais como, por exemplo, dureza, reologia ou a orientação dos pigmentos de efeito. Os enchedores são freqüentemente coloristicamente inativos; em outras palavras, sua absorção inerente é baixa e

o índice de refração é similar àquele do meio de revestimento. Os exemplos de enchedores compreendem talco, carbonato de cálcio, caulim, sulfato de bário, silicato de magnésio, silicato de alumínio, dióxido de silício cristalino, sílica amorfa, óxido de alumínio, microgotas ocas feitas, por exemplo, de vidro, cerâmica ou polímeros e tendo tamanhos de 0,1 a 10 μm , por exemplo. como enchedores é adicionalmente possível usar quaisquer partículas orgânicas inertes sólidas desejadas, tais como produtos de condensação de uréia-formaldeído, cera de poliolefina micronizada ou cera de amida micronizada. Os enchedores inertes também podem, cada um, serem usados em uma mistura. Preferivelmente, entretanto, apenas um enchedor é utilizado em cada caso.

Os componentes (B'') são usados em uma quantidade de 1% a 70% em peso. A quantidade precisa é ajustada pelo trabalhador habilitado de acordo com as propriedades desejadas do revestimento. A quantidade é, preferivelmente, de 5% a 60% em peso e mais preferivelmente de 10% a 50% em peso.

Quando usa-se pigmentos e/ou enchedores, foi observado apropriado ter concentrações de volume de pigmento (PVCs) de 15% a 40%, preferivelmente de 20% a 40% e mais preferivelmente de 20% a 35% em volume, sem qualquer intenção que a invenção deva ser restrita a este.

A natureza e a quantidade de componentes (B'') são determinadas pelo trabalhador habilitado de acordo com o uso final para o revestimento. Em uma forma de realização particularmente preferida da invenção nenhum componente contendo cromo (B'') é utilizado. Será estimado que misturas de componentes diferentes (B'') também possam ser utilizadas.

As preparações pretendidas para imprimação são mais tipicamente, mais altamente pigmentadas do que as preparações pretendidas para o revestimento intermediário ou revestimento superior.

As preparações pretendidas para a imprimação tipicamente compreendem pelo menos um pigmento anticorrosão ativo; aqueles pretendido para os revestimentos intermediários, pelo menos um pigmento anticorrosão passivo e aqueles para os revestimentos superiores pelo menos um pigmento de cor e/ou um corante.

Em uma forma de realização particularmente preferida, as preparações pretendidas para a imprimação compreendem pelo menos um pigmento anti-corrosão ativo, pelo menos um enchedor e também, preferivelmente, pelo menos um pigmento de cor.

10 Copolímero (C)

Para produzir a preparação usada na invenção para o controle da corrosão atmosférica é possível o uso de um copolímero simples (C) ou ainda dois ou mais copolímeros diferentes (C). Entre aqueles copolímeros (C) que são possíveis no princípio dos trabalhadores habilitados será feito uma seleção específica de acordo com as propriedades desejadas do revestimento de controle de corrosão. Para o trabalhador habilitado será óbvio que não todos tipos de copolímeros (C) são igualmente adequados para todos tipos de sistemas ligadores, solventes ou superfícies.

20 Para o controle da corrosão atmosférica é possível com a preferência do uso dos copolímeros (C) tendo COOH e/ou grupos de ácido sulfônico. A preferência muito particular é dada a copolímeros que compreendem ácido itacônico como monômero (C2).

Os copolímeros usados na invenção (C) são utilizados em uma quantidade de 0,1% a 40% em peso, preferivelmente 0,2% a 20% em peso e 25 mais preferivelmente 0,5% a 10% em peso, com base em cada caso em uma quantidade de todos componentes da formulação.

Solventes (D'')

Como componente (D'') a preparação para o controle da corrosão atmosférica compreende um solvente adequado. Os solventes

adequados são aqueles capazes de dissolver, dispersar, suspender ou emulsificar os componentes usados na invenção, a fim de permitir a aplicação uniforme de uma preparação à superfície. Estes podem ser solventes orgânicos ou água. Como será estimado, as misturas de solventes diferentes
5 também são possíveis.

Exemplos de solventes orgânicos que compreendem hidrocarbonetos tal como tolueno, xileno e, em particular, misturas de hidrocarbonetos de faixa de ebulição definidos, como obtido na refinação do óleo bruto, éteres tal como THF ou poliéteres tal como polietileno glicol, éter
10 álcoois tal como butil glicol, acetatos de éter glicol tal como acetato de butil glicol, cetonas tal como acetona e álcoois tal como metanol, etanol ou propanol.

O solvente é, preferivelmente, água ou uma mistura de solvente aquoso predominantemente. Por tais são meios de misturas do tipo
15 que compreendem pelo menos 75%, preferivelmente pelo menos 85%, mais preferivelmente pelo menos 90% e muito preferivelmente pelo menos 95% em peso de água.

Ainda os componentes das misturas do solvente aquoso predominantemente pode ser solventes miscíveis em água. Exemplos que
20 compreende, em particular, co-solventes típicos tal como n-butanol, butil glicol, butil diglicol, N-metil-2-pirrolidona ou N-etil-2-pirrolidona. Ainda os componentes também podem, entretanto, ser solventes imiscíveis em água. Os solventes destes tipos são frequentemente usados como auxiliares formadores de película. Exemplos que compreendem acetato de butil glicol, diacetato de
25 butil glicol ou 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol 1-isobutirato (Texanol®).

A quantidade do solvente ou mistura de solvente (D'') é 5% a 83,9% em peso com respeito à soma de todos componentes da formulação. A quantidade é determinada pelo trabalhador habilitado de acordo com as propriedades desejadas da formulação de revestimento. A quantidade é,

preferivelmente, 10% a 74,8% em peso, mais preferivelmente 20% a 64,5% em peso, e, por exemplo, 30% a 50% em peso.

Componentes adicionais (E")

Além dos componentes (A") a (D") é possível para a
5 preparação usada na invenção para o controle da corrosão atmosférica que compreende um ou mais auxiliares e/ou aditivos (E"). Tais auxiliares e/ou aditivos servem para a regulação exata das propriedades do revestimento. Estas quantidades não são, como uma regra geral, exceto 20% em peso com
10 respeito à soma de todos componentes bloqueia os solventes, preferivelmente não 10%.

Exemplos de aditivos adequados para o uso em controlar a corrosão atmosférica compreende auxiliares reológicos, absorvedores UV, estabilizadores de luz, varredores de radicais livres, catalisadores de reticulação térmica, aditivos de deslizamento, inibidores de polimerização,
15 desespumantes, emulsificadores, desvolatilizadores, agentes de umectação, dispersantes, promotores de adesão, agentes de controle de fluxo, auxiliares formadores de película, aditivos de controle de reologia (espessadores), retardantes de chama, secativos, agentes anti-descascamento, outros inibidores de corrosão, ou ceras e agentes opacificantes. Os aditivos destes
20 tipos são divulgados por exemplo em "Lackadditive" [Additives for coatings], editado por Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, ou DE-A 199 14 896, coluna 13 linha 56 a coluna 15 linha 54.

A preparação para implementação do método pode ser produzido pela mistura intensivamente de todos componentes da preparação.
25 As mistura adequadas ou montagens de dispersão são conhecidos pelos trabalhos habilitados.

Em uma forma de realização preferida da invenção é possível primeiro preparar uma dispersão a partir de um sistema ligador (A"), o copolímero (C) e pelo menos parte do solvente (D"). Onde o ligador (A") é

uma dispersão primária, o ligador é no curso da forma pré-dispersada. Onde o ligador está presente como sólido, uma solução ou uma dispersão secundária é preparada primeiro de todas. O copolímero (C) é da mesma maneira utilizado preferivelmente em dispersão, emulsão ou solução em um solvente. É vantajoso para o propósito o uso das soluções ou emulsões dos copolímeros (C) que são obtidos durante a preparação dos copolímeros (C), sem os copolímeros adicionalmente sendo isolados anteriormente.

Os componentes (B'') e qualquer ainda dos componentes (E'') podem ser subsequentelemente dissolvidos ou dispersados na dispersão inicial.

10 Implementação do método de controlar a corrosão atmosférica

Os revestimentos de controle da corrosão podem ser de todos tipos de revestimentos de controle de corrosão, tal como revestimentos de base (I), revestimentos intermediários (II) e revestimentos superiores (III). Os revestimentos de controle de corrosão em questão podem ser também de curso dos revestimentos que combinam as propriedades de pelo menos dois destes revestimentos, ou de todos três revestimentos e de modo a contribuir para um sistema de revestimento simplificado. O revestimento em questão também pode ser um revestimento de instalação. A pessoa habilitada entenderá um revestimento de instalação a ser um revestimento que pode ser aplicado ao aço recentemente soprado a fim de garantir o controle da corrosão durante a fabricação dos componentes do aço - deste modo, por exemplo, durante a soldagem junta das partes.

O método da invenção pode servir para a proteção OEM ou entre para a renovação.

25 Como uma regra geral é recomendável para preparar a superfície metálica para a execução do método da invenção em uma etapa (0), embora este não é absolutamente necessário em muitos casos. Para a preparação da superfície para a execução da medição do controle da corrosão, o trabalhador habilitado entenderá a limpeza da superfície para remover todos

contaminantes e também o estabelecimento de uma superfície áspera apropriada para a medição do controle de corrosão. Exemplos de métodos de limpeza que compreendem a limpeza com água ou solventes, conservada com a formulação apropriada, ou limpeza de alta pressão. Exemplos de medições
5 adicionais que compreendem abrasão e, em particular, sopramento da superfície, jato de areia por exemplo, e também sopramento de chama bem como. Em tais operações é possível para todos revestimentos de aderência a serem removidos, abaixo do metal brilhante. É, entretanto, também possível, usar menos os métodos intensivos, para remover apenas aqueles
10 revestimentos cujo a adesão é deficiente, enquanto os revestimentos intactos de partida na superfície. Uma técnica possível para este propósito é conhecida como sopramento de varredura.

Para implementar o método pelo menos um revestimento de controle da corrosão tendo um espessador de pelo menos 15 μm é aplicado à
15 superfície metálica, usando a preparação descrita que pode ser reticulada sob as condições atmosféricas.

O revestimento do controle de corrosão pode ser aplicado diretamente à superfície metálica brilhante ou entre à superfície que já tenha sido pré-revestida com um revestimento de controle da corrosão.

20 Um revestimento de controle da corrosão pelo menos é, preferivelmente, um revestimento de escovação (I), que é aplicado diretamente ao metal brilhante ou a uma superfície de metal que carrega um revestimento de instalação. O revestimento de instalação opcionalmente presente pode ser da mesma maneira obtido com a formulação da invenção ou
25 entre os meios de uma formulação diferente.

A aplicação pode ser realizada usando as técnicas habituais conhecidas pelos trabalhadores habilitados. A preparação é, preferivelmente, aplicada por escovação ou pulverização.

Seguindo esta aplicação da superfície, as curas do

revestimento aplicado na etapa (2") do método sob condições atmosféricas. Esta mais simples pode ser realizada pela evaporação gradual do solvente. Dependendo da natureza do ligador utilizado, outros métodos reticulados também pode realizar seu curso. Os detalhes destes já foi apresentado acima.

5 Dependendo no espessador do revestimento de controle da corrosão desejado, o revestimento total pode ser aplicado em uma operação simples, ou ainda dois ou mais revestimentos de tipos iguais podem ser aplicados em sucessão e curados em cada caso, a fim de atingir o espessador total desejado do revestimento de controle de corrosão.

10 O revestimento de base superior (I) é possível para os revestimentos de controle da corrosão adicional a não ser aplicado. A natureza e número dos revestimentos adicionais são determinados pelo trabalhador habilitado. Em particular o revestimento de base (I) pode ser fornecido em operações adicionais com um revestimento intermediário (II) e com um
15 revestimento superior (III). Para este propósito é possível em princípio o uso dos sistemas de revestimento arbitrário, que fornece nenhum efeito não desejado originado na combinação com o revestimento de base (I). O copolímero (C) usado de acordo com a invenção melhora a adesão dos revestimentos adicionais ao revestimento de base. Com vantagem é possível
20 as preparações do uso da invenção para um revestimento de base (I), para um revestimento intermediário (II) e também para um revestimento superior.

 Além disso, a forma de realização preferida do primeiro método de todos revestimentos de base integrados (Ia) é aplicado pelo qual pode ser sub-revestido diretamente com um revestimento superior (III). Um
25 revestimento de base integrado deste modo combina as propriedades do revestimento de base (I) e o revestimento intermediário (III).

 Além disso, a forma de realização preferida da invenção apenas é um revestimento de controle de corrosão integrado simples (Ib) é aplicado, pelo qual requer nenhum sub-revestimento. Um revestimento de

controle da corrosão integrado portanto combina as propriedades de todos três revestimentos.

O espessador curado, pelo menos um revestimento de controle da corrosão de acordo com a invenção é pelo menos 15 μm , preferivelmente pelo menos 25 μm , mais preferivelmente pelo menos 40 μm , mais particularmente preferivelmente pelo menos 60 μm , e, por exemplo, pelo menos 100 μm . Isto é apresentado pelo trabalhador habilitado de acordo com as propriedades desejadas e o uso final do revestimento.

Os revestimentos de instalações são tipicamente finos, 15 a 25 μm por exemplo. O espessador dos revestimentos de controle da corrosão que não são revestimentos de interrupção são geralmente pelo menos 25 μm , preferivelmente pelo menos 40 μm , com preferência particular de pelo menos 60 μm e com preferência muito particular de pelo menos 100 μm . O limite superior no espessador de revestimento total em controlar a corrosão atmosférica, isto é, o espessador de todos aplicam os revestimentos de controle da corrosão juntos, é 2 mm, preferivelmente menos do que 1,5 mm, mais preferivelmente menos do que 1 mm, muito preferivelmente menos do que 800 μm e em particular menos do que 500 μm .

Os exemplos que seguem são pretendidos para ilustrar a invenção.

Parte I – Síntese dos copolímeros usados

Polímero 1:

O copolímero de 45% em peso N-vinilimidazol, 25% em peso ácido vinilfosfônico e 30% em peso estireno

Em uma unidade agitadora de escala piloto de 2 litros com agitador de âncora e termômetro interno 79 g de ácido vinil-fosfônico (95% da força da solução) e 30,9 de dimetiletanolamina em 171,6 g de butil glicol são gaseificados com nitrogênio e aquecido a 125°C. Durante o curso de 5 horas uma corrente de alimentação 1 de 135 g de vinilimidazol e 90 g de

estireno e, durante o curso de 6 horas, uma corrente de alimentação 2 de 36 g de 2,2-di(terc-butilperóxi)butano (Trigonox® D-C50; 50% da força da solução em um hidrocarboneto livre aromático) em 100 g de butil glicol são adicionados. A mistura de reação é agitada a 125°C por uma 2 horas
 5 adicionais. A seguir, durante o curso de 1 hora, 6 g de 2,2-di(terc-butilperóxi)butano (Trigonox® D-C50; 50% da força da solução em óleo mineral) em 30 g de butil glicol são adicionados e a mistura é agitada por uma 3 horas adicionais. No curso do resfriamento, 61,9 g de dimetiletanolamina, 30 g de butil glicol e 110 g de água inteiramente desmineralizada são
 10 adicionadas. Estas dão uma solução marrom.

¹H-RMN: teor de vinilimidazol residual de 5% com base em vinilimidazol utilizado

³¹P-RMN: teor de ácido vinilfosfônico residual de < 1% com base em ácido vinilfosfônico utilizado

15 Grau de neutralização dos grupos ácidos: 25%

Polímero 2:

O copolímero de 55% em peso N-vinilimidazol, 25% em peso ácido vinilfosfônico e 20% em peso estireno

O procedimento do exemplo 1 foi repetido mas uma
 20 quantidade de vinilimidazol e monômero de estireno em corrente de alimentação 1 foram modificados.

¹H-RMN: teor de vinilimidazol residual de < 1% com base em vinilimidazol utilizado

³¹P-RMN: teor de ácido vinilfosfônico residual de < 1% com base em ácido
 25 vinilfosfônico utilizado

Grau de neutralização dos grupos ácidos: 50%

Polímero 3:

O copolímero de 35% em peso N-vinilimidazol, 35% em peso ácido vinilfosfônico e 30% em peso estireno

O procedimento do exemplo 1 foi repetido mas uma quantidade de vinilimidazol e monômero de ácido vinilfosfônico em 1 corrente de alimentação foram modificados.

¹H-RMN: teor de vinilimidazol residual de 2,5% com base em vinilimidazol
5 utilizado

³¹P-RMN: teor de ácido vinilfosfônico residual de 0,8% com base em ácido vinilfosfônico utilizado

Grau de neutralização dos grupos ácidos: 50%

Polímero 4:

10 O copolímero de 45% em peso N-vinilimidazol, 25% em peso ácido itacônico e 30% em peso estireno

Em uma unidade agitadora de escala piloto de 2 litros com agitador de âncora e termômetro interno 75 g de ácido itacônico e 171,6 g de butil glicol são gaseificados com nitrogênio e aquecido a 125°C. Durante o
15 curso de 5 horas uma corrente de alimentação 1 de 135 g de vinilimidazol e 90 g de estireno e, durante o curso de 6 horas, uma corrente de alimentação 2 de 36 g de 2,2-di(terc-butilperóxi)butano (Trigonox® D-C50; 50% da força da solução em um hidrocarboneto livre aromático) em 100 g de butil glicol são adicionados. A mistura de reação é agitada a 125°C por uma 2 horas
20 adicionais. A seguir, durante o curso de 1 hora, 6 g de 2,2-di(terc-butilperóxi)butano (Trigonox® D-C50; 50% da força da solução em óleo mineral) em 30 g de butil glicol são adicionados e a mistura é agitada por uma 3 horas adicionais. No curso do resfriamento, 102,8 g de dimetiletanolamina, 50 g de butil glicol e 80 g de água inteiramente desmineralizada são
25 adicionadas. Estas dão uma solução marrom tendo um teor de sólidos de 41,5%.

¹H-RMN: teor de vinilimidazol residual de < 1% com base em vinilimidazol utilizado

¹H-RMN: teor de ácido itacônico residual de < 1% com base em ácido

itacônico utilizado

Grau de neutralização dos grupos ácidos: 0%

Polímero 5:

5 O copolímero de 40% em peso N-vinilimidazol, 25% em peso ácido vinilfosfônico, 30% em peso estireno e 5% em peso acrilato de 2-hidroxietila

10 O procedimento do exemplo 1 foi repetido mas a quantidade de monômero de vinilimidazol em corrente de alimentação 1 foi modificado e 15 g de acrilato de hidroxietila em corrente de alimentação 1 foram adicionados.

¹H-RMN: teor de vinilimidazol residual de 1,1% com base em vinilimidazol utilizado

³¹P-RMN: teor de ácido vinilfosfônico residual de < 0,1% com base em ácido vinilfosfônico utilizado

15 Grau de neutralização dos grupos ácidos: 50%

Polímero 6:

O copolímero de 45% em peso N-vinilimidazol, 25% em peso ácido acrílico e 30% em peso estireno

20 Em uma unidade agitadora de escala piloto de 2 litros com agitador de âncora e termômetro interno 171,6 g de butil glicol são gaseificados com nitrogênio e aquecido a 125°C. Durante o curso de 5 horas uma corrente de alimentação 1 de 135 g de vinilimidazol, 90 g de estireno e 46,4 g de dimetiletanolamina e uma corrente de alimentação 2 de 75 g de ácido acrílico e, durante o curso de 6 horas, uma corrente de alimentação 3 de 25 36 g de 2,2-di(terc-butilperóxi)butano (Trigonox® D-C50; 50% da força da solução em um hidrocarboneto livre aromático) em 100 g de butil glicol são adicionados. A mistura de reação é agitada a 125°C por uma 2 horas adicionais. A seguir, durante o curso de 1 hora, 6 g de 2,2-di(terc-butilperóxi)butano (Trigonox® D-C50; 50% da força da solução em óleo

mineral) em 30 g de butil glicol são adicionados e a mistura é agitada por uma 3 horas adicionais. No curso do resfriamento, 46,4 g de dimetiletanolamina, 30 g de butil glicol e 40 g de água inteiramente desmineralizada são adicionadas. Estas dão uma solução marrom.

5 ^1H -RMN: teor de vinilimidazol residual de $< 0,1\%$ com base em vinilimidazol utilizado

^{31}P -RMN: teor de ácido acrílico residual de $< 0,1\%$ com base em ácido acrílico utilizado

Grau de neutralização dos grupos ácidos: 50%

10 Polímero 7:

O copolímero de 45% em peso N-vinilimidazol, 25% em peso de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico e 30% em peso estireno

Em uma unidade agitadora de escala piloto de 2 litros com agitador de âncora e termômetro interno 171,6 g de butil glicol são gaseificados com nitrogênio e aquecido a 125°C . Durante o curso de 5 horas uma corrente de alimentação 1 de 75 g de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico, 135 g de vinilimidazol, 90 g de estireno, 30 g de butil glicol e 32,2 g de dimetiletanolamina e uma corrente de alimentação 2 de 36 g de 2,2-di(terc-butilperóxi)butano (Trigonox® D-C50; 50% da força da solução em um hidrocarboneto livre aromático) em 100 g de butil glicol são adicionados. A mistura de reação é agitada a 125°C por uma 2 horas adicionais. A seguir, durante o curso de 1 hora, 6 g de 2,2-di(terc-butilperóxi)butano (Trigonox® D-C50; 50% da força da solução em óleo mineral) em 30 g de butil glicol são adicionados e a mistura é agitada por uma 3 horas adicionais. No curso do resfriamento, 46,4 g de dimetiletanolamina, 60 g de butil glicol e 40 g de água inteiramente desmineralizada são adicionadas. Estas dão uma solução marrom.

^1H -RMN: teor de vinilimidazol residual de $< 1\%$ com base em vinilimidazol utilizado

^{31}P -RMN: teor de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico residual de < 1% com base em ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico utilizado
Grau de neutralização dos grupos ácidos: 100%

Os Exemplos 1 e 4 também são repetidos com outros graus de neutralização. O teor do monômero residual como uma função do grau de neutralização é resumido pelos exemplos 1 a 7 na Tabela 1.

Para propósito comparativo os polímeros seguintes foram utilizados:

Polímero V1:

10 Polivinilimidazol

Um frasco fundo redondo de 1 litro é carregado com 276 g de água inteiramente desmineralizada e esta carga inicial é aquecida a 80°C. Durante 3,5 horas, simultaneamente, uma corrente de alimentação 1 de 200 g de vinilimidazol, uma corrente de alimentação 2 de 8,0 g de dicloridreto de 2,2'-azobis(2-metilpropanoimidamida) em 100 g de água inteiramente desmineralizada e uma corrente de alimentação 3 de 4,0 g de mercaptoetanol em 100 g de água inteiramente desmineralizada são realizados. A mistura é agitada a 80°C por 1 hora e então durante 1 hora uma corrente de alimentação 4 de 1,0 g de dicloridreto de 2,2'-azobis(2-metilpropanoimidamida) em 20 g de água inteiramente desmineralizada é adicionada. A mistura é agitada em uma temperatura de reação por uma 2 horas adicionais e, após o resfriamento, dá uma solução de polímero castanho claro tendo um teor de sólidos de 30,4% e um valor K de 18,3.

Polímero V2:

25 Copolímero de enxerto de polivinilimidazol-poli(etileno)óxido

Em uma unidade agitadora de escala piloto de 2 litros com agitador de âncora e termômetro interno 420 g de polietileno glicol com M_n 4000 g/mol (Pluriol® E 4000) são gaseificados com nitrogênio e aquecido a 100°C. Durante o curso de 6 horas uma corrente de alimentação 1 de 280 g de

- vinilimidazol e, durante o curso de 7 horas, uma corrente de alimentação 2 de 6,3 g de peroctoato de terc-butila em 20 g de dipropileno glicol são adicionados. A mistura de reação é agitada a 100°C por uma 2 horas adicionais. A seguir três vezes 2,1 g de peroctoato de terc-butila são
- 5 adicionados com agitação por 2 horas em cada caso. Após o resfriamento, a solução é ajustada a um teor de sólidos de 25% usando 700 g de água inteiramente desmineralizada. Estes dão uma solução marrom levemente turva. Valor $K = 24,4$ (1% da força em água inteiramente desmineralizada).

Polímero V3:

10 Polietilenimina amidada

- 60,45 g de polietilenimina (M_n 800 g/mol) foram aquecidos a 120°C sob nitrogênio e 84,74 g de ácido oléico foram adicionados às gotas. A mistura de reação foi agitada a 160°C por 12 horas e a água formada foi removida pela destilação. Conversão: 97% (determinada pelo meio de número
- 15 de ácido e número de amina).

Tabela 1: Variação no grau de neutralização durante a polimerização e efeito no teor de monômero residual

Copolímero do	Monômeros				Grau de neutralização durante a polimerização (%)	Residual VI com base em VI utilizado	Residual VPA com base em VPA utilizado
	A	B	C	D			
Exemplo 1	45% VI	25% VPA	30% S	-	100	16	1,6
	ditto.	ditto.	ditto.	-	50	5	<1
	ditto.	ditto.	ditto.	-	25	<1	<1
	ditto.	ditto.	ditto.	-	0	6	8
Exemplo 2	55% VI	25% VPA	20% S	-	50	<1	<1
Exemplo 3	35% VI	35% VPA	30% S	-	50	2,5	<1
Exemplo 4	45% VI	25% IA	30% S	-	50	32	<1
	ditto.	ditto.	ditto.	-	0	<1	<1
Exemplo 5	40% VI	25% VPA	30% S	5% HEA	50	1	<1
Exemplo 6	45% VI	25% AA	30% S	-	50	<1	<1
Exemplo 7	45% VI	25% AMPS	30% S	-	100	<1	<1

Código para abreviações: VI: vinilimidazol; VPA: ácido vinilfosfônico; S: estireno; IA: ácido itacônico; AA: ácido acrílico;

AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; HEA: acrilato de hidroxietila

Parte II – Testes de desempenho

Usando os copolímeros obtidos, o desempenho dos experimentos foram conduzidos.

II-1: Revestimentos de controle de corrosão integrado

5 Os testes foram realizados em 3 materiais de revestimento de bobina diferentes, com base em epóxidos, acrilatos e poliuretanos.

Fórmula base para material de revestimento de bobina (orgânico) com ligadores com base em epóxi

10 Para a formulação para produzir uma camada de pré-tratamento integrado dos seguintes componentes foram utilizados:

Componente	Descrição	Quantidade [partes em peso]
Ligador com grupos reticulados	Ligador epóxi com base em bisfenol A (peso molecular 1000 g/mol, viscosidade 13 dPas/s e 50% de teor de sólidos)	26,9
Enchedores	Sílica pirogênica hidrofílica (Aerosil® 200V, Degussa)	0,16
	Talco Finntalk M5	2,9
	Pigmento branco de titânio <i>rutile</i> 2310	10,8
	Sílica modificada com íons de cálcio (Shieldex®, Grace Division)	3,0
	Fosfato de zinco (Sicor® ZP-BS-M, Waardals Kjemiske Fabriken)	4,1
	Pigmento escuro (Sicomix® Schwarz, BASF AG)	1,0
Solvente	Butil glicol	5,0

Os componentes foram misturados na ordem do estado em um recipiente de agitação adequado e pré-dispersado por dez minutos usando um dissolvedor. A mistura resultante foi transferida a um moinho de esferas com camisa de resfriamento e misturada com 1,8 a 2,2 mm SAZ esferas de vidro.

15 O moinho de base foi triturado por 1 hora e 30 minutos. Subseqüentemente o moinho de base foi separado a partir das esferas de vidro.

Adicionado ao moinho de base com agitação, na ordem do estado, foram 5,9 partes em peso de um diisocianato hexametileno bloqueado (Desmodur® VP LS 2253, Bayer AG) e 0,4 parte em peso de um catalisador

20 de reticulação livre de estanho comercial (Borchi® VP 0245, Borchers

GmbH).

Fórmula base para material de revestimento de bobina (aquoso) com base em ligador de acrilato

O ligador reticulável usado foi uma amina anionicamente estabilizada, dispersão de acrilato aquoso (teores sólidos 30% em peso) formado a partir de acrilato de n-butila, estireno, ácido acrílico e metacrilato de hidroxipropila como monômeros principais.

Em um recipiente agitado adequado, na ordem do estado, 18,8 partes em peso da dispersão de acrilato, 4,5 partes em peso de um aditivo dispersante, 1,5 partes em peso de um agente de controle de fluxo com ação desespumante, 5,5 partes em peso de uma resina melamina como reticulador (Luwipal[®] 072, BASF AG), 0,2 Parte em peso de uma sílica pirogênica hidrofílica (Aerosil[®] 200V de Degussa), 3,5 partes em peso de talco Finntalk M5, 12,9 partes em peso de pigmento branco de titânio rutilo 2310, 8,0 partes em peso da dispersão de acrilato, 3,5 partes em peso de sílica modificada com íons de cálcio(Shieldex[®] de Grace Division), 4,9 partes em peso de fosfato de zinco (Sicor[®] ZP-BS-M de Waardals Kjemiske Fabriken), 1,2 partes em peso de pigmento escuro (Sicomix[®] Schwarz de BASF AG) foram misturados e a mistura foi pré-dispersada por dez minutos usando um dissolvedor. A mistura resultante foi transferida a um moinho de esferas com camisa de resfriamento e misturada com 1,8 a 2,2 mm SAZ esferas de vidro. O moinho de base foi triturado por 45 minutos. Então o moinho de base foi separado a partir das esferas de vidro.

Adicionado ao moinho de base com agitação, na ordem do estado, foram 27 partes em peso da dispersão de acrilato, 1,0 parte em peso de um desespumante, 3,2 por cento de um ácido sulfônico bloqueado, 1,5 partes em peso de um desespumante e 1,0 parte em peso de um auxiliar de controle de fluxo.

Adição dos copolímeros (C) usados de acordo com a invenção por um

material de revestimento

Os materiais de revestimento de bobina descritos foram cada um misturado com 5% em peso de os copolímeros (C) sintetizado como nos Exemplos 1 a 7 (calculado como copolímero sólido com respeito aos
5 componentes sólidos da formulação). Em cada caso as soluções contendo butil glicol, como obtido nos Exemplos, foram utilizados diretamente.

Revestimento de painéis de aço e alumínio

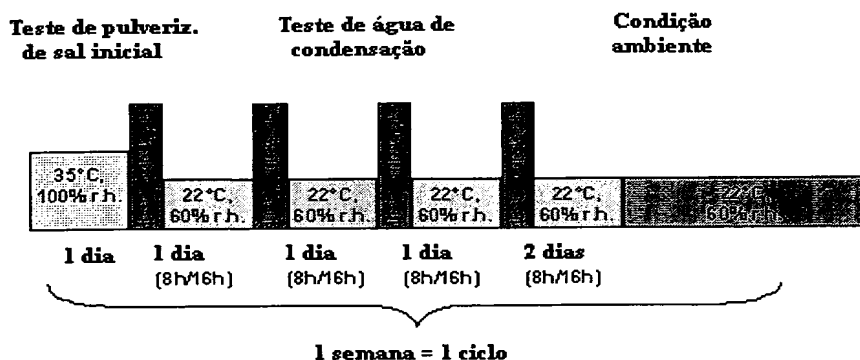
O revestimento dos experimentos foram realizados usando placas de aço galvanizadas do tipo Z, espessador 0,9 mm (OEHDG 2,
10 Chemetall) e placas de alumínio AlMgSi (AA6016, Chemetall). Estas placas foram limpas antecipadamente pelos métodos conhecidos. Os materiais de revestimento de bobina descrito foram aplicados usando lâminas médicas tipo bastão em um espessador de película úmido que resultou, após a cura em uma secagem contínua em uma temperatura de ar forçado de 185°C e uma
15 temperatura de substrato de 171°C, em revestimentos com um espessador de camada seca de 6 µm.

Para o propósito de comparação, os revestimentos sem a adição dos copolímeros também foram produzidos.

Teste dos efeitos de inibição de corrosão

20 A fim de testar os efeitos de inibição de corrosão dos revestimentos da invenção, as chapas de aço galvanizadas foram submetidas por 10 semanas ao teste de ciclização climático VDA (VDA [German Association of the Automotive Industry] chapa de teste 621 a 415 Feb 82).

Neste teste (ver desenho abaixo) as amostras são primeiro
25 expostas a um teste de pulverizador de sal por um dia (5% de solução de NaCl, 35°C) e subseqüentemente exposto 3 x em alternância às condições de umidade (40°C, 100% de umidade relativa) e condições secas (22°C, 60% de umidade relativa). Um ciclo é finalizado com uma fase de condições seca de 2 dias. Um ciclo é descrito esquematicamente abaixo.



Um total de 10 tais ciclos de exposição são realizados em sucessão.

Após o final da exposição da corrosão, as placas de aço avaliadas visualmente pela comparação com padrões pré-definidos. As estimativas foram feitas ambas na formação de produtos de corrosão na área de revestimento não prejudicadas e da propensão à corrosão da sub-película na extremidade e no marcador escrito.

As amostras foram avaliadas na base de uma comparação com a amostra de comparação sem adição dos copolímeros inibidores de corrosão.

O efeito de inibição de corrosão das placas de aço foi adicionalmente realizado por meio de um testes de pulverizador de sal de acordo com DIN 50021.

As placas de alumínio foram submetidas ao teste de pulverizador de sal do ácido etanóico ESS (DIN 50021, Jun 88). Após o final da exposição da corrosão foram painéis foram avaliados visualmente. A avaliação neste caso foi feitas das áreas da deslaminção circular na área de revestimento como um total.

Para todos testes das películas de revestimento foram inscritas; no caso de placas de aço, lugar tornar-se inscrito através da camada de zinco e abaixo da camada de aço.

Para a avaliação das amostras das contagens seguintes foram concedidas:

0 dano por corrosão assim como para a amostra do branco

+ menos dano por corrosão do que uma amostra do branco
 ++ substancialmente menos dano por corrosão do que uma amostra do branco

- mais dano por corrosão do que uma amostra do branco

5 Os resultados dos testes são descritos esquematicamente na Tabelas 2 a 4.

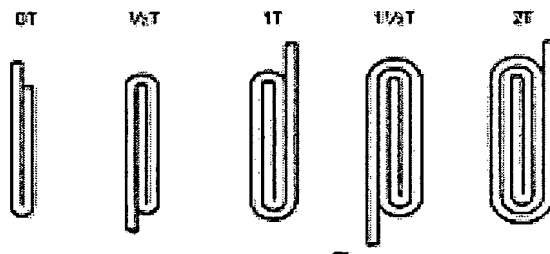
Testes mecânicos na película do revestimento:

Os testes mecânicos foram realizados usando as placas de aço revestida descrito acima.

10 Teste de dobramento em T:

O procedimento de acordo com o DIN EN 13523-7. O método de teste serve para determinar a resistência de um revestimento orgânico em um substrato metálico um craqueamento quanto dobrado em torno dos raios definidos.

15 Os testes são realizados em temperatura ambiente. Para isto, as faixas do teste são cortadas a partir do metal revestido. As faixas são dobradas – com o exterior do revestimento secundário revestido – em estágios, de acordo com como os procedimentos no padrão, para formar um bobina, como mostrado diagramaticamente abaixo.



20 A folha, então, é multiplamente dobrada, os raios de dobramento diminuem com cada operação de dobramento adicional. Os pontos dobrados são examinados para craquear em cada caso imediatamente após o dobramento.

25 O resultado relatado é o raio de dobramento muito menor pelo qual a placa metálica pode ser dobrada sem mostrar-se craquear. Os

resultados são expressados em T, em cada caso no ciclo até metade ou total de T. As medições T são submetidos à seguinte relação:

$$T = r / d \quad r = \text{raio de dobramento (interno) em cm}$$

$$d = \text{espessador de placa em cm}$$

- 5 O menor valor de T, a melhor resistência de dobramento do material de revestimento.

Adesão de revestimento em dobramento (Teste de fita T):

- O procedimento de acordo com DIN EN 13523-7. O método de teste serve para determinar a adesão dos materiais revestidos sob pressão de dobramento em temperatura ambiente (20°C). Para este propósito a placa testada é dobrada em estágios por um bobina como descrito acima.
- 10

- Cada um dos pontos dobrados, imediatamente após o dobramento, aqui é aderido a uma fita adesiva transparente com uma força de ligação definido (25 mm amplo, com uma força de ligação de (10 ± 1) N por 25 mm de largura, testado ao IEC 60454-2:1994, por exemplo Tesa® 4104). A seguir a fita adesiva é removida novamente e a superfície de metal é examinada para determinar se a fita adesiva for puxada do material de revestimento a partir da superfície. O resultado relatado é o raio de dobramento muito menor pelo qual a placa metálica pode ser dobrada sem o material de revestimento sendo puxado no teste de fita adesiva. Os resultados são expressados em T, em cada caso no ciclo até metade ou total de T. As medições T são submetidos à seguinte relação.
- 15
- 20

O valor menor da fita T, a melhor força adesiva do material de revestimento em dobramento.

- 25 Teste de MEK:

O procedimento de acordo com EN ISO 13523-11, Este método caracteriza o grau de reticulação das películas de revestimento pelas exposição aos solventes.

Uma compressa de algodão embebida com metil etil cetona é

esfregado na película de revestimento sob um peso aplicado definido. O número de esfregações duplas até danificar a película de revestimento que se torne visível primeiro é o valor MEVK a ser relatado.

Os resultados dos testes mecânicos também são
5 compreendidos na Tabelas 2 a 4.

Tabela 2: O Teste dos copolímeros em material de revestimento de poliuretano aquoso

Exemplo Nº	Copolímero utilizado	Monômeros		Painel de aço, galvanizado				Teste de ciclagem climática	Teste de pulverizador de sal	Painel de alumínio	
		A	B	C	D	Dobra T	Fita T	MEK		Teste de pulverizador de sal	Teste de pulverizador de sal etanólico
Exemplo 1	Polímero 1	45% VI	25% VPA	30% S	-	2	0,5	90	+	0	+
Exemplo 2	Polímero 2	55% VI	25% VPA	20% S	-	2	1	85	+	+	+
Exemplo 3	Polímero 3	35% VI	35% VPA	30% S	-	2	1	98	+	+	-
Exemplo 4	Polímero 4	45% VI	25% IA	30% S	-	2	0	80	+	+	-
Exemplo 5	Polímero 5	40% VI	25% VPA	30% S	5% HEA	2	1	75	-	0	+
Exemplo 6	Polímero 6	45% VI	25% AA	30% S	-	2	1,5	85	+	0	-
Exemplo 7	Polímero 7	45% VI	25% AMPS	30% S	-	2	1,5	30	0	0	-
Compar. 1	nenhum	-	-	-	-	2,5	1,5	100	0	0	0
Compar. 2	Polímero V1	100% VI	-	-	-	> 3	> 3	18	-	não foi testado	não foi testado

Código para abreviações:

VI: vinilimidazol; VPA: ácido vinilfosfônico; S: estireno; IA: ácido itacônico;
AA: ácido acrílico; AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; HEA:
acrilato de hidroxietila

Tabela 3: Teste dos copolímeros em material de revestimento de acrilato aquoso

Exemplo Nº	Copolímero utilizado	Monômeros			Painel de aço, galvanizado					Painel de alumínio	
		A	B	C	D	Dobra T	Fita T	MEK	Teste de ciclicização climática	Teste de pulverizador de sal	Teste de pulverizador de sal etanólico
Exemplo 8	Polímero 1	45% VI	25% VPA	30% S	-	3	2,5	20	0	+	+
Exemplo 9	Polímero 2	55% VI	25% VPA	20% S	-	3	2,5	15	+	+	+
Exemplo 10	Polímero 3	35% VI	35% VPA	30% S	-	3	2,5	10	0	+	+
Exemplo 11	Polímero 4	45% VI	25% IA	30% S	-	3	3	15	0	-	+
Exemplo 12	Polímero 5	40% VI	25% VPA	30% S	5% HEA	3	2,5	20	+	+	+
Exemplo 13	Polímero 6	45% VI	25% AA	30% S	-	3	2,5	40	-	-	+
Exemplo 14	Polímero 7	45% VI	25% AMPS	30% S	-	3	3	50	-	-	-
Compar. 3	nenhum	-	-	-	-	3	3	15	0	0	0
Compar. 4	Polímero V2	V1-PEO copolímero de enxerto				>3	3	10	-	0	-

Código para abreviações: VI: vinilimidazol; VPA: ácido vinilfosfônico; S: estireno; IA: ácido itacônico;

AA: ácido acrílico; AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; HEA: acrilato de hidroxietila

Tabela 4: Teste dos copolímeros em material de revestimento epóxi orgânico

Exemplo Nº	Copolímero utilizado	Monômeros				Painel de aço, galvanizado				Painel de alumínio	
		A	B	C	D	Dobra T	Fita T	MEK	Teste de ciclicização climática	Teste de pulverizador de sal	Teste de pulverizador de sal etanólico
Exemplo 15	Polímero 1	45% VI	25% VPA	30% S	-	2,5	2,5	10	+	+	-
Exemplo 16	Polímero 2	55% VI	25% VPA	20% S	-	2,5	1,5	9	+	+	-
Exemplo 17	Polímero 3	35% VI	35% VPA	30% S	-	2,5	1,5	14	+	+	-
Exemplo 18	Polímero 4	45% VI	25% IA	30% S	-	2,5	1,5	13	+	+	-
Exemplo 19	Polímero 5	40% VI	25% VPA	30% S	5% HEA	2,5	1,5	12	-	+	-
Exemplo 20	Polímero 6	45% VI	25% AA	30% S	-	2,5	2	19	+	+	-
Exemplo 21	Polímero 7	45% VI	25% AMPS	30% S	-	2,5	1,5	13	+	+	-
Compar. 5	nenhum	-	-	-	-	2,5	1,5	18	0	0	0
Compar. 6	Polímero V3	Polietilenimina amidada				3	3	4-9	-	não foi testado	-

Código para abreviações: VI: vinilimidazol; VPA: ácido vinilfosfônico; S: estireno; IA: ácido itacônico;

AA: ácido acrílico; AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; HEA:

acrilato de hidroxietila

Os exemplos mostram que com os copolímeros usados de acordo com a invenção é possível atingir melhorias marcadas no controle da corrosão e/ou nas propriedades mecânicas das películas de revestimento. a extensão depende de cada caso na superfície metálica selecionada e no sistema de revestimento selecionado.

Em um material de revestimento poliuretano aquoso (ver Tabela 2), em particular, as propriedades mecânicas do material de revestimento são significativamente melhoradas então o painel é dobrado. a resistência de craquear (dobra T) e especialmente a adesão (fita T) do material de revestimento aumenta significativamente com os polímeros usados de acordo com a invenção (valor menores indicam em cada caso valores melhores). Com apenas o polivinilimidazol (Exemplo Comparativo 2) as propriedades mecânicas do material de revestimento são diminuídas. O controle das propriedades da corrosão são geralmente melhoradas, especialmente em aço galvanizado.

No caso do material de revestimento de acrilato aquoso a melhora no controle da propriedades da corrosão é particularmente pronunciada em alumínio. O polímero também tem o efeito de produzir uma melhora levemente na adesão.

No caso do material de revestimento epóxi aqui não é virtualmente mudado nas propriedades mecânicas. uma melhora significativa no aço no controle da corrosão é atingida.

II-2: Controle da corrosão atmosférica

Para desempenhar o teste, a formulação do controle da corrosão com base em uma dispersão comercial aquosa da dispersão de estireno-acrilato por pinturas (Acronal[®] Optive 410, BASF Corp.) foi usada. A dispersão utilizada tem as seguintes propriedades:

Teores sólidos	49 a 51%
pH	7,5 a 8,5
Viscosidade tolerada no campo	500 a 1000 cápsulas
Densidade	1,06 g/cm ³
MFFT (Temperatura de formação de película Mínima (por ASTM D 2354))	Cerca de 12°C
Tamanho da partícula	Cerca de 110 nm

As formulações da invenção foram produzidas pela adição de 3% em peso de cada um dos copolímeros à dispersão estireno-acrilato mencionada acima (calculado como copolímero sólido relativo à fração sólida da dispersão). Este foi feito usando as soluções de copolímero descrito acima

5 contendo butil glicol.

Para o propósito de comparação uma amostra sem adição de um inibidor de corrosão polimérica foi produzido.

Guia de formulação para revestimentos de base de controle da corrosão

Usando as dispersões de copolímeros de estireno-acrilato

10 aquosos resultantes com e sem adição do controle dos polímeros de corrosão, preparações foram produzidas de acordo com as seguintes instruções:

393,4 g da dispersão de polímero aquoso respectivo são misturados com 2,2 g de um desespumante comercial para material de revestimento (mistura de polissiloxanos e sólidos hidrofóbicos em poliglicol;

15 BYK[®] 022, Byk), após pelo qual a mistura consiste de 0,6 g de um dispersante aniônico (éster de ácido fosfórico de um alcóxilato de álcool graxo; Lutensit[®] A-EP, BASF AG), 11,0 g de amônia concentrada e 58,6 g de água são adicionados pelo meio de um Dispermat. incorporado

adicionalmente, com agitação, é uma mistura de 7,2 g de fenoxipropanol

20 (auxiliar de formação de película) e 7,2 g de benzina 180 a 210°C (auxiliar de formação de película).

Subseqüentemente adicionados são 85,0 g de um pigmento de hematita (Bayferrox[®] 130 M, Lanxess), 82,1 g de um pigmento anti-corrosão

com base em fosfato de zinco (Heucofos[®] ZPZ, fosfato de zinco modificado, Heubach), 36,0 g de silicato de magnésio (enchedor; talco 20 M 2, Luzenac) e 127,8 g de um enchedor com base em sulfato de bário e sulfito de zinco (30% em peso ZnS) (Litopone[®] L). A mistura total é dispersada com esferas de vidro (ø 3 mm) por pelo menos 30 minutos.

A seguir, com agitação adicional, ainda um 166,4 g da dispersão de polímero, 1,9 g de BYK[®] 022 e 3,7 g de 1:1 uma mistura de água e um inibidor de corrosão comercial (inibidor de corrosão L 1, Erbslöh) são adicionados e as esferas de vidro são removidas por peneiramento.

Para finalizar, a porção é misturada com uma mistura de 3,7 g de 25% da força de solução de um espessador com base em uretano comercial (Collacral PU 85, BASF AG) e 13,2 g de butil glicol (solvente) e também, se apropriado, o pH é ajustado a aproximadamente 9,5 usando amônia concentrada. Estes dão 1000 g de um revestimento de base de controle da corrosão com um teor de sólidos de 61% e uma concentração de pigmento/volume (PVC) de 23%.

Aplicação das formulações aos painéis de aço, preparação para um teste de pulverizador de sal

Os revestimentos de base sob teste foram diluídos com água inteiramente desmineralizada à viscosidade desejada (300 a 1000 mPas (ICI com esfera Rotothinner)) e tirado abaixo usando uma lâmina médica de caixa-seção em um painel de aço não galvanizado limpo (200 x 80 x 0,9 mm); o tamanho da fenda é selecionada de modo como para dar um espessador de película seca de 60 a 85 µm.

Após seis dias de secagem em temperatura ambiente e um dia de condição térmica a 50°C, o lado reverso do painel de teste foi revestido com um material de revestimento com base em solvente, para proteção da corrosão e as extremidades foram disfarçadas com fita tesafilm.

Para o final com, o painel de teste metálico foi inscrito abaixo

do substrato, usando uma contagem, no lado revestido com o revestimento de base sob teste.

Teste de pulverização de sal /Avaliação

5 Usando as amostras, um teste de pulverização de sal foi conduzido de acordo com DIN EN ISO 7253 (duração do teste: 240 horas).

Avaliação acontece aqui por comparação visual das amostras testadas com os padrões descritos de ISO 7253.

Para a avaliação do comportamento da corrosão:

Corrosão da superfície

10 Proporção da área da superfície corroída em relação à área de superfície total do painel de teste metálico, em [%]

Corte transversal (de acordo com DIN EN ISO 2409)

15 O teste de corte transversal é usado para determinar a adesão do revestimento ao substrato. Para este propósito uma treliça que compreende de número de cortes (em uma distância linear de 2 mm) é inserido no revestimento após o teste de pulverização de sal, a treliça é presa com uma fita adesiva e então a fita adesiva é removida. Uma avaliação foi feita da aparência da treliça após a fita adesiva ser removida. As contagens de 0 a 5 são concedidas, de acordo com as seguintes escalas:

- GT 0 As extremidades de corte são completamente alisadas e nenhum dos quadrados da treliça sofreu deslaminização.
- GT 1 O revestimento sofreu uma deslaminização junto com as extremidades de corte, mas a área deslaminada não é substancialmente maior do que 15% da área de corte transversal.
- GT 2 A área de treliça de deslaminização é significativamente maior do que 15% mas não substancialmente maior do que 35%.
- GT 3 O revestimento sofreu deslaminização parcial ou total em amplas faixas junto com as extremidades de corte, ou alguns quadrados sofreram deslaminização parcial ou completa.
- GT 4 A área de corte transversal afetada, entretanto, não é substancialmente maior do que 65%.
- GT 5 Qualquer deslaminização que pode ser classificada como mais severa do que GT 4,

20 Os resultados dos testes são compilados na Tabela 5. As fotografias das superfície de amostras da amostra final do branco dos materiais revestidos com polímeros 4, 6 e 7 são coletados em na Figura 3.

Os dados na Tabela 5 e também a Figura 3 mostram que a corrosão é significativamente inibida pelos copolímeros (polímeros 4, 6 e 7) usados de acordo com a invenção, em comparação a uma amostra sem inibidor de corrosão polimérica. Considerando para a amostra de comparação sem inibidor de corrosão 50 a 80% da superfície sofreu corrosão, a Figura para um Exemplo inventivo é apenas de 10% a 20% da superfície.

Tabela 5: Compilação dos resultados no teste de pulverização de sal.

	Amostra do branco	Polímero 4	Polímero 6	Polímero 7
Polímero inibidor de corrosão	nenhum	VI/IA/S (45/25/30)	VI/AA/S (45/25/30)	VI/AMPS/S (45/25/30)
Formulação de pH	8,5	8,8	8,9	8,6
Espessador de película [µm]	63 - 88	65 - 76	63 - 84	69 - 80
Corrosão da superfície	50 - 80%	Cerca de 10%	10 - 20%	Cerca de 20%
Corte transversal após teste de pulverização de sal	Gt 5	Gt 0	Gt 0-1	Gt 0-1

REIVINDICAÇÕES

1. Método para aplicar um revestimento de controle de corrosão a uma superfície metálica pelo tratamento da superfície metálica com uma preparação pelo menos compreendendo um sistema aglutinante curável e/ou reticulável (A), um componente (B) selecionado do grupo de enchedores finamente divididos, pigmentos ou corantes e um preventivo de corrosão polimérico (C), caracterizado pelo fato de que dito preventivo de corrosão polimérico é um copolímero (C) sintetizado a partir dos seguintes blocos de construção monoméricos:

(C₁) 20% a 70% em peso de N-vinilimidazol,
(C₂) 10% a 50% em peso de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado que compreende pelo menos um grupo ácido,
(C₃) 10% a 50% em peso de pelo menos um hidrocarboneto aromático etilenicamente insaturado e

(C₄) opcionalmente 0% a 25% em peso de monômeros não etilenicamente insaturados adicionais (C₁ a C₃),
a quantidade sendo fundamentada em cada caso na quantidade total de todas as unidades estruturais monoméricas no copolímero.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monômero (C₃) compreende estireno.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que os grupos ácidos de monômero (C₂) compreendem pelo menos um selecionado do grupo de grupos carboxila, grupos de ácido fosfórico, grupos de ácido fosfônico e grupos de ácido sulfônico.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que os grupos ácidos podem ser total ou parcialmente neutralizados.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a quantidade de monômero (C₁) é de

25% a 65%, de monômero (C2) é de 15% a 45% e de monômero (C3) é de 15% a 45% em peso.

5 6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que pelo menos um monômero (C4) está presente em uma quantidade de 0,1% a 25% em peso.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o monômero (C4) compreende um monômero monoetilenicamente insaturado que compreende os grupos OH.

10 8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a dita superfície metálica é a superfície de aço, zinco, liga de zinco, alumínio ou liga de alumínio.

15 9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que compreende um método de aplicar uma camada de pré-tratamento integrada tendo uma espessura de 1 a 25 μm , pelo menos compreendendo as etapas de

(1') aplicar uma preparação reticulável à superfície metálica, a preparação compreendendo pelo menos

(A) 20% a 70% em peso de pelo menos um sistema de aglutinante térmica e/ou fotoquimicamente reticulável (A'),

20 (B) 20% a 70% em peso de pelo menos um enchedor inorgânico finamente dividido (B') tendo um tamanho de partícula médio menor do que 10 μm ,

(C) 0,25% a 40% em peso do copolímero (C) e

(D) opcionalmente um solvente (D'),

25 com a condição de que as porcentagens em peso são fundamentadas na soma de todos os componentes que impedem o solvente e também

(2') reticular térmica e/ou fotoquimicamente a camada ampliada.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado

pelo fato de que os grupos ácidos de monômero (C2) são grupos de ácido fosfórico e/ou grupos de ácido fosfônico.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o monômero (C2) compreende ácido vinilfosfônico.

5 12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 11, caracterizado pelo fato de que a dita superfície metálica é uma superfície de aço galvanizado eletroliticamente ou por imersão a quente.

10 13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 12, caracterizado pelo fato de que a dita superfície metálica é uma superfície de um metal em bobina e a camada de pré-tratamento integrado é aplicado por meio de um método contínuo.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o revestimento é realizado por meio de um método de rolos, pulverização ou imersão.

15 15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 14, caracterizado pelo fato de que a dita superfície metálica antes de um revestimento com a preparação é limpa em um etapa de limpeza adicional (0).

20 16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 15, caracterizado pelo fato de que a reticulação é realizada termicamente e os sistemas de aglutinante selecionados dos grupos de poliésteres (A1'), resinas epóxi (A2'), poliuretanos (A3') ou poliacrilatos (A4') e também pelo menos um reticulador adicional são utilizados.

25 17. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o reticulador é um isocianato bloqueado ou uma resina de melamina reativa.

18. Método de acordo com a reivindicação 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que a reticulação é realizada em uma temperatura de 100°C a 250°C.

19. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9

a 18, caracterizado pelo fato de que a espessura da camada de pré-tratamento integrada é de 3 a 15 μm .

20. Artigo conformado, caracterizado pelo fato de que tem uma superfície metálica revestida com uma camada de pré-tratamento integrada tendo uma espessura de 1 a 25 μm , obtenível por um método como definido em qualquer uma das reivindicações 9 a 18.

21. Artigo conformado de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a dita superfície metálica é aço, zinco, liga de zinco, alumínio ou liga de alumínio.

10 22. Artigo conformado de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a camada de pré-tratamento integrada foi adicionalmente revestida com uma ou mais películas de revestimento.

15 23. Artigo conformado de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que é uma carroçaria de automóvel ou componente de carroceria.

24. Artigo conformado de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que é um elemento estrutural para painéis.

20 25. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que é um método de controlar a corrosão atmosférica e envolve aplicar um revestimento de controle de corrosão tendo uma espessura de pelo menos 15 μm , que compreende pelo menos as seguintes etapas:

25 (1'') aplicar uma preparação que é curável sob condições atmosféricas à superfície metálica brilhante ou pré-revestida, a dita preparação compreendendo pelo menos

(A) de 15% a 70% em peso de pelo menos um sistema aglutinante curável sob condições atmosféricas (A''),

(B) de 1% a 70% em peso de pelo menos um componente (B'') selecionado do grupo de enchedores finamente divididos, pigmentos ou

corantes,

(C) de 0,1% a 40% em peso do copolímero (C) e

(D) de 5% a 83,9% em peso de pelo menos um solvente (D''),

as quantidades sendo fundamentadas em cada caso na quantidade total de

5 todos os componentes da formulação e

(2'') cura da camada aplicada sob condições atmosféricas.

26. Método de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que os grupos ácidos de monômero (C2) são grupos carboxila e/ou grupos de ácido sulfônico.

10 27. Método de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o monômero (C2) compreende ácido itacônico.

28. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 25 a 27, caracterizado pelo fato de que o sistema aglutinante é pelo menos um selecionado do grupo de dispersões aquosas ou predominantemente aquosas
15 de poliacrilatos e/ou copolímeros de estireno-acrilato (A1''), polímeros de estireno-alcadieno (A2''), poliuretanos (A3'') ou resinas de alquida (A4'').

29. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 25 a 28, caracterizado pelo fato de que a superfície é a superfície de estruturas metálicas ou construções metálicas.

20 30. Método de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que a superfície é a superfície de pontes, postes de energia, tanques, contêineres, plantas químicas, prédios, telhados, tubos, acoplamentos, flanges, navios, guindastes, postes ou anteparos.

31. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de
25 25 a 30, caracterizado pelo fato de que a espessura do revestimento curado é de pelo menos 25 μm .

32. Copolímero, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos três unidades monoméricas diferentes, em que o copolímero é sintetizado a partir dos seguintes blocos de construção monoméricos:

(C₁) de 20% a 70% em peso de N-vinilimidazol,

(C₂) de 10% a 50% em peso de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado que compreende pelo menos um grupo ácido,

(C₃) de 10% a 50% em peso de pelo menos um hidrocarboneto aromático etilenicamente insaturado e

(C₄) opcionalmente de 0% a 25% em peso de outros monômeros não etilenicamente insaturados (C₁ a C₃),

a quantidade sendo fundamentada em cada caso na quantidade total de todas as unidades estruturais monoméricas no copolímero.

10 33. Copolímero de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o monômero (C₃) compreende estireno.

15 34. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 32 a 33, caracterizado pelo fato de que os grupos ácidos de monômero (C₂) compreendem pelo menos um selecionado do grupo de grupos carboxila, grupos de ácido fosfórico, grupos de ácido fosfônico e grupos de ácido sulfônico.

35. Copolímero de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que os grupos ácidos de monômero (C₂) são grupos de ácido fosfórico e/ou grupos de ácido fosfônico.

20 36. Copolímero de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que o monômero (C₂) compreende ácido vinilfosfônico.

25 37. Copolímero de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que os grupos ácidos de monômero (C₂) são grupos carboxila e/ou grupos de ácido sulfônico.

38. Copolímero de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que o monômero (C₂) compreende ácido itacônico.

39. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 32 a 38, caracterizado pelo fato de que os grupos ácidos

podem ser total ou parcialmente neutralizados.

40. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 32 a 39, caracterizado pelo fato de que a quantidade de monômero (C₁) é de 25% a 65%, de monômero (C₂) é de 15% a 45% e de monômero (C₃) é de 15% a 45% em peso.

41. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 32 a 40, caracterizado pelo fato de que pelo menos um monômero (C₄) está presente em uma quantidade de 0,1% a 25% em peso.

42. Copolímero de acordo com a reivindicação 41, caracterizado pelo fato de que o monômero (C₄) compreende um monômero monoetilenicamente insaturado que compreende grupos OH.

43. Preparação para aplicar um revestimento de controle de corrosão a uma superfície metálica, caracterizada pelo fato de que pelo menos um sistema aglutinante curável ou reticulável (A), um componente (B) selecionado do grupo de enchedores finamente divididos, pigmentos ou corantes e um preventivo de corrosão polimérico (C), em que o preventivo de corrosão é um copolímero (C) como definido em qualquer uma das reivindicações de 32 a 42.

44. Preparação de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pelo fato de que é para a aplicação de uma camada de pré-tratamento integrada, compreendendo pelo menos os seguintes componentes:

(A) de 20% a 70% em peso de pelo menos um sistema de aglutinante térmica e/ou fotoquimicamente reticulável (A'),

(B) de 20% a 70% em peso de pelo menos um enchedor inorgânico finamente dividido (B') tendo um tamanho de partícula médio menor do que 10 µm,

(C) de 0,25% a 40% em peso do copolímero (C) e

(D) opcionalmente, um solvente,

com a condição de que as porcentagens em peso estão fundamentadas na

soma de todos os componentes que impedem o solvente.

45. Preparação de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pelo fato de ser para aplicar um revestimento de controle de corrosão a uma superfície metálica para o controle da corrosão atmosférica, compreendendo pelo menos os seguintes componentes:

(A) de 15% a 70% em peso de pelo menos um sistema aglutinante curável sob condições atmosféricas (A''),

(B) de 1% a 70% em peso de pelo menos um componente (B'') selecionado do grupo de enchedores finamente divididos, pigmentos ou corantes,

(C) de 0,1% a 40% em peso do copolímero (C) e

(D) 5% a 83,9% em peso de pelo menos um solvente (D''),

as quantidades sendo fundamentadas, em cada caso na quantidade total de todos os componentes da formulação.

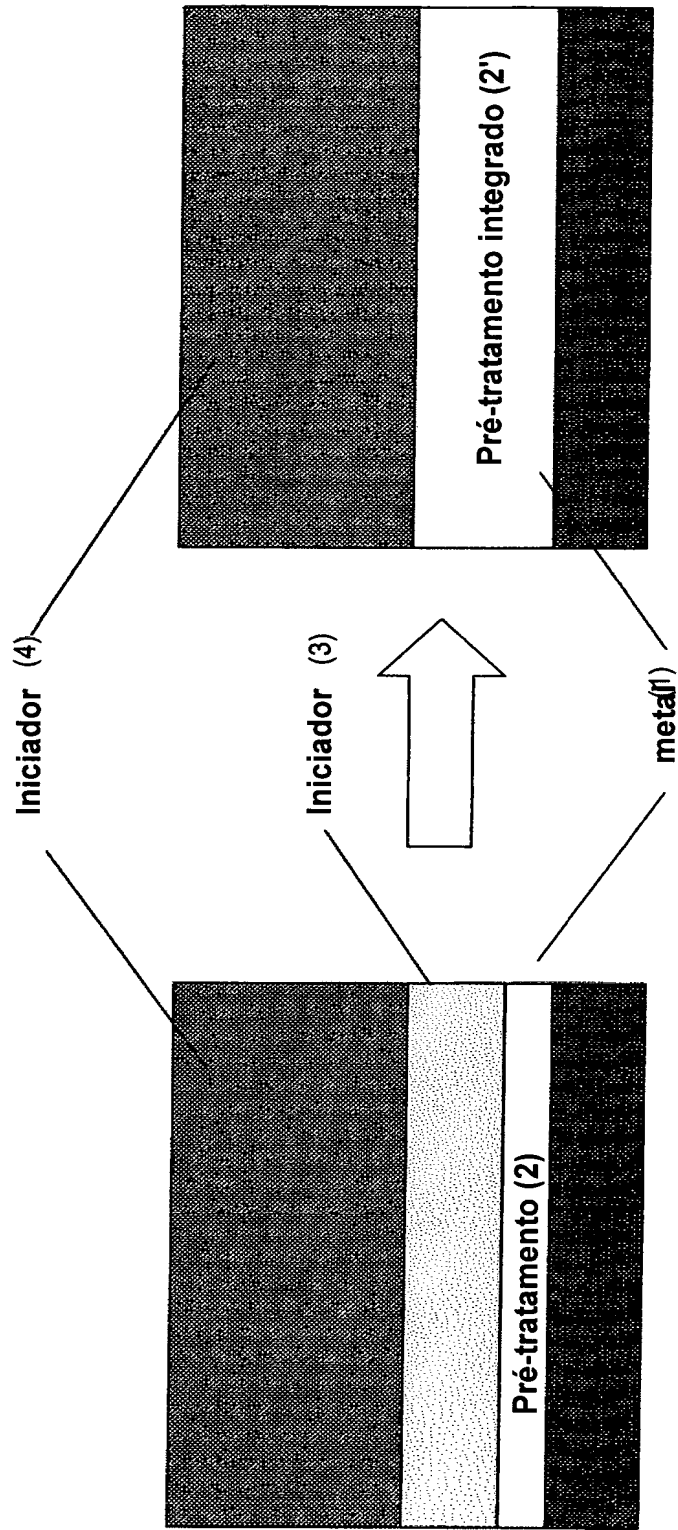
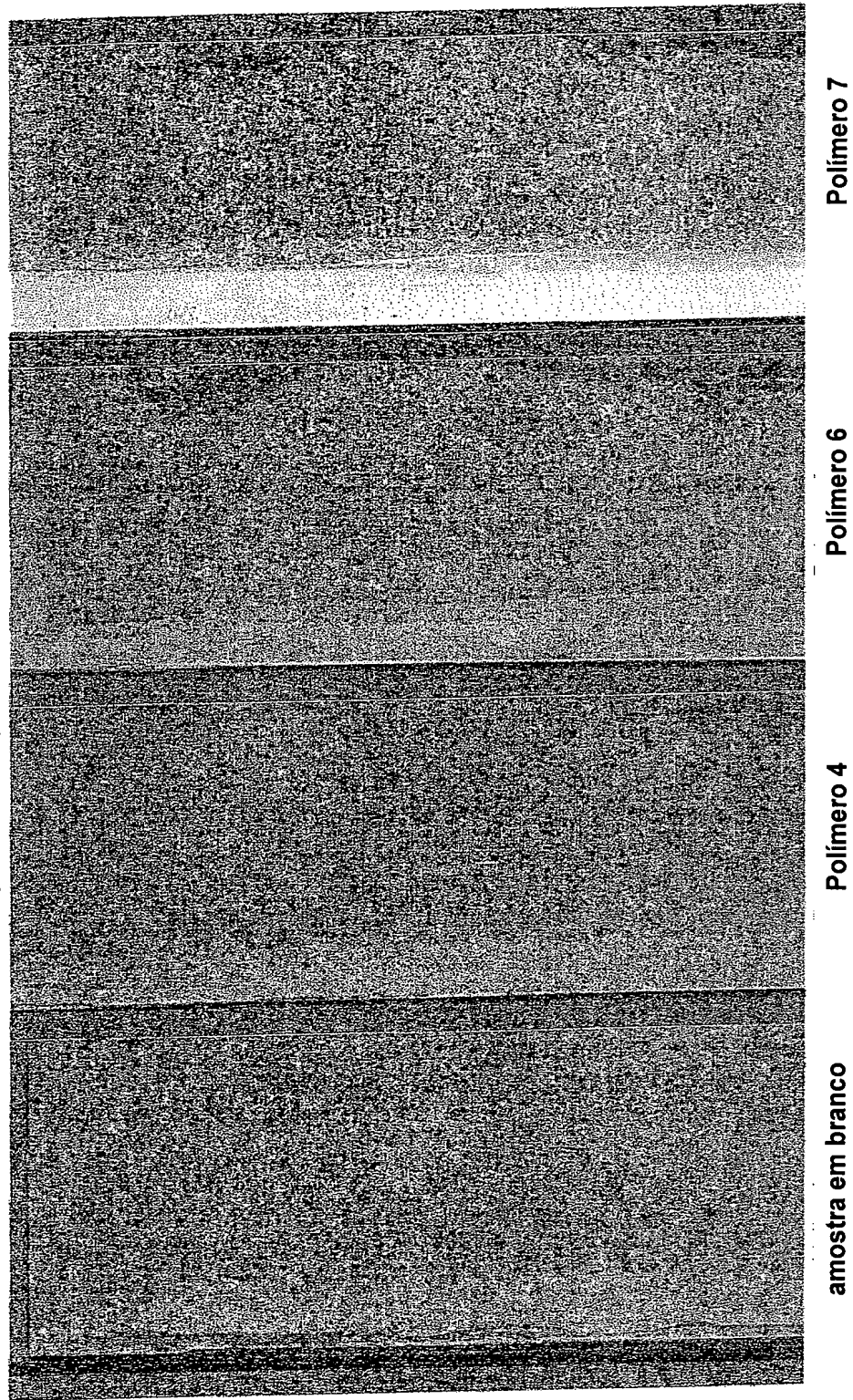


Figura 1: Técnica anterior

Figura 2: Pré-tratamento integrado da invenção

Figura 3: Imagens da superfície da amostra em branco e materiais de revestimento com o 4, 6 e 7 (da esquerda para a direita)



RESUMO

“MÉTODO PARA APLICAR UM REVESTIMENTO DE CONTROLE DE
CORROSÃO A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA, ARTIGO
CONFORMADO, COPOLÍMERO, E, PREPARAÇÃO PARA APLICAR
5 UM REVESTIMENTO DE CONTROLE DE CORROSÃO A UMA
SUPERFÍCIE METÁLICA”

É divulgado um método para aplicar camadas resistentes à
corrosão especialmente camadas de pré-tratamento integradas ou camadas a
proteção contra a corrosão atmosférica em superfícies metálicas. No dito
10 método, os copolímeros são usados contendo monômeros que compreendem
de 20 a 70 por cento em peso de heterociclos de nitrogênio, de 10 a 50 por
cento de grupos ácidos, de 10 a 50 em peso de monômeros vinilaromáticos e
de 0 a 25 por cento em peso de outros monômeros adicionais como unidades
constitucionais monoméricas. Também são divulgados, copolímeros tendo a
15 dita da composição bem como preparações para aplicar camadas resistentes à
corrosão.