



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 788**

51 Int. Cl.:
C08F 220/04 (2006.01)
C08F 222/02 (2006.01)
C09D 133/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05776629 .7**
96 Fecha de presentación : **04.08.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1784436**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2007**

54 Título: **Método para producir copolímeros ricos en carboxilato a partir de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados y copolímeros ricos en carboxilato que tienen un bajo grado de neutralización.**

30 Prioridad: **24.08.2004 DE 10 2004 041 127**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Michl, Kathrin;**
Gerst, Matthias;
Klippel, Frank;
Göthlich, Alexander;
Dietsche, Frank;
Witteler, Helmut y
Faul, Dieter

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 309 788 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para producir copolímeros ricos en carboxilato a partir de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados y copolímeros ricos en carboxilato que tienen un bajo grado de neutralización.

La presente invención se relaciona con la preparación de copolímeros ricos en carboxilato a partir de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen un peso molecular promedio M_w de al menos 3000 g/mol y también al menos 20,01% en peso del ácido dicarboxílico por medio de polimerización por radicales libres en presencia de 2 a 19,9 equivalentes en moles de una amina orgánica, con base en la cantidad total de todos los grupos COOH de los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, a una temperatura no superior a 130°C. La invención se relaciona además con copolímeros ricos en carboxilato que tienen un bajo grado de neutralización, que pueden obtenerse por medio del proceso, y para el uso de tales copolímeros para el tratamiento de superficies y también como aglomerantes para el aglutinamiento de las fibras.

Los copolímeros de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, los copolímeros de ácido maléico-ácido acrílico y también los procesos de preparación para tales copolímeros son en principio conocidos. A manera de ejemplo puede hacerse referencia a EP-A 075 820, EP-A 106 110, EP-A 451 508, DE-A 40 04 953, EP-A 279 892, EP-A 398 724, EP-A 942 015 o WO 99/26988. Los copolímeros de esta clase tienen una densidad mayor de COOH que los ácidos poliacrílicos y se los utiliza para una gran variedad aplicaciones finales: por ejemplo, como inhibidores de incrustación, como constituyentes de detergentes y composiciones de limpieza, o como absorbentes para líquidos.

El uso de tales copolímeros como constituyentes de composiciones para los métodos de tratamiento de superficies metálicas es divulgado en la solicitud aún no publicada PCT/EP/04/001590.

Además, es posible utilizar tales polímeros como componentes de aglomerantes para aglutinamiento de fibras: por ejemplo, para aglutinamiento de fibras no tejidas. Esto está divulgado, por ejemplo, en WO 97/311059. En esta solicitud se mezclan usualmente los polímeros con un entrelazador y se trata la fibra no tejida con la formulación y se la cura. Los entrelazadores que se pueden utilizar son preferiblemente polialcoholes, que por calentamiento reaccionan con los grupos COOH del polímero, con esterificación.

Los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados son usualmente más lentos para reaccionar en el curso de la polimerización por radicales libres que los ácidos monocarboxílicos tal como el ácido el ácido (met)acrílico, por ejemplo. Esto es verdad aun de ácidos dicarboxílicos tales como el ácido itacónico o el ácido metilen maléico. Particularmente lentos para reaccionar son el ácido maléico, el ácido fumárico y ácidos dicarboxílicos similares en los cuales los grupos carboxilo están localizados sobre ambos lados del doble enlace. Los copolímeros de los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados contienen frecuentemente por lo tanto fracciones mayores o menores de ácidos dicarboxílicos no copolimerizados.

Las cantidades residuales altas de ácidos dicarboxílicos no son deseadas para muchas aplicaciones. Cuando se utilizan los polímeros para el aglutinamiento de fibras, estas cantidades residuales conducen a resistencias mecánicas más pobres de los productos aglutinados. Cuando se los utiliza para el tratamiento de la superficie metálica, una neblina gris no deseada es un resultado frecuente. Adicionalmente, el ácido dicarboxílico residual libre puede ser lixiviado nuevamente.

En teoría es posible limpiar los polímeros después de su preparación. Sin embargo, hacer esto es inconveniente y costoso.

La neutralización total o parcial de los grupos COOH de los monómeros utilizados con bases en el curso de la polimerización es conocida. Por este medio es posible disminuir la fracción de ácido dicarboxílico no copolimerizada.

EP-A 075 820 divulga un proceso para preparar copolímeros desde 40 hasta 90% en peso de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y desde 10 hasta 60% en peso de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados. La polimerización se lleva a cabo en solución acuosa entre 60 y 150°C y los grupos COOH sobre los monómeros se neutralizan hasta el grado de 20 hasta 80%, utilizando NaOH, KOH, NH_3 o aminas orgánicas, por ejemplo. Los ejemplos describen el uso de solución de hidróxido de sodio. Con un grado de neutralización de menos del 20% existe un marcado incremento en el contenido de ácido dicarboxílico residual, y también con un grado de neutralización de más del 80%. Únicamente dentro de la ventana descrita se obtienen contenidos de ácido dicarboxílico residual de menos de 1,5% en peso.

EP-A 106 110 y EP-A 398 724 divulgan un proceso similar, en el cual el grado de neutralización es igualmente del 20 al 80%.

EP-A 451 508 divulga un proceso para preparar copolímeros de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados y diferentes ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados, en los cuales el grado de neutralización utilizado es del 52% al 70%.

ES 2 309 788 T3

WO 99/26988 divulga un proceso en dos etapas para la preparación de polímeros a partir de ácido acrílico y derivados de ácido acrílico, particularmente acrilamidas, en las cuales en una primera etapa se lleva a cabo la polimerización y en una segunda etapa se disminuye el contenido de monómero residual por reacción posterior entre 120 y 240°C, preferiblemente 140 y 180°C. El grado de neutralización de los monómeros es del 10% al 100%. Las bases propuestas son NH₃ y aminas orgánicas. No se divulgan los copolímeros de ácido maléico-ácido acrílico.

EP-A 942 015 divulga una composición polimérica que contiene un copolímero de ácido maléico-ácido (met) acrílico. El copolímero posee la capacidad para dispersar la arcilla. Los ejemplos describen la preparación de un copolímero que tiene un contenido de ácido maléico del 15,2% en peso en presencia de NaOH como base y con grados de neutralización del 12,5%, 25% y 50%. Después de la preparación se neutraliza completamente el (co)polímero.

Las técnicas bosquejadas, con un grado mayor o menor de neutralización, conducen a copolímeros que a su vez son neutralizados completamente o al menos parcialmente. Muchas aplicaciones, sin embargo, requieren polímeros que tienen una fracción muy alta de grupos COOH no neutralizados. Con el propósito de obtener una densidad muy alta de grupos de grupos COOH, se desea además una fracción muy alta de ácido dicarboxílico.

El estado del arte citado anteriormente, sin embargo, muestra que cuando el grado de neutralización se retrae por debajo del 20%, la fracción de ácido dicarboxílico no polimerizada en el producto crece. Naturalmente el problema de la fracción residual de ácido dicarboxílico no polimerizado en el polímero es mayor entre más alta la fracción empleada de ácido dicarboxílico.

En principio es posible mejorar la copolimerización del ácido dicarboxílico, y para reducir las fracciones residuales de ácido dicarboxílico no polimerizado, elevando la temperatura de polimerización. Esto se muestra, por ejemplo, en EP-A 075 820 en los ejemplos 1 y 7. Los ejemplos también muestran, sin embargo, que el incremento en temperatura está acompañado por una reducción muy marcada en el peso molecular del copolímero.

Un objetivo de la invención fue el de suministrar un proceso para preparar copolímeros a partir de ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados y ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados de reacción lenta que comprende más de 20% en peso del ácido dicarboxílico pero en vez de eso exhibe un bajo grado de neutralización de menos del 20% y un bajo contenido de ácido dicarboxílico monomérico residual y también, además, un peso molecular promedio M_w de al menos 3000 g/mol.

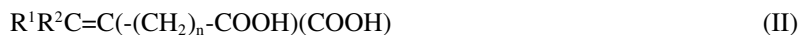
Por lo tanto, se ha proveído un proceso para preparar copolímeros ricos en carboxilato a partir de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen un peso molecular promedio M_w de al menos 3000 g/mol por medio de polimerización de radicales libres en solución acuosa de los siguientes monómeros:

(A) 30% a 79,99% en peso de al menos un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado,

(B) 20,01% a 70% en peso de al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado de fórmula general



y/o



o de los anhídridos correspondientes y/o otros derivados hidrolizables, siendo R¹ y R² independientemente uno del otro H o una cadena recta o ramificada, un radical alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o, en el caso de (I), siendo tanto R¹ como R² un radical alquileo opcionalmente sustituido que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, y siendo n un entero de 0 a 5,

y

(C) 0% a 40% en peso de al menos un comonómero etilénicamente insaturado adicional, diferente de (A) y (B),

estando basadas las cantidades en cada caso sobre la cantidad total de todos los monómeros empleados.

en donde la polimerización se lleva a cabo en presencia de 2 a 19,9% en moles de al menos una amina, con base en la cantidad total de todos los grupos COOH de los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, a una temperatura de menos de 130°C.

ES 2 309 788 T3

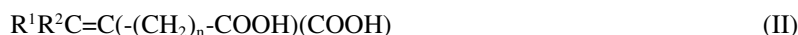
En un segundo aspecto de la invención, se han proveído copolímeros ricos en carboxilato que tienen un peso molecular promedio M_w de al menos 3000 g/mol y contienen como unidades monoméricas:

(A) 30% a 79,99% en peso de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados,

(B) 20,01% a 70% en peso de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados de fórmula general



y/o



siendo R^1 y R^2 independientemente uno del otro H o una cadena recta o ramificada, un radical alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o, en el caso de (I), siendo tanto R^1 como R^2 un radical alquileo opcionalmente sustituido que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, y siendo n un entero de 0 a 5,

y

(C) 0% a 40% en peso de comonómeros etilénicamente insaturados adicionales

obtenibles por medio del proceso bosquejado.

Un tercer aspecto de la invención provee el uso de tales copolímeros para el tratamiento de superficies. Ellos son particularmente adecuados para el tratamiento de superficies metálicas, especialmente para pasivación de metales y en particular para pasivación de zinc, aluminio, y superficies galvanizadas y aluminizadas.

Los copolímeros de la invención son además adecuados como aglutinantes para sustratos fibrosos o granulados.

Sorprendentemente, se ha encontrado que a través del uso de las cantidades descritas de aminas se pueden obtener copolímeros base que exhiben un bajo grado de neutralización pero que sin embargo exhiben de igual modo una fracción residual baja de ácido dicarboxílico no polimerizado. Esto también fue sorprendente teniendo en cuenta que el uso de amoníaco no produce resultados ventajosos. Se pueden obtener copolímeros que tengan una fracción muy alta de ácidos dicarboxílicos copolimerizados pero que tienen sin embargo un peso molecular comparativamente alto.

Los polímeros de la invención exhiben propiedades de desempeño claramente mejoradas.

En el contexto de la utilidad de la pasivación de metales, se puede lograr un control mucho mejor de la corrosión que cuando se utilizan copolímeros que tienen un grado mayor de neutralización que han sido preparados utilizando otras bases. En el contexto de la utilidad del aglomerante para sustratos fibrosos o granulados, se obtiene una fuerza de aglutinación mayor y se logró una pérdida reducida por lixiviación.

Los detalles de la invención vienen a continuación.

Para los procesos de la invención, se utilizan los monómeros (A) y (B). Opcionalmente también es posible utilizar monómeros (C), diferentes de (A) y (B).

El monómero (A) es al menos un ácido monocarboxílico monoetilénicamente insaturado. También es posible, desde luego, utilizar mezclas de dos o más ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados diferentes.

Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados adecuados (A) comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido vinil acético o si no monoésteres C_1 - C_4 de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados. Los monómeros preferidos son el ácido acrílico y el ácido metacrílico, siendo particularmente preferido el ácido acrílico.

Se utiliza un 30% a 79,99% en peso del monómero (A), en particular de 30 a 79,9% en peso, estando la cantidad basada en la cantidad total de todos los monómeros empleados para el proceso. Se prefiere utilizar de 40% a 78% en peso del monómero (A), más preferiblemente de 45% a 77% en peso y muy preferiblemente de 55% a 76% en peso.

El monómero (B) es al menos un ácido dicarboxílico monoetilénicamente insaturado de fórmula general $(\text{HOOC})\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2(\text{COOH})$ (I) y/o $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}(-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH})(\text{COOH})$ (II).

También es posible utilizar mezclas de dos o más monómeros diferentes (B). En el caso de (I) el monómero en cuestión puede ser en cada caso la forma cis y/o la forma trans. Los monómeros pueden ser utilizados también en la forma de los anhídridos carboxílicos correspondientes o de otros derivados de ácido carboxílico hidrolizable. Donde los grupos COOH están localizados en forma cis es posible utilizar con una ventaja particular anhídridos cíclicos.

ES 2 309 788 T3

R¹ y R² independientemente uno del otro son H o una cadena recta o ramificada, un radical alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, el radical alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Más preferiblemente R¹ y/o R² son H y/o un grupo metilo. El radical alquilo puede contener opcionalmente también sustituyentes adicionales, siempre y cuando ellos no tengan efectos adversos sobre las propiedades de desempeño del polímero o de el proceso.

En el caso de la fórmula (I) una posibilidad adicional es que R¹ y R² sean ambos un radical alquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden también opcionalmente estar sustituidos adicionalmente. Preferiblemente, el anillo formado a partir del doble enlace y del radical alquilo contiene de 5 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de radicales alquilo contienen en particular un radical 1,3-propileno o un radical 1,4-butileno, que pueden contener también sustituyentes adicionales del grupo alquilo. n es un entero desde 0 hasta 5, preferiblemente desde 0 hasta 3 y muy preferiblemente 0 ó 1.

Ejemplos de monómeros adecuados (B) de la fórmula (I) comprenden ácido maléico, ácido fumárico, ácido metil fumárico, ácido metil maléico, ácido dimetil maléico y también, si es apropiado, los anhídridos cíclicos correspondientes. Los ejemplos de fórmula (II) comprenden ácido metilén malónico y ácido itacónico. Se da preferencia al uso de monómeros de la fórmula (I), se da preferencia particular al ácido maléico y al anhídrido maléico.

Se utiliza de 20,01% hasta 70% en peso de los monómeros (B), en particular de 20,1 hasta 70% en peso, estando basada la cantidad en la cantidad total de todos los monómeros utilizados para el proceso. Se da preferencia al uso de 22% hasta 60% en peso del monómero (B), más preferiblemente de 23% hasta 55% en peso y muy preferiblemente de 25% hasta 45% en peso.

Además de los monómeros (A) y (B) es opcionalmente posible utilizar también uno o más monómeros etilénicamente insaturados (C). Aparte de estos no se utilizan monómeros adicionales.

Los monómeros (C) sirven para mejorar las propiedades del copolímero. Desde luego, se pueden utilizar también dos o más monómeros diferentes (C). Una persona capacitada en el arte los selecciona de acuerdo con las propiedades deseadas del copolímero. Los monómeros (C) son así mismo polimerizables por medio de radicales libres.

Preferiblemente son de igual modo monómeros monoetilénicamente insaturados. En casos particulares, sin embargo, se pueden utilizar también pequeñas cantidades de monómeros que tienen dos o más grupos polimerizables. Esto permite que el copolímero se entrelace en un grado menor.

Los monómeros (C) pueden ser monómeros ácidos y/o básicos y/o neutros. Preferiblemente son monómeros neutros y/o monómeros básicos.

Los ejemplos de monómeros adecuados (C) comprenden en particular monómeros que contienen ácido fosfórico y/o grupos de ácido fosfórico. Puede hacerse mención aquí en particular del ácido vinil fosfónico, del ácido monovinil fosfato, del ácido alilfosfónico, del monoalil fosfato, del ácido 3-butenilfosfónico, del mono-3-butenil fosfato, del mono(4-viniloxibutil)fosfato, del fosfonoxietil acrilato, del fosfonoxietil metacrilato, del mono(2-hidroxi-3-viniloxipropil)fosfato, del mono(1-fosfonoxi-metil-2-viniloxietil)fosfato, del mono(3-aliloxi-2-hidroxi-3-viniloxipropil)fosfato, del mono-2-(aliloxi-1-fosfonoximetiletil)fosfato, del 2-hidroxi-4-viniloximetil-1,3,2-dioxafosfolo y del 2-hidroxi-4-aliloximetil-1,3,2-dioxafosfolo. También es posible utilizar sales y/o ésteres, especialmente monoalquilo C₁ a C₈, dialquilo y también, si es apropiado, trialquilo ésteres de ácido fosfórico y/o monómeros que contienen grupos de ácido fosfórico.

También son adecuados los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico, tales como el ácido alilsulfónico, el ácido metailsulfónico, el estirensulfonato, el ácido vinil sulfónico, el ácido aliloxibencenosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o el ácido 2-(metacrililo) etil sulfónico y/o las sales y/o ésteres de los mismos, por ejemplo.

Los monómeros ácidos comprenden además, por ejemplo, monoamidas de ácido maléico.

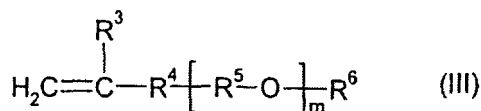
Los ejemplos de monómeros sustancialmente neutros (C) comprenden ésteres de alquilo C₁ a C₁₈ o ésteres de hidroxialquilo C₁ a C₄ del ácido (met)acrílico, tales como metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, isopropil (met)acrilato, butil (met)acrilato, hexil (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato, hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato o butano-1,4-diol monoacrilato, (metil)estireno, maleimida o una N-alquilmaleimida.

También son adecuados los vinil o alil éteres tales como, por ejemplo, el metil vinil éter, el etil vinil éter, el propil vinil éter, el isobutil vinil éter, el 2-etilhexil vinil éter, el ciclohexil vinil éter, el 4-hidroxibutil vinil éter, el decil vinil éter, el dodecil vinil éter, el octadecil vinil éter, el 2-(dietilamino)etil vinil éter, el 2-(di-n-butilamino)etil vinil éter o el metil diglicol vinil éter, y los correspondientes compuestos alilo. Así mismo es posible utilizar vinil ésteres tales como, por ejemplo, vinil acetato o vinil propionato.

Los ejemplos de monómeros básicos comprenden acrilamidas y acrilamidas alquil sustituidas, tales como acrilamida, metacrilamida, N-tert-butilacrilamida o N-metil (met)acrilamida.

ES 2 309 788 T3

También es posible utilizar monómeros alcoxilados, especialmente monómeros etoxilados. Particularmente adecuados son los monómeros alcoxilados que se derivan de ácido acrílico o ácido metacrílico y tienen la fórmula general (III)



en la cual las variables tienen el siguiente significado:

R³ es hidrógeno o metilo;

R⁴ es -(CH₂)_x-O, -CH₂-NR⁷-, -CH₂-O-CH₂-CR⁸R⁹-CH₂-O- o -CONH-; COO-(éster)

R⁵ son radicales alquileo C₂-C₄ idénticos o diferentes, que pueden estar dispuestos en bloques o en forma aleatoria, siendo la fracción de radicales etileno al menos 50% en moles;

R⁶ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, -SO₃M o -PO₃M₂;

R⁷ es hidrógeno o -CH₂-CR¹=CH₂;

R⁸ es -O-[R⁵-O]_n-R⁶, siendo posible para los radicales -[R⁵-O]_n- ser diferentes de los otros radicales -[R⁵-O]_n- presentes en la fórmula I;

R⁹ es hidrógeno o etilo;

M es metal alquilo o hidrógeno, preferiblemente hidrógeno,

m es 1 a 250, preferiblemente 2 a 50, más preferiblemente 3 a 10; y

x es 0 ó 1.

Los ejemplos de monómeros entrelazadores comprenden moléculas que tienen dos o más grupos etilénicamente insaturados, siendo ejemplos los di(met)acrilatos tales como el etilén glicol di(met)acrilato o el butano-1,4-diol di(met)acrilato o los poli(met)acrilatos tales como el trimetilolpropano tri(met)acrilato u otros di(met)acrilatos de oligoalquileo o polialquilén glicoles tales como el di, tri o tetraetilén glicol di(met)acrilato. Otros ejemplos comprenden vinil (met)acrilato o butanodiol divinil éter.

Las personas capacitadas hacen una selección apropiada de los monómeros (C) de acuerdo con las propiedades deseadas del polímero y de acuerdo con la aplicación deseada del polímero.

Para uso para el tratamiento de superficies metálicas se prefiere como monómero (C) utilizar monómeros que contienen ácido fosfónico y/o grupos de ácido fosfórico, particularmente ácido vinilfosfónico o sus sales y/o sus ésteres C₁ a C₈. Los monómeros (C) particularmente preferidos son el ácido vinilfosfónico o sus sales y/o sus ésteres C₁ a C₈.

Para uso para la aglutinación de fibras, los comonómeros particularmente adecuados (C) son los ésteres (met)acrílicos tales como, por ejemplo, el metil (met)acrilato, el etil (met)acrilato, el propil (met)acrilato o el butil (met)acrilato.

La cantidad de todos los monómeros (C) empleados suman una cantidad desde 0% hasta 40% en peso, en particular de 0 a 30% en peso, con base en la cantidad total de todos los monómeros empleados para el proceso. Preferiblemente, la cantidad es desde 0% hasta 20% en peso, más preferiblemente desde 1% hasta 15% y muy preferiblemente desde 2% hasta 10% en peso. Si están presentes monómeros de entrelazamiento (C) su cantidad no debe exceder generalmente el 5%, preferiblemente el 2% en peso, con base en la cantidad total de todos los monómeros empleados para el proceso. La cantidad puede ser por ejemplo desde 10 ppm hasta 1% en peso.

Los monómeros (C) que incluyen ácido fosfónico y/o grupos de ácido fosfórico, en particular ácido vinilfosfónico o sales de los mismos y/o ésteres C₁ a C₈ de los mismos, pueden ser usados también convenientemente en cantidades relativamente grandes. Cuando se utilizan tales monómeros (C), se los utiliza en cantidades desde 5% hasta 40% en peso, preferiblemente desde 10% hasta 30% en peso, más preferiblemente desde 15% hasta 28%, y muy preferiblemente desde 20% hasta 25% en peso.

Los monómeros utilizados se polimerizan por medio de radicales libres en solución acuosa.

ES 2 309 788 T3

El término “acuoso” significa que el solvente o el diluyente utilizados contienen agua como su principal constituyente. Además, sin embargo, pueden haber también fracciones de solventes orgánicos miscibles en agua y, si es apropiado, pequeñas cantidades de emulsificantes. Esto puede ser conveniente con el propósito de mejorar la solubilidad de ciertos monómeros, particularmente de monómeros (C), en el medio de reacción.

5 El solvente o diluyente utilizados en consecuencia contienen al menos 50% en peso de agua, con base en la cantidad total de solvente. Además es posible utilizar uno o más solventes miscibles en agua. Puede hacerse mención aquí en particular de alcoholes, siendo un ejemplo los monoalcoholes tales como el etanol, el propanol o el isopropanol, dialcoholes tales como el glicol, el dietilén glicol o los polialquilén glicoles, y derivados de los mismos. Los alcoholes
10 preferidos son propanol e isopropanol. Preferiblemente, la fracción acuosa es al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 80% en peso, muy preferiblemente al menos 90% en peso. Con preferencia muy particular se emplea agua exclusivamente.

15 La cantidad de cada uno de los monómeros utilizados la escogen las personas capacitadas en el arte de modo que los monómeros sean solubles en el solvente o diluyente particulares utilizados. Los monómeros de solubilidad relativamente pobre, en consecuencia, son utilizados por las personas capacitadas en el arte únicamente hasta el grado en que son solubles. Si es adecuado, es posible añadir pequeñas cantidades de emulsificantes con el propósito de incrementar la solubilidad.

20 De acuerdo con la invención, la polimerización se lleva a cabo en la presencia de 2 hasta 19,9% en moles de al menos una amina. Esta figura se basa en la cantidad total de todos los grupos COOH del ácido monocarboxílico (A) y de los ácidos dicarboxílicos (B). Otros grupos ácidos que pueden estar presentes son pasados por alto. En otras palabras, por lo tanto, los grupos COOH son parcialmente neutralizados. Desde luego también es posible utilizar una mezcla de dos o más aminas orgánicas.

25 Las aminas utilizadas pueden tener uno o más grupos amino primarios y/o secundarios y/o terciarios y también la correspondiente cantidad de grupos orgánicos. Los grupos orgánicos pueden ser grupos alquilo, aralquilo, arilo o alquilarilo. Preferiblemente son grupos alquilo de cadena recta o ramificada. Las aminas pueden contener adicionalmente grupos funcionales adicionales. Tales grupos funcionales preferidos incluyen grupos OH y/o grupos éter. También es
30 posible utilizar aminas que no son fácilmente solubles en agua por sí mismas, ya que se forman en contacto con los iones de amonio de monómeros ácidos y esto aumenta convenientemente la solubilidad en agua. Las aminas pueden ser también etoxiladas.

35 Los ejemplos de aminas adecuadas incluyen mono, di y trialquilaminas C₁-C₈ lineales, cíclicas y/o ramificadas, mono, di o trialcanolaminas C₁-C₈ lineales o ramificadas, especialmente mono, di o trialcanolaminas, alquil éteres C₁-C₈ lineales o ramificados de mono, di o trialcanolaminas lineales o ramificadas, y oligoaminas y poliaminas tales como dietilentriamina, por ejemplo.

40 Las aminas pueden ser también aminas heterocíclicas, tales como, por ejemplo, morfolina, piperazina, imidazol, pirazol, triazoles, tetrazoles y piperidina, por ejemplo. Con una ventaja particular es posible utilizar heterociclos que tienen propiedades inhibitorias de la corrosión. Los ejemplos incluyen benzotriazol y/o toliltriazol. Por medio de esta combinación es posible mejorar las propiedades adicionales del control de la corrosión.

45 Adicionalmente es posible también utilizar aminas que contienen grupos etilénicamente insaturados, especialmente aminas monoetilénicas. Las aminas de esta clase realizan una doble función, como amina para neutralización y como monómero (C). A manera de ejemplo se puede utilizar alilamina.

Una persona capacitada en el arte hace una selección apropiada de las aminas.

50 Se da preferencia a aminas que tienen únicamente un grupo amino. Se da preferencia adicionalmente a mono, di, trialcanolaminas C₁-C₈ lineales o ramificadas, dando preferencia particular a la mono, di o trietanolamina y/o a los correspondientes productos etoxilados.

55 La cantidad de amina utilizada es preferiblemente de 2 a 18% en moles, más preferiblemente de 3 a 16% en moles y muy preferiblemente de 4 a 14% en moles. Se da preferencia muy particular a 5 hasta 7% en moles y a 11 hasta 14% en moles.

60 La amina puede ser añadida antes o durante la polimerización. Preferiblemente se añade antes, o al menos cuando comienza la polimerización. La base se puede añadir ya sea toda de una vez o durante un período de tiempo que corresponde como máximo al período completo de reacción. La amina puede ser añadida al suministro de monómero, ya sea al ácido monocarboxílico o al ácido dicarboxílico, o a ambos, y medida con ellos. En otras palabras, por consiguiente, se miden los ácidos carboxílicos parcialmente en la forma de las correspondientes sales de amonio. Preferiblemente, se mide la amina directamente en la carga inicial. Con el propósito de llevar a cabo la polimerización
65 ha probado ser apropiado incluir el ácido dicarboxílico o, según sea apropiado, su anhídrido cíclico en la carga inicial y después de eso medir la amina, antes de medir monómeros y/o un iniciador adicionales, sin ninguna intención de que este procedimiento deba definir la invención.

ES 2 309 788 T3

La polimerización por radicales libres se inicia preferiblemente por medio del uso de iniciadores de polimerización adecuados que pueden ser activados térmicamente. Alternativamente, pueden ser activados por medio, por ejemplo, de radiación apropiada. Los iniciadores de radicales libres deben ser solubles en el solvente de la reacción, preferiblemente solubles en agua.

5

Entre los iniciadores de polimerización que pueden ser activados térmicamente se da preferencia a los iniciadores que tienen una temperatura de descomposición en el rango desde 30 hasta 150°C, en particular desde 50 hasta 120°C. Esta figura de la temperatura se basa, como es usual, en una vida media de 10 h.

10 Todos los compuestos que se descomponen en radicales bajo las condiciones de polimerización pueden ser utilizados como iniciadores, tales como, por ejemplo, peroxo compuestos inorgánicos, tales como peroxodisulfatos, especialmente peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio y preferiblemente peroxodisulfato de sodio, hidroperóxidos, peroxosulfatos, percarbonatos y peróxido de hidrógeno y los que son llamados iniciadores redox. Se da preferencia al uso de iniciadores solubles en agua. En muchos casos es conveniente emplear mezclas de diferentes
15 iniciadores, por ejemplo, mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio o peroxodisulfatos de potasio. Se pueden emplear mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio en cualquier proporción deseada.

Los peroxo compuestos orgánicos adecuados son peróxido de diacetilo, peróxido de di-tert-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(o-tololoilo), peróxido de succinilo, peracetato de tert-butilo, permaleato de tert-butilo, perisobutirato de tert-butilo, perpivalato de tert-butilo, peroctoato de tert-butilo, perneodecanoato de tert-butilo, perbenzoato de tert-butilo, peróxido de tert-butilo, hidroperóxido de tert-butilo, hidroperóxido de cumeno, tert-butil peroxi-2-etilhexanoato y diisopropil peroxidicarbamato.

25 Los iniciadores preferidos son, adicionalmente, los azo compuestos. Estos pueden ser solubles en solventes orgánicos, como en el caso por ejemplo del 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato), 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamida, 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropion-5-amida), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], y 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida). Se da preferencia al uso de compuestos solubles en agua, tales como el dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(5-metil-2-imidazolin-2-il)propano], disulfatodihidrato de 2,2'-azobis[2(2-imidazolin-2-yl)propano], tetrahidrato de 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metil-10-propionamidina], diclorhidrato de 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il]propano}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)2-hidroxietil]propionamida}, 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), 2,2'-azobis[2-(3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-il)propano], diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], y 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida}, por ejemplo.

Los iniciadores adicionalmente preferidos son los iniciadores redox. Los iniciadores redox incluyen como componente oxidantes al menos uno de los compuestos peroxo como se especificó anteriormente y como componente reductor, por ejemplo, ácido ascórbico, glucosa, sorbosa, sulfito ácido de amonio o de metal alcalino, sulfito, tiosulfato, hiposulfito, pirosulfito o sulfuro, o hidroximetilsulfoxilato de sodio. Como componente reductor en el catalizador redox se prefiere utilizar ácido ascórbico o pirosulfito de sodio. Con base en la cantidad de monómeros empleados en la polimerización se hace uso por ejemplo desde 1×10^{-5} hasta 1% en moles del componente de reducción del catalizador redox.

45

En combinación con los iniciadores y/o los sistemas iniciadores redox, es posible además de utilizar catalizadores de metal de transición, siendo ejemplos sales de hierro, de cobalto, de níquel, de cobre, de vanadio y de manganeso. Las sales adecuadas son, por ejemplo, sulfato de hierro (II), cloruro de cobalto (II), sulfato de níquel (II) y cloruro de cobre (I). Usualmente se utiliza la sal de metal de transición con acción reductora en una cantidad de 0,1 hasta 1000 ppm, con base en la suma de los monómeros. Una ventaja particular la poseen, por ejemplo, por medio de combinaciones de peróxido de hidrógeno y sales de hierro (II), tal como una combinación de 0,5% hasta 30% en peso de peróxido de hidrógeno y 0,1 hasta 500 ppm de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$, con base en cada caso en la suma de los monómeros.

Los ejemplos de fotoiniciadores adecuados incluyen acetofenona, éteres de benzoína, bencil dialquil cetonas y derivados de los mismos.

Se prefiere utilizar iniciadores térmicos, dando preferencia a compuestos azo solubles en agua y compuestos peroxo solubles en agua. Se da preferencia particular a compuestos peroxo inorgánicos, especialmente peróxido de hidrógeno y en particular peroxodisulfato de sodio o mezclas de los mismos, opcionalmente en combinación con 0,1 a 500 ppm de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$. Se da preferencia muy particular al peróxido de nitrógeno.

60

Desde luego también es posible utilizar mezclas de diferentes iniciadores, a condición de que no se afecten adversamente entre sí. La cantidad la determina la persona capacitada en el arte de acuerdo con el copolímero deseado. Generalmente hablando se utiliza desde 0,05% hasta 30%, preferiblemente desde 0,1% hasta 15%, y más preferiblemente desde 0,2% hasta 8% en peso del iniciador, con base en la cantidad total de todos los monómeros.

65

Además, en una forma que es en principio conocida, también es posible utilizar reguladores adecuados, tales como mercaptoetanol, por ejemplo. Preferiblemente no se utilizan reguladores.

ES 2 309 788 T3

De acuerdo con la invención, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de menos de 130°C. Esto asegura que los polímeros tengan un peso molecular suficiente M_w , pero al menos un M_w de 3000 g/mol.

5 Aparte de ésta, la temperatura puede ser variada por la persona capacitada en el arte dentro de límites amplios, dependiendo de la naturaleza de los monómeros utilizados, de la naturaleza del iniciador, y del copolímero utilizado. Una temperatura mínima que ha probado ser apropiada aquí es una temperatura de aproximadamente 60°C. La temperatura se puede mantener constante durante la polimerización o se pueden correr otros perfiles de temperatura.

10 Preferiblemente la temperatura de polimerización es de 75 hasta 125°C, más preferiblemente de 80 hasta 120°C, muy preferiblemente de 90 hasta 110°C, y, por ejemplo, de 95 hasta 105°C.

15 La polimerización se puede llevar a cabo en aparatos convencionales para polimerización por radicales libres. Cuando se opera por encima de la temperatura de ebullición del agua o de la mezcla de agua y solventes adicionales, se utiliza un recipiente adecuado de presión; de lo contrario, la polimerización se puede operar en forma despresurizada.

En el curso de la polimerización se ha probado regularmente apropiado incluir al ácido dicarboxílico y/o a los anhídridos correspondientes en la carga inicial en la forma de una solución acuosa. Después de eso, se puede añadir la amina apropiadamente en la forma de una solución acuosa. En solución acuosa, particularmente en presencia de la amina, los anhídridos carboxílicos sufren más o menos hidrólisis rápida para formar los correspondientes ácidos dicarboxílicos. Después de eso es posible medir el ácido monocarboxílico, monómeros adicionales (C) si procede, y el iniciador, apropiadamente igualmente en la forma de una solución acuosa. Los tiempos de suministro que han probado ser apropiados van desde 0,5 h hasta 24 h, preferiblemente 1 h hasta 12 h y más preferiblemente 2 h hasta 8 h. En esta forma la concentración de los ácidos monocarboxílicos que reaccionan más fácilmente en la solución acuosa se mantiene relativamente baja. Esto reduce la tendencia para el ácido monocarboxílico de reaccionar consigo mismo, y la incorporación resultante de las unidades de ácido dicarboxílico dentro del copolímero es más uniforme. El suministro de todos los monómeros puede ser seguido por un período de reacción posterior, de 0,5 hasta 3 h, por ejemplo. Esto asegura que la reacción de polimerización procede en la medida de lo posible hasta terminación. La terminación se puede lograr también midiendo nuevamente al iniciador de polimerización.

30 La persona capacitada, sin embargo, también puede dese luego llevar a cabo la polimerización de otra manera.

No solamente los anhídridos carboxílicos sino también otros monómeros utilizados que contienen grupos hidrolizables, tales como ésteres, por ejemplo, pueden bajo ciertas circunstancias sufrir hidrólisis completa o parcial, dependiendo de las condiciones de polimerización. Los copolímeros contienen entonces los monómeros con el grupo ácido resultante de la hidrólisis, en forma copolimerizada, o contienen además tanto grupos no hidrolizados como grupos hidrolizados al lado uno del otro.

Los copolímeros sintetizados se pueden aislar de la solución acuosa por medio de métodos habituales conocidos por la persona capacitada: por ejemplo, por medio de evaporación de la solución, de secado por atomización, de secado por congelación o por precipitación. Desde luego también se pueden purificar los polímeros por medio de métodos de purificación conocidos por aquellos capacitados en el arte, como por ejemplo por medio de ultrafiltración.

45 Con preferencia particular, sin embargo, los copolímeros no se aíslan de la solución acuosa en absoluto después de la polimerización, y tampoco se los purifica; en vez de eso, se utilizan tal cual las soluciones resultantes de las soluciones de copolímero.

Con el propósito de facilitar ese uso directo en curso, la cantidad de solvente acuoso debe ser tal desde el comienzo que la concentración del polímero en el solvente sea apropiada para la aplicación. Una concentración que ha probado ser particularmente apropiada es aquella desde 15 hasta 70% en peso, con base en la suma de todos los componentes, preferiblemente desde 20% hasta 65%, más preferiblemente desde 25% hasta 60%, y, por ejemplo, desde 45% hasta 55% en peso.

Por medio del proceso de la invención es posible obtener copolímeros ricos en carboxilato parcialmente neutralizados.

55 La composición de los copolímeros corresponde sustancialmente a la proporción empleada de los monómeros (A), (B) y, opcionalmente (C). Como regla general, por lo tanto, los copolímeros contienen desde 30% hasta 79,99% en peso de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, desde 20,01% hasta 70% en peso de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados de fórmula general $(\text{HOOC})\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2(\text{COOH})$ (I) y/o $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}(-\text{CH}_2)_n-\text{COOH}(\text{COOH})$ (II), y, si procede, desde 0% hasta 30% en peso de comonómeros etilénicamente insaturados adicionales (C), siendo R^1 , R^2 y n como se definió anteriormente.

60 Donde los derivados hidrolizables de los monómeros (B) han utilizado al polímero, dependiendo de la tasa de hidrólisis y de las condiciones, pueden incluir también fracciones de monómeros no hidrolizados.

65 A pesar de la pequeña cantidad de base, el proceso de la invención conduce sin embargo a copolímeros que contienen únicamente pequeñas cantidades de ácidos dicarboxílicos no copolimerizados.

ES 2 309 788 T3

La fracción residual de ácidos dicarboxílicos no copolimerizados en el producto es menor que cuando se utilizan otras bases.

5 Aún en el caso de polímeros que tienen contenidos relativamente altos de ácido dicarboxílico, el contenido residual generalmente no es superior al 2% en peso, con base en el copolímero.

La cantidad residual de ácidos monocarboxílicos (A) es así mismo muy baja, y es generalmente no superior al 0,1% en peso, con base en el copolímero.

10 En general, los copolímeros tienen un grado de neutralización de los grupos COOH de todas las unidades de ácido monocarboxílico y dicarboxílico de 2 a 19,9% en moles, con relación a la cantidad total de todos los grupos COOH en las unidades de ácido monocarboxílico y/o dicarboxílico. En general, el grado de neutralización es un producto simple de la cantidad de amina originalmente añadida. Dependiendo de la naturaleza de la amina, sin embargo, particularmente de su volatilidad y basicidad, también es posible que pequeñas cantidades de la amina se pierdan en el curso de la
15 polimerización y/o de la elaboración. Cuando se utilizan los monómeros básicos (C), el grado de neutralización puede, bajo ciertas circunstancias, ser también más alto que aparente a partir de la cantidad de amina. Dentro del producto las aminas están generalmente en la forma de iones amonio, aunque dependiendo de la basicidad de la amina también es posible que existan ciertas fracciones de la amina en forma no protonada en el producto.

20 Los copolímeros de la invención son solubles o al menos dispersables en agua o en mezclas de solvente acuoso que contienen al menos 50% en peso de agua, estando consciente la persona capacitada en el arte de que la solubilidad de los polímeros ricos en COOH puede ser muy dependiente del pH. El término “dispersable en agua” significa que aunque la solución no es enteramente clara, el polímero está sin embargo distribuido allí en forma homogénea y también que no sedimenta. Los copolímeros en cuestión son preferiblemente solubles en agua.

25 El pH de los polímeros es generalmente menor a 5, preferiblemente menor a 4 y más preferiblemente menor a 3.

El peso molecular M_w (peso promedio) de los copolímeros de la invención es de al menos de 3000 g/mol, preferiblemente al menos 5000 g/mol, más preferiblemente al menos 8000 g/mol y muy preferiblemente 15000 g/mol.
30 También es posible obtener pesos moleculares de más de 1.000.000 g/mol. Normalmente M_w es de 3000 g/mol hasta 1.500.000 g/mol, preferiblemente de 5000 g/mol hasta 1.000.000 g/mol, más preferiblemente de 8000 g/mol hasta 750.000 g/mol, y, por ejemplo, de 15.000 g/mol hasta 500.000 g/mol. El peso molecular lo determina la persona calificada en el arte de acuerdo con la aplicación deseada.

35 Los copolímeros preferidos comprenden ácido acrílico y ácido maléico como monómeros y también, si procede, comonómeros adicionales (C). Comonómeros adicionales pueden ser preferiblemente monómeros que contienen grupos de ácido fosfórico o fosfónico, siendo un ejemplo el ácido vinilfosfónico, o ésteres (met)acrílicos tales como, por ejemplo, metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato o butil (met)acrilato.

40 Se da particular preferencia a copolímeros que comprenden ácido acrílico, ácido maléico y 5 a 40% en peso de monómeros (C) que comprenden grupos de ácido fosfónico y/o de ácido fosfórico. El monómero (C) es preferiblemente ácido vinil fosfónico o sales del mismo y/o ésteres C_1 a C_8 del mismo, más preferiblemente ácido vinilfosfónico.

45 Un aspecto adicional de la presente invención se relaciona con el uso de los copolímeros de la invención para el tratamiento de superficies. Estas pueden ser, por ejemplo, superficies metálicas, o la superficie de fibras o materiales textiles. La alta densidad de los grupos COOH no neutralizados logra una adhesión particularmente buena para los copolímeros sobre las superficies.

50 Los polímeros de la invención se pueden utilizar en particular para el tratamiento de superficies metálicas. Para este propósito se pueden utilizar los polímeros de la invención en particular como componentes de formulaciones correspondientes. Por ejemplo, como componentes de limpiadores, soluciones desoxidantes, inhibidores de corrosión y/o formulaciones para pasivación.

55 Los copolímeros de la invención pueden ser utilizados con la ventaja particular de pasivar superficies metálicas o para formar capas de pasivación sobre metales. Ellos son particularmente adecuados para pasivación libre de cromo. En vez del término “capa de pasivación” se usa también frecuentemente como sinónimo el término “recubrimiento de conversión”, y algunas veces también el término “capa de pretratamiento” o “capa de post tratamiento”, dependiendo de que etapa del proceso de pasivación ocurra.

60 Cualquier superficie metálica deseada puede ser tratada, en particular pasivada, por medio de los polímeros de la invención. Preferiblemente, sin embargo, las superficies en cuestión son aquellas de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. Estas pueden ser las superficies de estructuras o de piezas de trabajo compuestas completamente de dichos metales y/o aleaciones. Alternativamente, ellas pueden ser las superficies de estructuras recubiertas con Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, siendo posible para las estructuras estar compuestas de otros materiales: otros metales, aleaciones, polímeros o compuestos, por ejemplo. La superficie en cuestión puede ser en particular aquella de hierro galvanizado o de acero galvanizado o no galvanizado. El acero puede ser de aceros de alta aleación o de baja aleación. En una modalidad particular del proceso es la superficie de una tira de metal, en particular electrolíticamente galvanizada o acero galvanizado por inmersión en caliente. En una modalidad preferida adicional puede ser un cuerpo de automóvil.

ES 2 309 788 T3

Las aleaciones de Zn o las aleaciones de Al son conocidas por la persona capacitada en el arte. Esta persona selecciona el tipo y cantidad de los constituyentes de la aleación de acuerdo con la aplicación final deseada. Los constituyentes típicos de las aleaciones de zinc para el proceso por inmersión en caliente incluyen, en particular, Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu o Cd. Los componentes de la aleación típica en aleaciones de Zn depositados electrolíticamente son Ni, Fe, Co y Mn. Los constituyentes típicos de las aleaciones de aluminio contienen, en particular, Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu o Ti. Las aleaciones en cuestión pueden ser también aleaciones de Al/Zn en las cuales el Al y el Zn están presentes aproximadamente en igual cantidad. El acero recubierto con tales aleaciones se encuentra disponible en el comercio.

Para el tratamiento de superficies metálicas, es posible utilizar con preferencia copolímeros de ácido maléico-ácido acrílico que tienen un contenido de ácido maléico de 20,01% hasta 40% en peso, por ejemplo de 25% hasta 40% en peso. Se da más preferencia a terpolímeros de 55% hasta 78%, preferiblemente de 65% hasta 78%, y más preferiblemente de 65% hasta 75% en peso de ácido acrílico, 20,01% hasta 34% en peso, preferiblemente 21% hasta 34%, y más preferiblemente 22% hasta 30% en peso de ácido maléico, y 1% hasta 24,99%, preferiblemente 2% hasta 24%, y más preferiblemente de 5 hasta 22% en peso de ácido vinilfosfónico, que en ciertas circunstancias pueden estar presentes también en parte en la forma de sus ésteres.

A manera de ejemplo es posible utilizar un terpolímero de 71% hasta 73% en peso de ácido acrílico, de 23% hasta 25% en peso de ácido maléico y de 3% hasta 5% en peso de ácido vinilfosfónico.

Los ejemplos adicionales incluyen terpolímeros de 55% hasta 62% en peso de ácido acrílico, de 20,01% hasta 22% en peso de ácido maléico y de 16% hasta 24% en peso de ácido vinilfosfónico y terpolímeros de 65% hasta 70% en peso de ácido acrílico, de 21% hasta 25% en peso de ácido maléico y de 6% hasta 12% en peso de ácido vinilfosfónico.

Preferiblemente los copolímeros que tienen un peso molecular relativamente alto M_w son utilizados para el tratamiento de superficies metálicas; en particular, los copolímeros con M_w desde 5000 hasta 1,5 millones de g/mol, preferiblemente desde 10.000 hasta 1 millón de g/mol, más preferiblemente desde 20.000 hasta 800.000 g/mol y muy preferiblemente desde 50.000 hasta 500.000 g/mol.

Los polímeros que tienen un peso molecular M_w desde 10.000 hasta 100.000 g/mol, preferiblemente desde 15.000 hasta 80.000 g/mol, más preferiblemente desde 20.000 hasta 50.000 g/mol y por ejemplo desde 20.000 hasta 30.000 g/mol, pueden ser utilizados en el caso de terpolímeros de ácido acrílico/ácido maléico/ácido vinilfosfónico.

Los copolímeros de la invención se utilizan para tratar superficies metálicas preferiblemente en la forma de una preparación adecuada. La preparación empleada contiene al menos:

- uno o más copolímeros de la invención,
- agua o una mezcla de solvente acuoso que contiene al menos 50% en peso de agua, y
- opcionalmente componentes adicionales.

Preferiblemente, únicamente se utiliza agua como solvente. Los componentes adicionales de una mezcla son solventes miscibles en agua. Los ejemplos incluyen monoalcoholes tales como metanol, etanol o propanol, alcoholes superiores tales como etilén glicol o polioles poliéter y o bien alcoholes tales como butil glicol o metoxipropanol. Si se emplea una mezcla acuosa, la mezcla comprende preferiblemente al menos 65%, más preferiblemente al menos 80% y muy preferiblemente al menos 95% en peso de agua. Las figuras se basan en cada caso en la cantidad total de todos los solventes.

Con preferencia particular, se emplean las soluciones que contienen polímero que resultan inmediatamente de la polimerización. Donde sea apropiado ellas pueden ser también diluidas adicionalmente y/o se pueden añadir componentes adicionales.

La concentración de los copolímeros de la invención en la preparación la determina la persona capacitada en el arte de acuerdo con la aplicación final deseada. A manera de ejemplo, el espesor de la capa de pasivación depende de la tecnología del proceso escogida para la aplicación, pero también, por ejemplo, de la viscosidad de la composición utilizada para la pasivación. En general, una concentración que ha probado ser apropiada va desde 0,01 g/l hasta 500 g/l, preferiblemente desde 0,1 g/l hasta 200 g/l, y más preferiblemente desde 0,5 g/l hasta 100 g/l. Las concentraciones establecidas se basan en la preparación en la forma lista para ser usada. En general, es posible preparar primero un concentrado, que únicamente se disuelve *in situ* con agua u, opcionalmente, otras mezclas de solvente hasta la concentración deseada. Las concentraciones de 0,1 hasta 100 g/l han probado ser adecuadas en el método de inmersión. Las preparaciones de concentración relativamente alta, en particular aquellas que tienen desde 150 hasta 300 g/l, han probado también ser adecuadas para uso en los procesos en los cuales el exceso de la preparación es eliminado o removido en otra forma.

La preparación utilizada de acuerdo con la invención es ácida. Generalmente tiene un pH de 0,5 a 6, siendo posible escoger rangos más estrechos de pH dependiendo del sustrato y de la forma de aplicación y también del período de tiempo para el cual se expone la superficie a la preparación. A manera de ejemplo, el pH se ajusta preferiblemente en el

ES 2 309 788 T3

rango desde 1 hasta 4 para el propósito de tratar las superficies de aluminio y, cuando se trata zinc o acero galvanizado, preferiblemente en el rango de 1 a 5.

5 El pH de la preparación se puede controlar por medio de la naturaleza y concentración de los copolímeros de la invención, y así se produce automáticamente.

10 Alternativamente, como una opción, la preparación puede comprender además al menos un ácido orgánico o inorgánico o mezclas de los mismos. Los ejemplos de ácidos adecuados incluyen ácidos fosforados, ácidos azufrados o ácidos nitrogenados tales como ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido amido sulfónico, ácido p-tolueno sulfónico, ácido m-nitrobenzeno sulfónico y derivados de los mismos, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido fórmico o ácido acético. El ácido se lo selecciona preferiblemente del grupo que consiste de HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , ácido fórmico o ácido acético. Se da preferencia particular al H_3PO_4 y/o al HNO_3 . También es desde luego posible utilizar mezclas de diferentes ácidos. Los ejemplos de ácidos fosfónicos incluyen 1-hidroxietano-1, ácido 1-difosfónico (HEDP), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido aminotri(metilenofosfónico) (ATMP), ácido etilendiaminotetra(metilenofosfónico) (EDTMP) o ácido dietilentriaminopenta (metilenofosfónico) (DTPMP).

20 La naturaleza y concentración del ácido en la preparación la determina la persona capacitada en el arte de acuerdo con la aplicación final deseada y el pH. Una concentración que ha probado ser aprobada está generalmente entre 0,01 g/l y 30 g/l, preferiblemente entre 0,05 g/l y 3 g/l, y más preferiblemente entre 0,1 g/l y 5 g/l.

Más allá de los componentes establecidos, la preparación puede incluir también opcionalmente otros componentes.

25 Los componentes presentes opcionalmente pueden ser, por ejemplo, iones de metales de transición y compuestos de metales de transición, tales como aquellos de Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Ti, Zr, Hf, Bi, Cr y/o de los lantánidos, por ejemplo. Ellos también pueden ser compuestos de elementos de un grupo principal, tales como Si y/o Al, por ejemplo. Los compuestos pueden ser usados por ejemplo en la forma de los complejos acuosos respectivos. Alternativamente ellos pueden ser complejos con otros ligandos, tales como complejos de flúor de Ti (IV), Zr (IV) o Si (IV), por ejemplo, u oxometalatos tales como MoO_4^{2-} o WO_4^{2-} , por ejemplo. Ellos pueden ser también óxidos, 30 tales como ZnO, por ejemplo. Además, también es posible utilizar complejos con ligandos típicos que forman quelatos como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA) o ácido metilglicinodiacético (MGDA).

35 Los componentes adicionales pueden ser, preferiblemente, un ión metálico disuelto seleccionado del grupo de Zn^{2+} , Mg^{2+} o Ca^{2+} . Los iones pueden estar en la forma de iones metálicos hidratados o alternativamente pueden estar en la forma de compuestos disueltos, compuestos complejos por ejemplo. En particular los iones pueden tener enlaces complejos con los grupos ácidos del polímero. Preferiblemente la especie en cuestión es Zn^{2+} o Mg^{2+} , y con muy particular preferencia es Zn^{2+} . La preparación preferiblemente no incluye iones metálicos adicionales además de estos.

40 Si iones metálicos adicionales o compuestos metálicos están presentes, sin embargo, las preparaciones en cuestión son preferiblemente preparaciones que no incluyen compuestos de cromo. Además, preferiblemente, no debe haber fluoruros metálicos o fluoruros de complejos metálicos. La pasivación utilizando los polímeros de la invención es por lo tanto, preferiblemente, una pasivación libre de cromo, más preferiblemente una pasivación libre de flúor y libre de cromo.

En el contexto del uso de la invención, se prefiere además no utilizar ninguno de los iones de metales pesados diferentes a aquellos de zinc y de hierro, y en particular no iones de níquel, de manganeso, ni de cobalto.

50 Si están presentes, la cantidad de los iones metálicos del grupo de Zn^{2+} , Mg^{2+} o Ca^{2+} es de 0,01% hasta 25%, preferiblemente de 0,5% hasta 20%, más preferiblemente de 1% hasta 15%, y muy preferiblemente de 3% a 12%, en cada caso en peso con base en la cantidad total de todos los polímeros en la formulación.

55 Los iones metálicos del grupo de Zn^{2+} , Mg^{2+} o Ca^{2+} se utilizan preferiblemente como fosfatos. Los fosfatos en cuestión pueden ser cualquier clase de fosfatos. A manera de ejemplo ellos pueden ser ortofosfatos o difosfatos. Para la persona capacitada en el arte es claro que, en solución acuosa, dependiendo del pH y la concentración, puede existir un equilibrio entre los diferentes estados de disociación de los iones. Los ejemplos de compuestos adecuados incluyen $\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, ZnH_2PO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ o $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, o los hidratos correspondientes de los mismos.

60 Los iones zinc y los iones fosfato pueden ser añadidos alternativamente en forma separada uno del otro. A manera de ejemplo, es posible utilizar los iones metálicos en la forma de los nitratos correspondientes, y los fosfatos pueden ser utilizados en la forma de ácido fosfórico. También es posible utilizar compuestos insolubles o escasamente solubles, siendo los ejemplos los correspondientes carbonatos, óxidos, hidratos de óxido o hidróxidos, que son disueltos bajo la influencia del ácido.

65 Si están presentes, la cantidad de los iones fosfato en la formulación es generalmente de 0,01% hasta 25%, preferiblemente de 0,5% hasta 20%, más preferiblemente de 1% hasta 25%, y muy preferiblemente de 5% hasta 25%, en peso calculado en cada caso como ácido ortofosfórico y con base en la cantidad total de los polímeros en la formulación.

ES 2 309 788 T3

Los componentes opcionales adicionales incluyen compuestos activos de superficie, inhibidores de corrosión, auxiliares típicos de galvanizado u otros polímeros adicionales diferentes de los polímeros de la invención.

5 La persona capacitada en el arte hace una selección apropiada entre los componentes opcionales que son posibles en principio, y las cantidades de los mismos, de acuerdo con la aplicación deseada.

Los ejemplos de inhibidores adicionales de inhibición incluyen butinediol, alcohol propargílico y sus derivados etoxilados, y también heterociclos tales como benzotriazol y tolitriazol. Estos compuestos se pueden utilizar con ventaja particular como bases durante la síntesis actual de los copolímeros.

10 Los ejemplos de componentes adicionales incluyen aminas, tales como hidroxilamina, alquilaminas y alcanolaminas, por ejemplo, o sales, tales como nitritos o nitratos, por ejemplo.

Se pueden utilizar polímeros adicionales para mejorar las propiedades de la capa. En este contexto es posible utilizar en particular polímeros que contengan grupos ácidos y, muy preferiblemente, polímeros que contengan grupos COOH. Los ejemplos de tales polímeros incluyen ácidos poliacrílicos de diferente peso molecular u otros copolímeros de ácido acrílico y otros monómeros ácidos. Estos pueden ser también copolímeros de ácido acrílico/ácido maléico, que difieren simplemente en términos del contenido de monómero de los copolímeros de la invención.

20 La cantidad de tales polímeros secundarios no debe exceder generalmente el 50% en peso, con base en la cantidad de todos los polímeros empleados. Preferiblemente, su cantidad es de 0% hasta 30%, más preferiblemente de 0% hasta 20% y muy preferiblemente de 0% hasta 10% en peso.

Para la pasivación de superficies metálicas, se trata la superficie del metal con la preparación, por ejemplo por medio de rociado, inmersión o de rodillo. Después de una operación de inmersión se puede remover el exceso de solución de tratamiento de la pieza de trabajo permitiéndole a ésta que escurra; en el caso de láminas metálicas, hojas de metal o similares, se puede remover alternativamente el exceso de solución de tratamiento por medio de compresión o de secado con un rodillo de goma, por ejemplo. Durante el tratamiento, al menos partes del polímero utilizado y también los componentes adicionales de la preparación son quimisorbidos por la superficie del metal y/o reaccionan con la superficie, a fin de que ocurra una unión sólida entre la superficie y los componentes. El tratamiento con la preparación tiene lugar generalmente a temperatura ambiente, aunque esto no pretende en principio cancelar la posibilidad de temperaturas más altas. En general, el tratamiento tiene lugar entre 20 y 90°C, preferiblemente entre 25 y 80°C y más preferiblemente entre 30 y 60°C. Para este propósito se puede calentar el baño con la formulación, o bien puede concretarse una temperatura elevada automáticamente, por medio de la inmersión de metal caliente dentro del baño.

La pasivación es preferiblemente una pasivación sustancialmente libre de cromo. Esto pretende hacer notar que se podrían añadir pequeñas cantidades, como máximo, de compuestos de cromo, con el propósito de mejorar las propiedades de la capa de pasivación. La cantidad no debe exceder del 2%, preferiblemente el 1% y más preferiblemente el 0,5% en peso de cromo, con base en todos los constituyentes de la composición. Si se van a utilizar compuestos de cromo entonces se deben utilizar preferiblemente compuestos de cromo (III). El contenido de Cr (VI), sin embargo, se debe conservar en cualquier caso en un nivel tan bajo que el contenido de Cr (VI) sobre el metal pasivado no exceda de 1 mg/m².

45 Con preferencia particular, la pasivación es una pasivación libre de cromo, esto es, la preparación utilizada no incluye compuestos de Cr en absoluto. El término "libre de cromo", sin embargo, no elimina la posibilidad de la entrada de pequeñas cantidades de cromo dentro del proceso indirectamente o en forma no intencional. Por ejemplo, donde se pasivan aleaciones, utilizando el proceso de la invención, que incluye cromo como un constituyente de la aleación, el acero que contiene Cr por ejemplo, está siempre dentro de los límites de las posibilidades que pequeñas cantidades de cromo en el metal que va a ser tratado se disuelva por la preparación utilizada para el proceso y puede por lo tanto pasar dentro de la preparación en forma no intencional. Aún en el caso donde se utilizan tales metales, con las consecuencias resultantes, el proceso debe ser considerado aún como "libre de cromo".

55 El tratamiento puede ser una operación "sin enjuague", en la cual se seca directamente la solución del tratamiento en un horno de secado inmediatamente después de su aplicación, sin enjuague. También es posible, sin embargo, enjuagar la superficie, después del tratamiento, con un líquido de limpieza, en particular con agua, con el propósito de remover residuos de la preparación utilizada, de la superficie.

60 El tratamiento de la superficie del metal con la preparación puede realizarse en forma discontinua o, preferiblemente, en forma continua. Un proceso continuo es particularmente adecuado para tratar tiras de metal. La tira de metal en este caso corre a través de una cuba o un aparato de rociado con la preparación y también, opcionalmente, a través de un pretratamiento adicional o estaciones de postratamiento. Un proceso continuo para producir tiras de acero puede incluir, por ejemplo, una estación de galvanizado, seguida por un aparato para pasivación con la preparación.

65 El período de tratamiento lo determina la persona capacitada en el arte de acuerdo con las propiedades deseadas de la capa, la composición utilizada para el tratamiento, y con las condiciones técnicas limitantes. Puede ser sustancialmente menos de un segundo o dos o más minutos. En el caso del proceso continuo, ha probado ser particularmente apropiado poner en contacto a la superficie con la preparación durante un tiempo de 1 a 60 s.

ES 2 309 788 T3

Después del tratamiento se remueve el solvente utilizado. Su remoción puede tener lugar a temperatura ambiente por simple evaporación al aire a temperatura ambiente.

Alternativamente, la remoción del solvente puede ser asistida por medios auxiliares adecuados: por ejemplo por calentamiento y/o pasando corrientes de gas, en particular corrientes de aire, sobre la superficie tratada. La evaporación del solvente puede ser ayudada por ejemplo por medio de emisores de IR, o además, por ejemplo, por secado en un túnel de secado. Una temperatura que ha probado ser apropiada para el secado es aquella entre 30°C y 210°C, preferiblemente entre 40°C y 120°C y más preferiblemente entre 40°C y 80°C. Esto se refiere al pico de temperatura encontrado sobre el metal (Temperatura pico del metal (PMT)), que puede ser medida por medio de métodos familiares para la persona capacitada en el arte (por ejemplo medición infrarroja sin contacto o determinación de la temperatura con tiras para análisis unidas en forma adhesiva). La temperatura de secado debe ser más alta, si procede, y es escogida en consecuencia por la persona capacitada en el arte.

El proceso de la invención puede opcionalmente incluir también una o más etapas de pretratamiento. A manera de ejemplo se puede limpiar la superficie metálica, antes de la pasivación con la preparación utilizada de acuerdo con la invención, con el propósito por ejemplo de remover grasas o aceites. Puede ser limpiada también con ácido antes de la pasivación, con el propósito de remover depósitos de óxido, incrustaciones, una protección temporal contra la corrosión y similares. Además, la superficie debe ser lavada, si procede, también con agua, después y entre tales etapas de pretratamiento, y para remover los residuos de soluciones de enjuague o soluciones desoxidantes.

La capa de pasivación puede ser también entrelazada adicionalmente. Para este propósito se puede mezclar un entrelazador a la preparación. Una opción alternativa es tratar primero al metal con la preparación y luego tratar la capa con un entrelazador adecuado: por ejemplo, rociarlo con la solución de un entrelazador.

Los entrelazadores adecuados deben ser solubles en agua o al menos solubles en dicha mezcla de solventes acuosos. Los ejemplos de entrelazadores adecuados incluyen, en particular, a aquellos que contienen al menos 2 grupos de entrelazadores seleccionados del grupo de grupos azirano, grupos oxirano o grupos tiirano. Los detalles adicionales de entrelazadores adecuados están descritos en nuestra solicitud aún no publicada DE 103 49 728,5, expresamente incorporada con relación a este punto.

Por medio de los procesos de la invención se puede obtener una capa de pasivación en particular sobre una superficie metálica que incluye Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. En el transcurso de tal tratamiento, se disuelve una parte del metal que va a ser protegido y se lo reincorpora inmediatamente dentro de una película del óxido sobre la superficie del metal. La estructura precisa y la composición de la capa de pasivación son desconocidas para nosotros. Sin embargo, así como los óxidos amorfos habituales de aluminio o de zinc y, cuando sea apropiado, de otros metales, también incluye los productos de reacción del polímero y, si procede, del entrelazador y/o de otros componentes de la formulación. La composición de la capa de pasivación generalmente no es homogénea; en vez de eso, los componentes parecen exhibir gradientes de concentración.

La combinación de un alto contenido de grupos COOH y un bajo grado de procedimientos de neutralización, particularmente de polímeros ácidos, como resultado de los cuales la “disolución incipiente” anteriormente mencionada de la superficie del metal procede hasta un efecto particularmente bueno y resulta en una excelente protección contra la corrosión.

El espesor de la capa de pasivación la ajusta la persona capacitada en el arte de acuerdo con las propiedades deseadas de la capa. En general, el espesor es de 0,01 hasta 3 μm , preferiblemente de 0,1 hasta 2,5 μm , más preferiblemente de 0,2 hasta 2 μm , muy preferiblemente de 0,3 hasta 1,5 μm y por ejemplo de 1 hasta 2 μm . El espesor puede ser influenciado, por ejemplo, a través de la naturaleza y la cantidad de los componentes aplicados y también por medio del tiempo de exposición. Además, es posible utilizar parámetros técnicos del proceso para influenciar el espesor: por medio del uso de rodillos o de rodillos de goma para remover la solución de tratamiento aplicada en exceso, por ejemplo.

Se determina el espesor de la capa por medio de pesaje diferencial antes y después de la exposición de la superficie del metal a la composición utilizada de acuerdo con la invención, asumiendo que la capa tiene una densidad específica de 1 kg/l. En el texto más adelante “espesor de la capa” siempre se refiere a una variable determinada en esta forma, sin tomar en cuenta la densidad específica real de la capa. Estas capas delgadas son suficientes para obtener una excelente protección contra la corrosión. Las capas delgadas de este tipo garantizan que las dimensiones de las piezas de trabajo pasivadas se mantengan.

La presente descripción provee además una superficie metálica que incluye a la capa de pasivación de la invención. La capa de pasivación se aplica directamente sobre la superficie actual del metal. En una modalidad preferida, la superficie del metal en cuestión es aquella de una tira de metal hecha de acero, que incluye un recubrimiento de Zn o una aleación de Zn y sobre la cual se ha aplicado una capa de pasivación de la invención. También puede ser el cuerpo de un automóvil que ha sido recubierto con la capa de pasivación de la invención.

La superficie metálica con su capa de pasivación puede ser en principio recubierta en una forma conocida con una o más capas de color o para efectuar capas de pintura. Las pinturas típicas, su composición y las secuencias de capa típicas en el caso de dos o más capas de pintura son en principio conocidas por la persona capacitada en el arte. En

ES 2 309 788 T3

este contexto se encontró que la pasivación de la invención mejora la adhesión de la pintura y genera una protección contra migración por debajo de la película.

5 La pasivación con uso inventivo de los polímeros se puede emplear en diferentes etapas del proceso. Se puede llevar a cabo, por ejemplo, en las premisas de un fabricante de acero. En ese caso se puede galvanizar una tira de acero en un proceso continuo e inmediatamente después de galvanizar, puede ser pasivada por medio de tratamiento con la formulación utilizada de acuerdo con la invención. La pasivación en esta etapa es frecuentemente denominada por la persona capacitada en el arte como un “postratamiento”.

10 La pasivación en cuestión puede ser únicamente una pasivación temporal, que sirve para proteger contra la corrosión durante el almacenamiento y transporte y/o durante etapas adicionales del proceso, y se remueve nuevamente antes de aplicar la protección permanente contra la corrosión. Los copolímeros ácidos pueden ser removidos de la superficie nuevamente limpiándola con soluciones alcalinas acuosas.

15 Alternativamente, el tratamiento de protección contra la corrosión puede ser un tratamiento permanente, que permanece sobre el embobinado o la pieza de trabajo moldeada terminada y se le suministran capas adicionales de pintura. La pasivación en esta etapa es frecuentemente denominada por la persona capacitada en el arte como un “pretratamiento”.

20 Las láminas metálicas, tiras u otros productos metálicos semiterminados pasivados y, si procede, pintados, pueden ser procesados adicionalmente hasta piezas de trabajos metálicas, tales como un cuerpo de automóvil, por ejemplo. En general, esto requiere al menos de una etapa de separación y de una etapa de formación. Los componentes más grandes pueden ser ensamblados después de eso a partir de partes individuales. La formación involucra un cambio en la forma del material, generalmente en contacto con una herramienta. El moldeado puede ser por ejemplo un moldeado por compresión, tal como laminado o repujado, moldeado compresivo por tensión, tal como estirado en frío, estirado profundo, torneado o repujado, moldeo por tensión tal como alargamiento o ensanchamiento, moldeo por flexión tal como curvado, curvado por enrollamiento o curvado de aristas, y moldeo de corte tal como torneado o dislocación.

25 A través del uso de los copolímeros de la invención con un bajo grado de neutralización se obtienen capas de pasivación cuyo efecto de protección contra la corrosión es significativamente más alto que cuando se utilizan homopolímeros conocidos o copolímeros de ácido acrílico y/o de ácido maléico con un grado más alto de neutralización.

30 Una ventaja adicional del tratamiento de la invención de la tira de metal es que aquella tira sea protegida aún en estado no pintado contra la formación de herrumbre blanca, sin que sea necesario utilizar reactivos que contienen cromato o hexafluorometalatos. Los hexafluorometalatos son activos únicamente en mezclas de composición compleja, cuya composición debe ser continuamente examinada durante la operación y mantenida dentro de un estrecho marco por medio de medición individual posterior de componentes individuales. En el caso de los procesos de la invención, tal medición posterior, favorablemente, puede ser omitida.

35 Un aspecto adicional de la presente invención se relaciona con el uso de los copolímeros de la invención para enlazamiento de sustratos, particularmente para enlazamiento de sustratos fibrosos y/o granulados. Los ejemplos de tales sustratos incluyen fibras, trozos o pedazos de diferentes materiales naturales y/o sintéticos.

40 Para aglutinación del sustrato es posible utilizar con preferencia copolímeros de ácido acrílico-ácido maléico que tienen un contenido de ácido maléico del 25% al 50% en peso, siendo ejemplos de los mismos copolímeros que contienen 25%, 30% ó 50% en peso de ácido maléico.

45 Para aglutinación del sustrato se prefiere utilizar copolímeros que no tienen peso molecular muy alto M_w , particularmente copolímeros con un M_w de 3.000 a 500.000 g/mol, preferiblemente de 5.000 a 250.000 g/mol, más preferiblemente de 8.000 a 120.000 g/mol y muy preferiblemente de 10.000 a 100.000 g/mol.

50 Para la aglutinación de sustratos se utilizan los copolímeros de la invención preferiblemente como componentes de formulaciones aglutinantes, especialmente formulaciones aglutinantes térmicamente curables, que contienen al menos:

- 55
- uno o más copolímeros de la invención,
 - uno o más entrelazadores, y también
 - 60 - opcionalmente un solvente adecuado o mezcla de solventes, y
 - opcionalmente componentes adicionales.

65 La aglutinación puede tener lugar, por ejemplo, por medio de la mezcla de trozos o pedazos o similares con la formulación de aglutinación para formar molduras, tal como láminas por ejemplo, que son moldeadas y curadas. También es posible primero dar forma a las molduras y luego tratarlas con la formulación aglutinadora y efectuar el curado. Un ejemplo es el moldeo de materiales fibrosos, tal como telas no tejidas, tejidos o esteras, por ejemplo, que son reforzadas mecánicamente utilizando la formulación aglutinante.

ES 2 309 788 T3

El solvente de la formulación es preferiblemente agua o una mezcla acuosa de solventes, en particular una mezcla acuosa de solventes que contiene al menos 50% en peso de agua, como se definió anteriormente.

5 Con ventaja particular es posible utilizar, sin elaboración y/o purificación adicionales, las soluciones de los copolímeros de la invención en la medida en que ellos resultan directamente de la polimerización. Si procede, se las puede diluir adicionalmente y/o se pueden añadir componentes adicionales.

10 Los entrelazadores cuya idoneidad es conocida en principio, son compuestos que contienen al menos 2 grupos funcionales que pueden reaccionar con los copolímeros de la invención. Donde un solvente que se utiliza debe ser soluble en el solvente o mezcla de solventes. Preferiblemente, los entrelazadores utilizados son solubles en agua. En general, los entrelazadores reaccionan únicamente a elevada temperatura con los copolímeros de la invención, sin ninguna intención de que la invención se vea restringida a ello. También es desde luego posible utilizar mezclas de dos o más entrelazadores diferentes.

15 Los ejemplos de entrelazadores adecuados incluyen en particular compuestos que tienen al menos 2 grupos OH. Estos reaccionan a elevada temperatura con los grupos COOH del copolímero utilizado de acuerdo con la invención, y tiene lugar la esterificación. Los iones H⁺ de grupos COOH adicionales sirven como catalizadores de esterificación. Como resultado del alto contenido de grupos COOH y del bajo grado de neutralización de los copolímeros utilizados de acuerdo con la invención, procede la catálisis ácida, convenientemente, con eficiencia particular. Se obtiene un alto
20 grado de entrelazamiento aún bajo condiciones comparativamente suaves.

Los ejemplos de compuestos que tienen al menos 2 grupos OH incluyen polialcoholes sencillos tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, pentaeritritol, neopentil glicol, glucosa, sorbitol, hexanodiol, glicerol o polivinil alcohol. Detalles adicionales de entrelazadores basados en alcanoles son divulgados, por ejemplo en WO 97/31059.

25 Los compuestos que tienen al menos 2 grupos OH pueden contener también preferiblemente grupos funcionales adicionales. Puede hacerse mención aquí en particular de grupos amino. Los ejemplos de tales entrelazadores incluyen di o trialcanolaminas tal como, por ejemplo, dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina, butildietanolamina o metildiisopropanolamina. Se da preferencia particular a la trietanolamina.

30 La ventaja particular de los entrelazadores de esta clase con grupos básicos adicionales es que ellos ya pueden ser utilizados convenientemente como bases en el curso de la preparación del copolímero. En ese caso, el copolímero preparado ya incluye al entrelazador completo o al menos parte del mismo.

35 Puede hacerse uso también de entrelazadores con otros grupos funcionales, tal como con grupos amino primarios, por ejemplo. Los ejemplos incluyen poliaminas u otros aminoácidos tales como la lisina. También es posible desde luego utilizar mezclas de diferentes entrelazadores.

40 Los copolímeros de la invención y los entrelazadores son usualmente utilizados en una proporción entre sí tal que la proporción molar de grupos carboxilo de los copolímeros de la invención que se emplean con respecto a los grupos de entrelazamiento de los entrelazadores, en otras palabras los grupos OH, es por ejemplo desde 20:1 hasta 1:1, preferiblemente desde 8:1 hasta 5:1 y más preferiblemente desde 5:1 hasta 1,7:1.

45 Si se utilizan los entrelazadores con grupos básicos, ha probado ser particularmente apropiado limitar su cantidad de tal manera que aún después de que ha sido añadido el entrelazador, el grado equivalente de neutralización de los polímeros utilizados de acuerdo con la invención no excede de 19,9% en moles, con base en los grupos COOH, aunque la invención no está restringida a esto. En esta forma, se obtienen telas no tejidas cuya resistencia es particularmente buena.

50 Las formulaciones aglutinantes se pueden preparar, por ejemplo, por medio de simple mezcla de los entrelazadores con los copolímeros de la invención o con una solución acuosa de los copolímeros de la invención. Una solución acuosa particularmente adecuada es la solución de copolímero obtenida por medio de la polimerización.

55 El entrelazador se puede añadir tan pronto como inmediatamente después de finalizada la polimerización, y esta mezcla se mantiene lista para su uso. Alternativamente, desde luego, se puede añadir el entrelazador en forma tardía, poco antes de utilizarla. Cuando se utilizan entrelazadores con grupos amino, tal como trietanolamina, por ejemplo, la adición se puede hacer convenientemente en el transcurso de la polimerización actual. Cumple entonces una doble función como entrelazador y como amina en el transcurso de la polimerización.

60 Las formulaciones aglutinantes pueden incluir adicionalmente componentes adicionales. La identidad y cantidad de tales componentes depende de la aplicación final respectiva.

A manera de ejemplo, es posible utilizar aceleradores de la reacción, especialmente aceleradores de fósforo de la reacción. Los detalles adicionales de tales aceleradores se divulgan en la WO 97/21059, página 11. Preferiblemente
65 no están presentes aceleradores de fósforo para la reacción.

Adicionalmente es posible utilizar catalizadores de esterificación, tales como ácido sulfúrico o ácido p-toluenosulfónico. Preferiblemente no están presentes catalizadores ácidos de esterificación adicionales.

ES 2 309 788 T3

Otros componentes adicionales incluyen, por ejemplo, colorantes, pigmentos, biocidas, plastificantes, espesantes o promotores de adhesión, siendo ejemplos los alcoxisilanos, tales como γ -aminopropiltriethoxisilano, agentes de reducción y catalizadores de transesterificación o retardantes de llama tales como los silicatos de aluminio, hidróxidos de aluminio, o boratos, emulgentes iónicos o no iónicos, hidrofobizantes tal como siliconas, por ejemplo, o agentes de retención.

También es posible utilizar polímeros adicionales diferentes de los polímeros de la invención. En este contexto es posible utilizar en particular polímeros que incluyen grupos ácidos y, muy particularmente, polímeros que incluyen grupos COOH. Los ejemplos de tales polímeros incluyen ácidos poliacrílicos de diferentes pesos moleculares u otros copolímeros de ácido acrílico y otros monómeros ácidos. Estos pueden ser copolímeros de ácido acrílico/ácido maléico que se diferencian de los copolímeros de la invención únicamente en términos del contenido de monómeros. También es posible, sin embargo, utilizar otros polímeros, tales como dispersiones (dispersiones de acrilatos, estireno-butadieno), resinas epóxicas, resinas de poliuretano o resinas de melamina/formaldehído, por ejemplo.

La cantidad de tales polímeros secundarios generalmente no debe exceder el 50% en peso, con base en la cantidad de todos los polímeros utilizados. Preferiblemente su cantidad es de 0 hasta 30% en peso, más preferiblemente de 0 a 20% en peso y muy preferiblemente de 0 a 10% en peso.

Se pueden utilizar las formulaciones de aglutinantes con los copolímeros de la invención para producir redes de fibras. Los ejemplos de tales materiales incluyen redes no tejidas de celulosa, acetato de celulosa, ésteres y éteres de celulosa, algodón, cáñamo, sisal, yute, lino, fibras de coco o fibras de banana, corcho, fibras animales, tales como lana o pelos, y, en particular, redes no tejidas de fibras sintéticas o inorgánicas, tal como fibras de aramida, fibras de carbono, fibras de poliacrilonitrilo, fibras poliestéricas, fibras de PVC o fibras minerales (lana de vidrio y asbesto). Se aglutinan las redes de fibras no aglutinadas (redes de fibras no tratadas), esto es, se consolidan o refuerzan mecánicamente, por medio de la utilización de formulaciones aglutinantes de la invención. Se da preferencia a las redes de fibras minerales y a las redes de fibras naturales.

Para uso como aglutinantes de redes de fibras, las formulaciones pueden incluir en particular a los siguientes aditivos: silicatos, siliconas, compuestos de boro, lubricantes, y agentes de humectación.

La formulación aglomerante se aplica a la red de fibras no tratadas por medio de recubrimiento, rociado, impregnación o remojo. La cantidad aplicada es convenientemente tal que la proporción en peso de la red de fibras no tratadas con respecto a los componentes de la formulación aglutinante, sin tener en cuenta al solvente o solventes, es de 25:1 hasta 1:1, preferiblemente desde 20:1 hasta 3:1.

La aplicación de la formulación de aglutinante a la red de fibras no tratadas es generalmente seguida por secado preferiblemente entre 100°C y 400°C, en particular entre 130°C y 280°C, muy preferiblemente entre 130 y 230°C, durante un período preferiblemente de 10 segundos hasta 10 minutos, en particular de 10 segundos hasta 3 minutos.

Las redes de fibras resultantes aglomeradas utilizando los copolímeros de la invención tienen una mayor resistencia a la flexión en estado seco y húmedo comparado con los aglomerantes convencionales que contienen carboxilato. En virtud de la alta densidad de COOH, los polímeros se adhieren muy bien a las redes no tratadas. Debido al contenido relativamente bajo de monómero residual, se presentan emisiones de nivel más bajo en el transcurso de la preparación y uso de las redes, y las redes tienen menor olor. La pérdida por lixiviación durante el uso en estado húmedo es menor, lo cual le confiere a las redes aglomeradas una resistencia consistentemente alta.

Las redes aglutinadas de fibra, especialmente redes de fibra mineral, son adecuadas para el uso como membranas de material para techar, como materiales base para papel de empapelar, o como revestimientos interiores o materiales base para elaborar recubrimientos, por ejemplo, de PVC. Para uso como membranas de material para techar, las redes aglomeradas de fibra están generalmente recubiertas con bitumen.

Las formulaciones de aglutinante con los copolímeros de la invención pueden ser usadas adicionalmente como aglomerantes para aislantes elaborados a partir de las fibras anteriormente mencionadas, particularmente fibras inorgánicas tal como fibras minerales (lana de vidrio y asbesto). Las fibras para aislantes son producidas industrialmente en gran medida por medio de fundidos repujados de las materias primas minerales correspondientes, como lo describe por ejemplo en EP-A 567 480. La fracción predominante de las fibras minerales o las fibras de vidrio utilizadas en los aislantes tienen un diámetro entre 0,5 y 20 μm y una longitud entre 0,5 y 10 cm.

En el contexto de esta utilidad es posible utilizar con ventaja una solución acuosa. Los ejemplos de componentes adicionales en la formulación del aglomerante en el contexto de esta aplicación incluyen hidrofobizantes tales como aceites de silicona, por ejemplo, alcoxisilanos tales como 3-aminopropiltriethoxisilano, por ejemplo, como un agente de acoplamiento, aceites solubles o emulsionables como lubricantes y aglutinantes de polvo, y también auxiliares de humectación.

La formulación acuosa se aplica preferiblemente en el transcurso de la producción de los aislantes por medio de rociado directamente sobre las fibras producidas en forma reciente mientras que están calientes aún. El agua se evapora predominantemente y la formulación aglomerante permanece, en forma sustancialmente no curada, adhiriéndose como un material viscoso "bastante sólido" a las fibras. Estas esteras de fibra que contienen aglomerante son transportadas

ES 2 309 788 T3

por medio de correas transportadoras a través de un horno de curado. Allí se cura la resina con temperaturas de horno de aproximadamente 150 hasta 350°C. Después del horno de curado se procesan las esteras aislantes apropiadamente para su uso final, esto es, se cortan en una forma adecuada para el usuario final.

5 Las formulaciones aglomerantes son también adecuadas para producir almohadillas abrasivas, siendo ejemplos de las mismas los limpiadores o desengrasantes de sartenes basados en redes de fibra aglomerada. Las fibras utilizadas para esta aplicación incluyen, en particular fibras naturales y fibras sintéticas, tales como poliamidas, por ejemplo. En el caso de los limpiadores o desengrasantes, las redes de fibra se consolidaron preferiblemente por medio de un método de rociado.

10 Las formulaciones de aglomerante son también adecuadas para producir materiales a base de madera tales como aglomerados y fibra prensada, que pueden ser producidos por medio de madera desintegrada pegada tal como pedazos de madera y fibras de madera, por ejemplo (consultar Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ta edición, 1976, volumen 12, páginas 709-727).

15 La resistencia al agua de los materiales a base de madera se puede mejorar por medio de la adición a las formulaciones de aglomerante de una dispersión acuosa de parafina habitual en el comercio o de otros hidrofobizantes, o la adición de tales hidrofobizantes anticipadamente o después a las fibras, trozos o virutas.

20 La producción de aglomerante es conocida en principio y está descrita por ejemplo en H. J. Deppe, K. Ernst Taschenbuch der Spanplattentechnik, 2da edición, Verlag Leinfelden 1982. Los detalles adicionales de la producción están también descritos en WO 97/31059, página 13 línea 29 hasta la página 14 línea 27.

25 Las formulaciones de aglomerante son adicionalmente adecuadas para la producción de madera contrachapada y madera de carpintería de acuerdo con los procesos de producción comúnmente conocidos.

30 Otros materiales de fibra natural también, tales como sisal, yute, cáñamo, lino, kenaf, fibras de coco, fibras de banana y otras fibras naturales, pueden ser procesadas con las formulaciones del aglomerante que incluyen a los copolímeros de la invención para formas tablas y molduras. Los materiales de fibra natural pueden ser utilizados también en mezclas con fibras sintéticas, tales como polipropileno, polietileno, poliésteres, poliamidas o poliacrilonitrilo. Estas fibras sintéticas pueden en este caso funcionar también como coaglomerantes junto con los copolímeros de la invención. La fracción de las fibras sintéticas es preferiblemente menos del 50%, en particular menos del 30% y muy preferiblemente menos del 10% en peso, con base en todos los pedazos, virutas o fibras. Las fibras se pueden procesar por medio del método empleado para las fibras de madera prensada. Alternativamente, las esteras preformadas de fibra natural pueden ser impregnadas con las formulaciones, con o sin la adición de un auxiliar de humectación. Las esteras impregnadas son luego comprimidas, en estado aglomerado húmedo o presecadas, a temperaturas entre 100 y 250°C y presiones entre 10 y 100 bar, por ejemplo, para formar tablas o partes moldeadas.

40 Una aplicación adicional de los copolímeros de la invención es su uso en la fabricación de materiales abrasivos, particularmente papel abrasivo, paño abrasivo tejido, almohadillas abrasivas u otros artículos abrasivos. En este contexto se emplean los granos de arena abrasivos habituales, con base por ejemplo en corindón, cuarzo, granate, piedra pómez, tripel, carburo de silicio, esmeril, alúminas, zirconios, harina fósil, arena, yeso, carburo de boro, boruros, carburos, nitruros, óxido de cerio o silicatos. Los materiales abrasivos se pueden fabricar, por ejemplo aplicando primero una formulación acuosa del aglomerante al soporte apropiado, añadiendo luego granos de arena abrasivos seleccionados y, finalmente, cantidades adicionales de la solución acuosa del polímero, modificado si procede con, por ejemplo, dispersiones como las llamadas un tamaño de recubrimiento.

50 Un uso inventivo adicional de los copolímeros es para la producción de materiales filtrantes, especialmente papel filtro o paño filtrante. Los materiales tejidos de paño pueden incluir, por ejemplo, celulosa, algodón, poliésteres, poliamida, PE, PP, redes de vidrio, y lana de vidrio. La aplicación de la formulación aglomerante para uso de acuerdo con la invención para los materiales filtrantes, esto es, para papel filtro o paño filtrante, entre otros, tienen lugar preferiblemente por medio de impregnación o rociado. Es aconsejable calentar posteriormente, esto es para curar, estos materiales durante 0,1 hasta 60 minutos, en particular 1 a 60 minutos, a temperaturas entre 100 y 250°C, en particular entre 110 y 220°C.

55 Un uso inventivo adicional de los copolímeros es como aglomerantes para corcho: redes de corcho, esteras de corcho, bloques de corcho o tablas de corchos, por ejemplo.

Los ejemplos que vienen a continuación pretenden ilustrar la invención con más detalle:

60

Métodos de medición

65 Los valores de K se miden por medio del método de H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, volumen 13, páginas 58-64 y 71-74 (1932) en una solución acuosa con una fuerza del 1% en peso a 25°C. Los valores M_w se determinaron por medio de cromatografía de permeación en gel.

ES 2 309 788 T3

Parte A

Preparación de los copolímeros de la invención

5 A1) *Polímeros para protección contra la corrosión*

Ejemplo 1

10 En un recipiente agitado con un agitador de aspas y un termómetro interno se disolvieron 121,6 g de anhídrido maléico en 190 g de agua desionizada y se agitó la solución bajo reflujo suave y bajo atmósfera de nitrógeno durante una hora. Se añadieron 5,62 mg de sulfato de hierro (II) heptahidratado en una porción y se midió la materia prima 1, que consiste de 86,2 g de trietanolamina en 50,0 g de agua desionizada, durante más de 5 minutos. Esto corresponde a un grado equivalente de neutralización de 6,8% en moles. Posteriormente se añadió la materia prima 2, que consiste de 431,3 g de ácido acrílico en 336,0 g de agua desionizada, durante más de 4 horas, y la materia prima 3, que consiste de 57,6 g de peróxido de hidrogeno (fuerza del 30%) y 112,0 g de agua desionizada, durante más de 5 horas. Después del final de la adición se continuó con la agitación bajo condiciones de reflujo durante 2 horas y se enfrió la solución hasta temperatura ambiente.

20 Esto produce una solución polimérica clara de color amarillo pálido que tiene un contenido de sólidos de 44,8%, un valor K de y un contenido residual de ácido maléico (basado en el copolímero sólido obtenido) de 0,27%.

Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se resumen en la tabla 1.

25 Ejemplos 2 a 9, ejemplos comparativos 1 a 5

Utilizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, se prepararon los copolímeros variando la cantidad del tipo y la cantidad de la base y alterando las cantidades y el tipo de los monómeros. Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se resumen en la tabla 1.

30

Ejemplo 10

35 En un tanque de 160 l de capacidad con agitador de cuchillas y termómetro interno, se disolvieron 8,067 kg de anhídrido maléico y 4,007 kg de ácido vinilfosfónico (fuerza del 95%) en 12 kg de agua desionizada y se agitó la solución bajo reflujo suave durante una hora, acompañado por gasificación con nitrógeno. Se añadieron 46,639 g de sulfato de hierro (II) heptahidratado en 1,49 kg de agua desionizada en una porción y se midió la materia prima 1, que consiste de 5,732 kg de trietanolamina en 5,0 kg de agua desionizada, durante más de 5 minutos. Esto corresponde a un grado equivalente de neutralización (con base en el COOH total) de 6,8% en moles. Posteriormente se añadió la materia prima 2, que consiste de 28,607 kg de ácido acrílico, durante más de 5 horas, y la materia prima 3, que consiste de 2,455 kg de peroxodisulfato de sodio y 32,6 kg de agua desionizada, durante más de 6 horas. Después del final de la adición, se introduce la materia prima 2 dentro del tanque con 5 kg de agua desionizada, continuando la agitación durante 2 horas bajo condiciones de reflujo, y se enfría la solución hasta temperatura ambiente.

45 Esto produce una solución polimérica clara que tiene un contenido de sólidos del 42,6%, un valor K de 19,7 y un contenido residual de ácido maléico (con base en el copolímero sólido obtenido) de 0,98%.

Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se resumen en la tabla 1.

50

Ejemplo 11

55 En un tanque de 160 l de capacidad con agitador de cuchillas y termómetro interno, se disolvieron 7,161 kg de anhídrido maléico y 8,951 kg de ácido vinilfosfónico (fuerza del 95%) en 12 kg de agua desionizada y se agitó la solución bajo reflujo suave durante una hora, acompañado por gasificación con nitrógeno. Se añadieron 41,4 g de sulfato de hierro (II) heptahidratado en 740 g de agua desionizada en una porción y se midió la materia prima 1, que consiste de 5,088 kg de trietanolamina en 5,0 kg de agua desionizada, durante más de 5 minutos. Esto corresponde a un grado equivalente de neutralización (con base en el COOH total) de 6,8% en moles. Posteriormente se añadió la materia prima 2, que consiste de 25,322 kg de ácido acrílico, durante más de 5 horas, y la materia prima 3, que consiste de 2,497 kg de peroxodisulfato de sodio y 33,2 kg de agua desionizada, durante más de 6 horas. Después del final de la adición, se introduce la materia prima 2 dentro del tanque con 5 kg de agua desionizada, continuando la agitación durante 2 horas bajo condiciones de reflujo, y se enfría la solución hasta temperatura ambiente.

65 Esto produce una solución polimérica clara que tiene un contenido de sólidos del 46,4%, un valor K de 18,4 y un contenido residual de ácido maléico (con base en el copolímero sólido obtenido) de 2,18%.

Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se resumen en la tabla 1.

ES 2 309 788 T3

A2) Polímeros para aglomeración de fibra

Ejemplo 12

5 En un reactor con agitación, con suministro de nitrógeno, condensador de reflujo y aparatos de medición, se calentaron 336,9 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 150,4 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se midieron 218,6 g de trietanolamina en forma continua en el transcurso de 15 minutos, durante los cuales la temperatura interna se elevó hasta 99°C. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 550,5 g de ácido acrílico y 383,0 g de agua destilada durante más de 4 horas y se añadió una mezcla de 36,46 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso y 42,82 g de agua destilada durante más de 5 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 99°C se enfrió el producto.

15 Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadieron 175,6 g de agua destilada. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 49,4% en peso, un pH de 3,12 y un valor K de 35,6.

Los datos están contemplados en la tabla 2.

20 Ejemplo 13

En el aparato del ejemplo, se calentaron 12.267,6 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 171,1 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se midieron 202,5 g de trietanolamina en forma continua en el transcurso de 15 minutos, durante los cuales la temperatura interna se elevó hasta 99°C. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 472,5 g de ácido acrílico y 236,4 g de agua destilada durante más de 4 horas y se añadió una mezcla de 67,5 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso y 135,0 g de agua destilada durante más de 5 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 99°C se enfrió el producto.

30 Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadieron 202,5 g de agua destilada. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 49,4% en peso, un pH de 3,04 y un valor K de 25,5.

Ejemplo 14

35 En el aparato del ejemplo, se calentaron 12.267,6 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 171,1 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se midieron 135,0 g de trietanolamina en forma continua en el transcurso de 15 minutos, durante los cuales la temperatura interna se elevó hasta 99°C. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 472,5 g de ácido acrílico y 236,4 g de agua destilada durante más de 4 horas y se añadió una mezcla de 67,5 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso y 135,0 g de agua destilada durante más de 5 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 99°C se enfrió el producto.

45 Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadió una mezcla de 202,5 g de agua destilada y 67,5 g de trietanolamina como entrelazante. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 49,3% en peso, un pH de 3,10 y un valor K de 26,1.

Ejemplo 15

50 En el aparato del ejemplo, se calentaron 12.267,6 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 171,1 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se midieron 67,5 g de trietanolamina en forma continua en el transcurso de 15 minutos, durante los cuales la temperatura interna se elevó hasta 99°C. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 472,5 g de ácido acrílico y 236,4 g de agua destilada durante más de 4 horas y se añadió una mezcla de 67,5 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso y 135,0 g de agua destilada durante más de 5 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 99°C se enfrió el producto.

60 Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadió una mezcla de 202,5 g de agua destilada y 135,0 g de trietanolamina como entrelazante. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 49,4% en peso, un pH de 3,06 y un valor K de 28,7.

Ejemplo 16

65 En el aparato del ejemplo, se calentaron 12.267,6 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 171,1 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se midieron 50,6 g de trietanolamina en forma continua en el transcurso de 15 minutos, durante los cuales la temperatura

ES 2 309 788 T3

interna se elevó hasta 99°C. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 472,5 g de ácido acrílico y 236,4 g de agua destilada durante más de 4 horas y se añadió una mezcla de 67,5 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso y 135,0 g de agua destilada durante más de 5 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 99°C se enfrió el producto.

5

Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadió una mezcla de 202,5 g de agua destilada y 151,9 g de trietanolamina como entrelazante. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 49,1% en peso, un pH de 3,03 y un valor K de 30,8.

10

Ejemplo 17

En el aparato del ejemplo, se calentaron 12.267,6 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 228,1 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se midieron 202,5 g de trietanolamina en forma continua en el transcurso de 15 minutos, durante los cuales la temperatura interna se elevó hasta 99°C. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 405,0 g de ácido acrílico y 236,4 g de agua destilada durante más de 4 horas y se añadió una mezcla de 67,5 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso y 135,0 g de agua destilada durante más de 5 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 99°C se enfrió el producto.

20

Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadieron 202,5 g de agua destilada. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 49,1% en peso, un pH de 2,95 y un valor K de 18,6.

25

Ejemplo 18

En el aparato del ejemplo, se calentaron 12.237,0 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 276,9 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se midieron 199,5 g de trietanolamina en forma continua en el transcurso de 15 minutos, durante los cuales la temperatura interna se elevó hasta 99°C. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 335,4 g de ácido acrílico y 236,7 g de agua destilada durante más de 4,5 horas y se añadió una mezcla de 154,7 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso durante más de 6 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 99°C se enfrió el producto.

35

Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadieron 284,9 g de agua destilada. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 48,2% en peso, un pH de 2,80 y un valor K de 14,3.

40

Ejemplo 19

En el aparato del ejemplo, se calentaron 12.237,0 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 276,9 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se midieron 99,8 g de trietanolamina en forma continua en el transcurso de 15 minutos, durante los cuales la temperatura interna se elevó hasta 99°C. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 335,4 g de ácido acrílico y 236,7 g de agua destilada durante más de 4,5 horas y se añadió una mezcla de 154,7 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso durante más de 6 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 99°C se enfrió el producto.

50

Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadió una mezcla de 284,9 g de agua destilada y 99,8 g de trietanolamina como entrelazante. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 48,1% en peso, un pH de 2,80 y un valor K de 14,1.

55

Ejemplo 20

En el aparato del ejemplo, se calentaron 12.237,0 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 276,9 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se midieron 49,9 g de trietanolamina en forma continua en el transcurso de 15 minutos, durante los cuales la temperatura interna se elevó hasta 99°C. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 335,4 g de ácido acrílico y 236,7 g de agua destilada durante más de 4,5 horas y se añadió una mezcla de 154,7 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso durante más de 6 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 99°C se enfrió el producto.

65

Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadió una mezcla de 284,9 g de agua destilada y 149,6 g de trietanolamina como entrelazante. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 48,0% en peso, un pH de 2,80 y un valor K de 15,6.

ES 2 309 788 T3

Ejemplo comparativo 6

Sin base durante la polimerización

5 En un reactor a presión con agitador, suministro de nitrógeno y aparato de medición, se calentaron 336,9 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 150,4 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 110°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 550,5 g de ácido acrílico y 383,0 g de agua destilada durante más de 4 horas y se añadió una mezcla de 36,46 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso y 42,82 g de agua destilada durante más de 10 5 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 110°C se enfrió el producto.

Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadieron 175,6 g de agua destilada y 218,6 g de trietanolamina como entrelazante. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 49,6% en peso, un pH de 3,01 y un valor K de 30,6.

15 Ejemplo comparativo 7

Sin base durante la polimerización

20 En un reactor con agitador, suministro de nitrógeno, condensador de reflujo y aparato de medición, se calentaron 267,6 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 171,1 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 99°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 472,5 g de ácido acrílico y 236,4 g de agua destilada durante más de 4 horas y se añadió una mezcla de 67,5 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso y 135,0 g de agua destilada durante más de 5 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 99°C se enfrió el producto.

Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadió una mezcla de 202,5 g de agua destilada y 202,5 g de trietanolamina como entrelazante. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 49,2% en peso, un pH de 2,83 y un valor K de 28,4.

30 Ejemplo comparativo 8

Sin base durante la polimerización

35 En un reactor a presión con agitador, suministro de nitrógeno y aparato de medición, se calentaron 267,6 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 171,1 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 135°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 472,5 g de ácido acrílico y 236,4 g de agua destilada durante más de 4 horas y se añadió una mezcla de 67,5 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso y 135,0 g de agua destilada durante más de 40 5 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 135°C se enfrió el producto.

Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadieron 202,5 g de agua destilada y 202,5 g de trietanolamina como entrelazante. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 48,2% en peso, un pH de 2,67 y un valor K de 15,0.

45 Ejemplo comparativo 9

Sin base durante la polimerización

50 En un reactor con agitador, suministro de nitrógeno, condensador de reflujo y aparato de medición, se calentaron 237,0 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 276,9 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 99°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 335,4 g de ácido acrílico y 236,7 g de agua destilada durante más de 4,5 horas y se añadieron 154,7 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso durante más de 6 horas. Después de 55 agitación posterior durante dos horas a 99°C se enfrió el producto.

Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadió una mezcla de 284,9 g de agua destilada y 199,5 g de trietanolamina como entrelazante. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 47,1% en peso, un pH de 2,20 y un valor K de 13,8.

60 Ejemplo comparativo 10

Sin base durante la polimerización

65 En un reactor a presión con agitador, suministro de nitrógeno y aparato de medición, se calentaron 237,0 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 276,9 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 130°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 335,4 g de ácido acrílico y 236,7 g de agua destilada durante más de 4,5 horas y se añadieron 154,7 g de una solución

ES 2 309 788 T3

acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso durante más de 6 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 130°C se enfrió el producto.

5 Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadieron 284,9 g de agua destilada y 199,5 g de trietanolamina como entrelazante. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 47,3% en peso, un pH de 2,18 y un valor K de 10,8.

Ejemplo comparativo 11

10

Se calentaron agua, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 171,1 g de anhídrido maléico con agitación hasta una temperatura interna de 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se midieron 202,5 g de trietanolamina en forma continua en el transcurso de 15 minutos, durante los cuales la temperatura interna se elevó hasta 99°C. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 472,5 g de ácido acrílico y 236,4 g de agua destilada durante 15 más de 4 horas y se añadió una mezcla de 67,5 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 30% en peso durante más de 5 horas. Después de agitación posterior durante dos horas a 99°C se enfrió el producto.

Para el uso en la aglomeración de fibra, se añadieron 202,5 g de agua destilada. Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 49,4% en peso, un pH de 3,06 y un valor K de 25,6. Posteriormente se añadieron 297,6 g de trietanolamina y 270,0 g de agua destilada (pH 4,3).

20

Ejemplo comparativo 12

25 *Base NaOH*

En un reactor a presión con agitador, suministro de nitrógeno y aparato de medición, se introdujeron 439,0 g de agua destilada, 6,7 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 154,7 g de anhídrido maléico bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación, luego se midieron 230,5 g de solución de hidróxido de sodio (50% en peso), después de lo cual se elevó la temperatura interna hasta 115°C. Luego se añadió en forma continua en dos suministros separados una mezcla de 468,4 g de ácido acrílico y 311,1 g de agua destilada durante más de 3,5 horas y se añadieron 27,5 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 50% en peso durante más de 3,5 horas. Después de la adición de 9,2 g adicionales de solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una fuerza del 50% en peso durante el transcurso de 1,0 horas a 115°C, se enfrió el lote hasta 80°C y se añadieron 397,7 g de solución de hidróxido de sodio con una fuerza del 50% en peso durante el transcurso de 2 horas.

30

35

Esto produjo una solución polimérica que tiene un contenido de sólidos del 41,2% en peso, un pH de 7,7 y un valor K de 60,2. Se añadieron 195,2 g de trietanolamina como entrelazante.

40

Parte B

Ensayo de desempeño de los polímeros de la invención

45 B1) *Uso para protección contra la corrosión*

Para los ejemplos comparativos y de la invención, se utilizaron paneles de ensayo de acero galvanizado (20 μm de Zn añadidos sobre un lado), específicamente una lámina galvanizada en forma alcalina y una lámina galvanizada por inmersión en caliente en cada caso.

50

En los ejemplos se pretrataron las láminas metálicas de la siguiente forma:

Se sumergieron las láminas de acero galvanizadas en forma alcalina no pasivadas durante 10 segundos en una solución de limpieza compuesta de 0,5% de HCl y 0,1% de un alquilfenol etoxilado que tiene 10 unidades de óxido de etileno, se enjuagó inmediatamente con agua y luego se secó por soplo de aire. Se sumergieron las láminas de acero galvanizadas por inmersión en caliente en un desengrasante alcalino durante 120 segundos a 50°C, se enjuagó inmediatamente con agua desionizada y se secó por soplo de aire.

55

60 *Preparación de las composiciones para pasivación*

Se homogenizaron soluciones acuosas con una fuerza del 5% de cada uno de los polímeros utilizados y se introdujeron dentro de un baño de inmersión. Las láminas metálicas previamente limpias se sumergieron dentro de la solución, que fue acondicionada a 50°C, durante 30 segundos y se secaron a temperatura ambiente. Finalmente, se enmascararon los bordes de las láminas pasivadas, con el propósito de descartar los efectos del borde.

65

Se pasivaron las láminas metálicas como se describe más abajo.

ES 2 309 788 T3

Se determinó el espesor de la capa de pasivación por medio de pesaje diferencial antes y después de que la superficie metálica haya sido expuesta a la composición utilizada de acuerdo con la invención, asumiendo que la capa tiene una densidad específica de 1 kg/l. Más abajo, por “espesor de la capa” se entiende en cada caso un parámetro determinado en esta forma, independientemente de la densidad específica real de la capa.

5 Se pinta un lote de las láminas metálicas con una pintura habitual comercialmente disponible. Se analiza la adhesión de la pintura de las láminas pintadas utilizando el análisis de corte transversal de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2409. La adhesión de la pintura corresponde a la adhesión a las láminas metálicas fosfatadas, y es mejor que aquella de las láminas no pasivadas. Después de que se ha secado la pintura, se anota abajo en el metal y se lo expone a un análisis de rocío de sal de acuerdo con la norma DIN 50021. La comparación con las láminas no pasivadas y con las láminas fosfatadas muestra que la pasivación de la invención reduce la migración por debajo de la película en más de un 50%.

15 El grado de corrosión fue evaluado sobre la base de la apariencia de las láminas de metal. Para este propósito se comparó la apariencia de las láminas de metal tratadas con las imágenes de daño estándar en DIN 50021, en cada caso después de 28 h y después de 50 h en el análisis de rocío de sal, y se dio una calificación entre 10 y 1 de acuerdo con la evaluación especificada por el estándar. 10 aquí es el mejor resultado, mientras que la evaluación fue bajando en la medida que se incrementaba la corrosión. 1 es la calificación para el resultado más pobre.

20 Los resultados de los experimentos comparativos y de la invención se resumen en la tabla 3.

B2) Uso para la aglutinación de redes de fibra de vidrio

Preparación de las formulaciones

25 Para los experimentos de desempeño, las soluciones de copolímero obtenidas en los experimentos de la invención 8 a 16 y los ejemplos comparativos 6 a 12 fueron ajustadas cada una hasta una concentración de 49%-50% en peso del contenido e sólidos, como se describió aquí ya, utilizando agua destilada, y si procede, se añadió trietanolamina adicional como entrelazante, de tal manera que la cantidad total de trietanolamina en la solución fuera en cada caso del 30% en peso, con base en el polímero. La trietanolamina ya utilizada en el transcurso de la polimerización fue tenida en cuenta. Además, se agitó dentro de la solución aproximadamente 1% en peso del γ -aminopropiltrióxido de silano, con base en la suma de todos los componentes aparte del solvente.

35 Los valores de pH de las formulaciones se dan en la tabla 3.

Tratamiento de las redes

40 Se utilizó una red de fibra de vidrio no tratada (aproximadamente 50 g/m²) con una longitud de 32 cm y un ancho de 28 cm.

Las redes son guiadas en dirección longitudinal sobre una primera correa tamizadora continua PES a través de un licor aglutinante al 20% y posteriormente a través de un aparato de succión. La velocidad de la correa es de 0,6 m/min. En el caso de una adición en húmedo de aproximadamente el 100%, la adición en seco, con una concentración de licor aglutinante del 20%, es del 20% +/- 2%.

Las redes impregnadas son curadas a 180°C durante 2 minutos sobre un soporte neto PES en una secadora Mathis.

Ensayo de rigidez a la flexión

Preparación de las muestras para el ensayo

55 Se cortan de la red 6 muestras para el ensayo para analizar la rigidez a la flexión en dirección longitudinal. El tamaño de las redes para el ensayo de rigidez a la flexión es de 70 x 30 mm.

Procedimiento para el ensayo

60 Se fija la tira para el ensayo en un medio de sujeción y se la flexiona en un ángulo de 20° a una distancia de 10 mm por medio de una agarradera. La altura de la tira del ensayo es de 30 mm. La fuerza medida representa la rigidez a la flexión. Se miden un total de 6 muestras para el ensayo, de la cara frontal y de la cara opuesta, respectivamente, y se determina un valor promedio.

Los resultados de los ensayos se muestran en la tabla 4.

65

Tabla 1: Condiciones experimentales y resultados de los ejemplos comparativos y de la invención

| No. | AA [% en peso] | MA [% en peso] | Comónmeros adicionales | | Base añadida durante la polimerización | Grado equivalente de neutralización durante la polimerización [% en moles] | T [°C] | Contenido de ácido maléico residual [% en peso] | Valor K |
|-----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------------|--|--|-----------|--|---------|
| | | | Tipo | Cantidad [% en peso] | | | | | |
| Ejemplo 1 | 75 | 25 | - | - | TEA | 6,8 | 98 | 0,3 | 30,8 |
| Ejemplo 2 | 75 | 25 | - | - | DEA | 6,8 | 98 | 0,7 | 26,5 |
| Ejemplo 3 | 75 | 25 | - | - | EA | 6,8 | 98 | 0,7 | 43,8 |
| Ejemplo 4 | 75 | 25 | - | - | TEA | 3,4 | 98 | 2,0 | 32,4 |
| Ejemplo 5 | 65 | 35 | - | - | TEA | 6,8 | 98 | 1,1 | 21,2 |
| Ejemplo 6 | 71 | 24 | hidroxiethyl acrilato | 5 | TEA | 6,8 | 98 | 0,3 | 44,4 |
| Ejemplo 7 | 71 | 24 | ácido vinilfosfónico | 5 | TEA | 6,4 | 98 | 1,3 | 41,2 |
| Ejemplo 8 | 68 | 23 | ácido vinilfosfónico | 9 | TEA | 6,8 | 99 | 0,05 | 18,0 |
| Ejemplo 9 | 59,86 | 20,04 | ácido vinilfosfónico | 20,1 | DMEA | 6,8 | 99 | 0,61 | 17,5 |
| Ejemplo 10 | 68 | 23 | ácido vinilfosfónico | 9 | TEA | 6,8 | 99 | 0,98 | 19,7 |
| Ejemplo 11 | 59,86 | 20,04 | ácido vinilfosfónico | 20,1 | TEA | 6,9 | 99 | 2,18 | 18,4 |
| Ejemplo comparativo 1 | 75 | 25 | - | - | - | 0 | 98 | 16,7 | 26,5 |
| Ejemplo comparativo 2 | 75 | 25 | - | - | TEA | 2 | 98 | 8,1 | 29,2 |
| Ejemplo comparativo 3 | 75 | 25 | - | - | TEA | 60 | 98 | 8,4 | 29,1 |
| Ejemplo comparativo 4 | 75 | 25 | - | - | NaOH | 6,8 | 98 | 1,0 | 42,7 |
| Ejemplo comparativo 5 | 75 | 25 | - | - | NH ₃ | 6,8 | 98 | 1,2 | 43,8 |

Significado de las abreviaturas: AA: ácido acrílico; MA: ácido maléico; EA: etanolamina; DEA: dietanolamina; TEA: trietanolamina.

Tabla 2: Condiciones experimentales y resultados de los ejemplos comparativos y de la invención (n.d.: no determinado)

| No. | AA [% en peso] | MA [% en peso] | Base añadida durante la polimerización | Grado equivalente de neutralización durante la polimerización [% en moles] | T [°C] | Contenido de ácido maléico residual [% en peso] | Valor K | M _w [g/mol] |
|------------------------|----------------------|----------------------|--|--|-----------|--|---------|---------------------------|
| Ejemplo 12 | 75 | 25 | TEA | 13 | 99 | 0,1 | 35,6 | 100.000 |
| Ejemplo 13 | 70 | 30 | TEA | 12,7 | 99 | <0,1 | 25,5 | n.d. |
| Ejemplo 14 | 70 | 30 | TEA | 8,5 | 99 | <0,1 | 26,1 | 44.000 |
| Ejemplo 15 | 70 | 30 | TEA | 4,2 | 99 | 0,5 | 28,7 | n.d. |
| Ejemplo 16 | 70 | 30 | TEA | 3,2 | 99 | 1,3 | 30,8 | 72.000 |
| Ejemplo 17 | 60 | 40 | TEA | 12,2 | 99 | 0,43 | 18,6 | 15.000 |
| Ejemplo 18 | 50 | 50 | TEA | 11,7 | 99 | 1,8 | 14,3 | 8.000 |
| Ejemplo 19 | 50 | 50 | TEA | 5,5 | 99 | 1,0 | 14,1 | n.d. |
| Ejemplo 20 | 50 | 50 | TEA | 2,9 | 99 | 3,8 | 15,6 | n.d. |
| Ejemplo comparativo 6 | 75 | 25 | - | - | 110 | 4,1 | 30,6 | 93.000 |
| Ejemplo comparativo 7 | 70 | 30 | - | 0 | 99 | 9,8 | 28,4 | n.d. |
| Ejemplo comparativo 8 | 70 | 30 | - | 0 | 135 | 1,8 | 15 | 12.000 |
| Ejemplo comparativo 9 | 50 | 50 | - | 0 | 99 | 15,9 | 13,8 | n.d. |
| Ejemplo comparativo 10 | 50 | 50 | - | 0 | 130 | 1,2 | 10,8 | 3.000 |
| Ejemplo comparativo 11 | 70 | 30 | TEA | 13,8 | 99 | 0,05 | 25,6 | n.d. |
| Ejemplo comparativo 12 | 70 | 30 | NaOH | 29,8 | 115 | 0,05 | 60,2 | 70.000 |

Tabla 3: Resultados de las investigaciones de protección contra la corrosión

| Copolímero empleado No. | AA [% en peso] | MA [% en peso] | Comonomeros adicionales | | Base | Grado equivalente de neutralización [% en moles] | Ensayo de rocío de sal | | | | | |
|----------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------|------|---|---|---|------|----------------------|------|------|
| | | | Tipo | Cantidad [% en peso] | | | Lámina galvanizada en forma alcalina | Lámina galvanizada por inmersión en caliente | | | | |
| | | | | | | | Esesor de la capa | 28 h | 50 h | Esesor de la capa | 28 h | 50 h |
| Ejemplo 1 | 75 | 25 | - | - | TEA | 6,8 | 2,2 | 9 | 7 | 1,6 | 3 | 1 |
| Ejemplo 2 | 75 | 25 | - | - | DEA | 6,8 | 1,3 | 3 | 1 | 1,0 | 7 | 1 |
| Ejemplo 3 | 75 | 25 | - | - | EA | 6,8 | 1,4 | 8 | 6 | 1,0 | 2 | 1 |
| Ejemplo 5 | 65 | 35 | - | - | TEA | 6,8 | 1,4 | 7 | 4 | 1,3 | 4 | 1 |
| Ejemplo 6 | 71 | 24 | hidroxietil acrilato | 5 | TEA | 6,8 | 2,3 | 6 | 2 | 1,7 | 5 | 2 |
| Ejemplo 7 | 71 | 24 | ácido vinilfosfónico | 5 | TEA | 6,4 | 2,2 | 8 | 7 | 2,2 | 5 | 1 |
| Ejemplo 8 | 68 | 23 | ácido vinilfosfónico | 9 | TEA | 9 | - | - | - | 1 | 10 | 1 |
| Ejemplo 9 | 59,9 | 20,0 | ácido vinilfosfónico | 20,1 | DMEA | 20,1 | - | - | - | 1 | 10 | 8 |
| Ejemplo 10 | 68 | 23 | ácido vinilfosfónico | 9 | TEA | 9 | - | - | - | 1 | 8 | 1 |
| Ejemplo 11 | 59,9 | 20,0 | ácido vinilfosfónico | 20,1 | TEA | 20,1 | - | - | - | 1 | 10 | >8 |
| Ejemplo comparativo 3 | 75 | 25 | - | - | TEA | 60 | 5,4 | 1 | 1 | 1,3 | 1 | 1 |
| Ejemplo comparativo 4 | 75 | 25 | - | - | NaOH | 6,8 | 1,9 | 7 | 1 | 0,7 | 1 | 1 |

Tabla 4: Formulaciones utilizadas y resultados de aglutinación de las fibras

| Copolimero empleado No. | AA [% en peso] | MA [% en peso] | Grado equivalente de neutralización en el transcurso de la polimerización [% en moles] | Grado equivalente de neutralización de la formulación [% en moles] | pH | Rigidez a la flexión [mN] | Observaciones |
|----------------------------|----------------------|----------------------|--|---|-----|---------------------------------|---|
| Ejemplo 12 | 75 | 25 | 13 | 13 | 3,1 | 320 | |
| Ejemplo 13 | 70 | 30 | 12,7 | 13 | 3,0 | 325 | |
| Ejemplo 14 | 70 | 30 | 8,5 | 13 | 3,1 | 340 | |
| Ejemplo 15 | 70 | 30 | 4,2 | 13 | 3,1 | 336 | |
| Ejemplo 16 | 70 | 30 | 3,2 | 13 | 3,0 | 329 | |
| - | - | - | - | - | - | 113 | Red no tratada sin polimero |
| Ejemplo comparativo 6 | 75 | 25 | 0 | 13 | 3,0 | 303 | |
| Ejemplo comparativo 7 | 70 | 30 | 0 | 13 | 2,8 | 258 | |
| Ejemplo comparativo 8 | 70 | 30 | 0 | 13 | 2,7 | 290 | |
| Ejemplo comparativo 11 | 70 | 30 | 13,8 | 33,3 | 4,3 | 294 | Excesivo entrelazador |
| Ejemplo comparativo 12 | 70 | 30 | 29,8 | 95 | 7,7 | 108 | NaOH como base en el transcurso de la polimerización |

ES 2 309 788 T3

Los ejemplos comparativos y de la invención muestran que por medio de los procesos de la invención se obtienen copolímeros ricos en carboxilato a partir de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y al menos 20,1% de los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, teniendo estos copolímeros un contenido residual bajo de ácido dicarboxílico no polimerizado a pesar de un bajo grado de neutralización. Es posible obtener copolímeros que tienen una fracción muy alta de ácidos dicarboxílicos pero aún tienen un peso molecular comparativamente alto. Las aminas utilizadas de acuerdo con la invención son mucho más efectivas con bajos grados de neutralización que la solución de hidróxido de sodio o de amonio.

Los experimentos de desempeño con los copolímeros obtenidos de acuerdo con la invención muestran que los copolímeros tienen propiedades de desempeño mucho mejores.

Las capas de pasivación obtenidas utilizando los polímeros de la invención tienen un efecto de protección considerablemente mejor contra la corrosión que los copolímeros habituales con un grado mayor de neutralización.

Las formulaciones de aglutinante preparadas por medio de los copolímeros de la invención y utilizadas para la aglutinación de las fibras refuerzan las redes mucho mejor que los copolímeros habituales que tienen un grado relativamente alto de neutralización.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 309 788 T3

REIVINDICACIONES

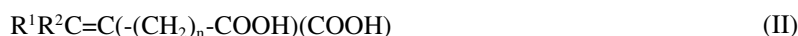
5 1. Un proceso para la preparación de un copolímero rico en carboxilato a partir de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen un peso molecular promedio M_w de al menos 3.000 g/mol por medio de la polimerización por radicales libres en solución acuosa de los siguientes monómeros:

(A) 30% a 79,99% en peso de al menos un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado,

10 (B) 20,01% a 70% en peso de al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado de fórmula general



15 y/o



20 o de los correspondientes anhídridos carboxílicos y/o otros derivados hidrolizables, siendo R^1 y R^2 independientemente uno del otro H o una cadena recta o ramificada, un radical alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o, en el caso de (I), siendo tanto R^1 como R^2 un radical alquilenos opcionalmente sustituido que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, y siendo n un entero de 0 a 5,

25 y

(C) 0% a 40% en peso de al menos un comonómero etilénicamente insaturado adicional, diferente de (A) y (B),

30 estando basadas las cantidades en cada caso sobre la cantidad total de todos los monómeros empleados, en donde la polimerización se lleva a cabo en presencia de 3 a 16% en moles de al menos una amina, con base en la cantidad total de todos los grupos COOH de los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, a una temperatura de 80°C hasta menos de 130°C.

35 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cantidad de la amina es de 4 hasta 14% en moles.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde R^1 y R^2 son H y/o metilo.

40 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el ácido dicarboxílico o el anhídrido es ácido maléico o anhídrido maléico.

5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el ácido monocarboxílico es ácido (met)acrílico.

45 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la base es al menos una seleccionada del grupo de mono, di o trietanolamina y/o los productos etoxilados correspondientes.

7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la temperatura durante la polimerización es de 90 hasta 110°C.

50 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el copolímero rico en carboxilato comprende de 5% hasta 40% en peso de monómeros (C) que incluyen ácido fosfónico y/o grupos de ácido fosfórico.

55

60

65