

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

(21) **PI0606776-0 A2**



* B R P I O 6 0 6 7 7 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 24/01/2006
(43) Data da Publicação: 09/02/2010
(RPI 2040)

(51) *Int.Cl.:*
C09D 5/08 (2010.01)
C08F 222/06 (2010.01)
C08F 8/34 (2010.01)
C09D 133/06 (2010.01)
C09D 133/02 (2010.01)
C09D 135/02 (2010.01)
C09D 133/00 (2010.01)
C23F 11/12 (2010.01)

(54) Título: **PREPARAÇÃO PARA APLICAR UM REVESTIMENTO DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA, PROCESSO DE CONTROLE DE CORROSÃO, E, SUPERFÍCIE METÁLICA REVESTIDA**

(30) Prioridade Unionista: 28/01/2005 DE 10 2005 004 292.9, 20/12/2005 DE 10 2005 061 318.7, 20/12/2005 DE 10 2005 061 318.7, 28/01/2005 DE 10 2005 004 292.9

(73) Titular(es): BASF AKTIENGESELLSCHAFT

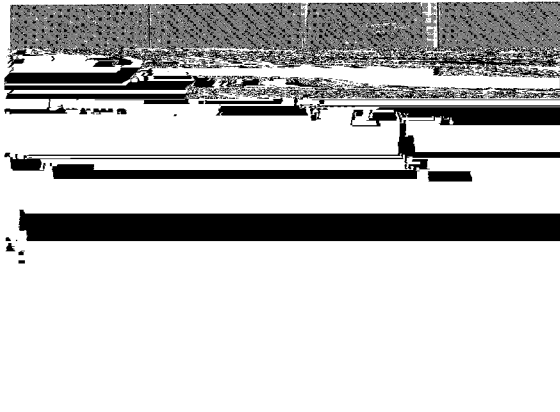
(72) Inventor(es): Alexander Göthlich, Gerhard Fischer, Guido Vandermeulen, Helmut Witteler, Konrad Roschmann, Monica Fernandez Gonzalez

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006050416 de 24/01/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/079629de 03/08/2006

(57) Resumo: PREPARAÇÃO PARA APLICAR UM REVESTIMENTO DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA, PROCESSO DE CONTROLE DE CORROSÃO, E, SUPERFÍCIE METÁLICA REVESTIDA. A invenção diz respeito a uma preparação e um processo para aplicar camadas de proteção contra corrosão às superfícies metálicas, especialmente as superfícies de estruturas metálicas ou construções de metal. A dita preparação contém pelo menos um sistema de agente aglutinante que pode ser endurecido sob condições atmosféricas, um copolímero de ácido dicarboxílico e olefina, e um enchedor, pigmento ou corante de partícula fina. A invenção também diz respeito às superfícies metálicas revestidas obtidas por meio do dito processo, especialmente as superfícies de estruturas metálicas ou construções de metal.





PI0606776-0

1

“PREPARAÇÃO PARA APLICAR UM REVESTIMENTO DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA, PROCESSO DE CONTROLE DE CORROSÃO, E, SUPERFÍCIE METÁLICA REVESTIDA”

5 Descrição

A presente invenção diz respeito a uma preparação para e um processo de aplicar revestimentos de proteção contra corrosão a superfícies metálicas, especialmente as superfícies de estruturas metálicas ou construções de metal, a preparação compreendendo pelo menos um sistema de aglutinante curável sob condições atmosféricas, um copolímero de ácido dicarboxílico-olefina, e um enchedor finamente dividido, um pigmento ou um corante. Ela adicionalmente diz respeito a uma superfície metálica revestida obténível por meio do processo.

Artigos, componentes, estruturas metálicos ou construções de metal fabricados de materiais metálicos usuais no geral devem ser protegidos da corrosão. Uma posição importante no controle de corrosão é ocupada aqui por revestimentos que protegem a superfície metálica dos efeitos de meios corrosivos. Sistemas de revestimento de proteção contra corrosão adequados tipicamente compreendem um ou mais aglutinantes, pigmentos anticorrosão, inibidores de corrosão orgânicos se apropriado, e outros adjuvantes e aditivos.

Para peças de trabalho metálicas semelhantes a folha tais como, por exemplo, painéis ou bobinas de metal, ou então para peças de trabalho metálicas formadas mas móveis, tais como chassis de automóveis ou peças da lataria, por exemplo, revestimentos de proteção contra corrosão podem ser aplicados em linhas industriais. A secagem e cura são realizadas tipicamente em temperaturas relativamente altas, tais como em fornos adequados, por exemplo, ou então podem ser realizadas fotoquimicamente usando fontes de radiação adequadas.

No caso de construções metálicas estacionárias tais como

edifícios, pontes, postes de energia, tanques de óleo, oleodutos, estações de energia ou indústria química, por exemplo, os revestimentos de proteção contra corrosão não podem naturalmente ser aplicados na maneira descrita, mas ao invés são usualmente aplicados *in situ* por escovação ou pulverização.

- 5 A secagem e cura de revestimentos de proteção contra corrosão deste tipo são realizadas sob condições atmosféricas, e conseqüentemente na temperatura ambiente e na presença de ar e umidade atmosférica usual.

O controle de corrosão necessário para superfícies depende da exposição à corrosão localmente prevalente. Dependendo do grau de
10 controle requerido, o controle de corrosão em superfícies por meio de revestimentos de proteção contra corrosão também é denominado controle de corrosão de serviço leve, médio e pesado. Controle de corrosão de serviço pesado deve fornecer proteção adequada mesmo em casos de exposição à corrosão severa, tais como atmosfera industrial, atmosfera úmida e/ou
15 atmosfera contendo sal, por exemplo.

No caso de exposições à corrosão severas é portanto usual aplicar um revestimento de base, um revestimento intermediário e um revestimento superior à superfície metálica. O revestimento de base compreende preventivos de corrosão e/ou pigmentos anticorrosão e assim faz
20 uma contribuição decisiva à função de controle de corrosão. Além disso, ele assegura adesão adequada entre a superfície metálica e revestimentos subseqüentes. O revestimento intermediário age em particular como um revestimento protetor. Para este propósito ele pode compreender, por exemplo, pigmentos em forma de folha pequena. O propósito principal do
25 revestimento superior é proteger o sistema de revestimento de efeitos ambientais tais como chuva, umidade, luz UV, contaminantes transportados pelo ar, produtos químicos, poeira ou excrementos de aves, e naturalmente ele serve para propósitos decorativos. Espessuras recomendadas típicas de revestimentos de proteção contra corrosão são estabelecidas, dependendo da

natureza do revestimento, entre 15 e 500 μm .

Cada vez que torna-se necessário renovar um revestimento de proteção contra corrosão, a aplicação de três revestimentos não apenas acarreta custo considerável e inconveniência para a remoção do revestimento antigo e a aplicação do revestimento novo mas pode além disso significar que 5 industria ou edifícios não podem ser utilizados durante a renovação.

Um dos pigmentos anticorrosão mais eficazes para revestimentos de proteção contra corrosão é o cromato de zinco. Por razões ambientais, entretanto, o mercado está crescentemente exigindo revestimentos 10 de proteção contra corrosão isentos de cromo, particularmente aqueles isentos de cromo(VI). Substitutos típicos, tais como fosfatos de zinco, entretanto, no geral são menos eficazes do que o cromato de zinco.

Existe portanto demanda para um controle de corrosão isento de cromo, mais eficaz que permite que o tempo até que o re-tratamento da 15 superfície fosse requerido seja prolongado. Além disso, é desejável fornecer sistemas de revestimento para que o número de revestimentos requeridos possa ser reduzido, de modo que por muito pouco que seja apenas um revestimento de base e um revestimento superior são necessários para controle de corrosão eficaz, ou mesmo somente um único revestimento, 20 tomando na função de todos os três revestimentos juntos.

Os aglutinantes para preparar materiais de revestimento para revestimentos de proteção contra corrosão são conhecidos em princípio.

A EP-A 157 133 divulga uma composição aglutinante para revestimentos de proteção contra corrosão aquosos, que compreendem uma 25 dispersão aquosa de copolímeros de poli(met)acrilato e também sais complexos de zinco de ácidos policarboxílicos poliméricos. As formulações também podem compreender inibidores de corrosão e também pigmentos anticorrosão. Os inibidores de corrosão poliméricos não são divulgados.

A WO 99/46337 divulga uma dispersão polimérica aquosa, por

exemplo compreendendo (met)acrilatos de alquila, ésteres vinílicos ou vinilaromáticos, em combinação com um emulsificador contendo grupos fosfato, e também divulga seu uso como um aglutinante para tintas ou materiais de revestimento de proteção contra corrosão. Os inibidores de corrosão poliméricos não são divulgados.

O uso de vários copolímeros de olefina-ácido maleico como preventivos de corrosão é conhecido em princípio.

Müller *et al.* divulgam em “Corrosion Science, 2000, 42, 577-84” e também em “Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1994, 221, 177-85” o uso de copolímeros de estireno-ácido maleico como preventivos de corrosão para pigmentos de zinco e/ou pigmentos de alumínio.

A EP-A 122 229, CA 990 060, JP 60-24384, e JP-A 2004-68065 divulgam o uso de copolímeros de ácido maleico e também vários outros monômeros tais como estireno, outras olefinas e/ou outros monômeros de vinila como preventivos de corrosão em sistemas aquosos.

A EP-A 244 584 divulga o uso de copolímeros de unidades de ácido maleico modificadas e estireno, estireno sulfonado, éteres alquil vinílicos, olefinas C₂ a C₆ e também (met)acrilamida como uma adição à água de esfriamento. As unidades de ácido maleico modificadas têm grupos funcionais - ligados por intermédio de espaçadores - tais como, por exemplo, -OH, -OR, -PO₃H₂, -OPO₃H₂, -COOH ou, preferivelmente, -SO₃H.

A JP-A 2004-204243 e JP-A 2004-204244 divulgam chapas de aço de soldabilidade melhorada, que depois são tratadas primeiro com estanho, depois com zinco, e subseqüentemente com uma formulação aquosa, para o propósito de melhorar a soldabilidade. A formulação aquosa compreende 100 a 800 g/l de resina de acrilato com base em água, 50 a 600 g/l de rosinas solúveis em água, 10 a 100 g/l de um preventivo de corrosão, e 1 a 100 g/l de antioxidantes. Em uma forma de realização alternativa da invenção, a formulação compreende 100 a 900 g/l de uma resina de

poliuretano com base em água, 10 a 100 g/l de um preventivo de corrosão e também 1 a 100 g/l de antioxidantes. Os preventivos de corrosão que podem ser utilizados incluem aminas e também copolímeros de estireno-anidrido maleico. A preferência é dada para usar um polímero que compreende o sal de amônio de um monoéster maleico como uma unidade polimérica. As formulações não compreendem enchedores ou pigmentos. Os revestimentos são secos a 90° C. A espessura do revestimento é de 0,05 a 10 µm em cada caso. A JP-A 2004-218050 e também JP-2004-218051 divulgam formulações correspondentes e também chapas de aço revestidas com estas, as formulações neste caso adicionalmente compreendendo SiO₂ dispersível em água.

A JP-A 60-219 267 divulga uma formulação de revestimento curável por radiação que compreende 5% a 40% de um copolímero de estireno e também ácidos dicarboxílicos insaturados e/ou seus monoésteres, 5% a 30% de resinas fenólicas, e 30% a 90% de acrilatos monoméricos. Por meio do material de revestimento é possível obter películas anticorrosivas que podem ser removidas por álcali e têm uma espessura de 5 a 50 µm.

A EP-A 1 288 232 e EP-A 1 288 338 divulgam copolímeros de unidades de ácido maleico modificadas e outros monômeros tais como, por exemplo, acrilatos, éteres vinílicos ou olefinas. As unidades de ácido maleico modificadas são maleiamidas e/ou maleimidas N-substituídas. Os substituintes de N são compostos heterocíclicos ligados por intermédio de espaçadores. As publicações divulgam o uso de polímeros deste tipo como preventivos de corrosão em sistemas aquosos, tais como circuitos de água de esfriamento, por exemplo, e também como um ingrediente para revestimentos de proteção contra corrosão aquosos. Para revestimentos de proteção contra corrosão eles podem ser formulados com ingredientes de tinta típicos.

A WO 99/29790 divulga compostos que compreendem heterociclos tendo pelo menos dois átomos de nitrogênio secundários. Estes

compostos são usados como reticuladores para curar materiais de revestimento de epóxi em temperaturas abaixo de 40° C. A publicação refere-se a revestimentos de proteção contra corrosão para aço de grau de construção com uma espessura de revestimento de 112 a 284 µm. Os compostos de 5 nitrogênio, entre outros, podem ser copolímeros de unidades de maleimida N-substituídas e estireno ou 1-octeno. As unidades de maleimida são substituídas por uma unidade de piperazina ligada por intermédio de um espaçador.

A US 6.090.894 divulga copolímeros OH-funcionalizados e 10 seu uso para preparar materiais de revestimento para revestir metais ou plásticos. Os copolímeros OH-funcionais são obtidos por reação análoga de polímero de compostos de epóxi com copolímeros contendo COOH de monoésteres ou diésteres maleicos e ácidos α -olefincarboxílicos e também, se 15 apropriado, outros monômeros. Os monoésteres ou diésteres maleicos são ésteres com álcoois monofuncionais, especialmente metanol ou etanol. No caso de compostos de epóxi, aqueles envolvidos podem ser, por exemplo, compostos de glicidila, óxido de etileno ou, preferivelmente, óxido de 20 propileno.

Foi um objetivo da invenção fornecer um processo melhorado 20 de aplicar revestimentos de proteção contra corrosão que caracterizam vida útil mais longa. Adicionalmente a intenção foi reduzir o número de revestimentos de proteção contra corrosão a serem aplicados. O processo preferivelmente deve ser um processo isento de cromo.

Conseqüentemente foi descoberta uma preparação para aplicar 25 revestimentos de proteção contra corrosão às superfícies metálicas que compreende pelo menos os componentes seguintes:

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

(B) 0,1% a 40% em peso de pelo menos um preventivo de

corrosão polimérico,

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

(D) 1% a 70% em peso de pelo menos um componente (D)

selecionado do grupo de enchedores, pigmentos ou corantes finamente
5 divididos,

cada uma das quantidades sendo fundamentada na quantidade total de todos os componentes da formulação, em que o preventivo de corrosão é pelo menos um copolímero (B) sintetizado a partir das unidades estruturais monoméricas seguintes:

10 (b1) 70 a 30% em mol de pelo menos um hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado (b1a) e/ou de pelo menos um monômero (c1b) selecionado do grupo de hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados (b1b'), modificados com grupos funcionais X^1 , e éteres vinílicos (b1b''),

15 (b2) 30 a 70% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado tendo 4 a 8 átomos de C e/ou seu anidrido (b2a) e/ou derivados (b2b) destes,

os derivados (b2b) sendo ésteres do ácido dicarboxílico com álcoois da fórmula geral $HO-R^1-X_n^2$ (I) e/ou amidas ou imidas com amônia e/ou aminas da fórmula geral $HR^2N-R^1-X_n^2$ (II), e as abreviações tendo a
20 definição seguinte:

R^1 : grupo hidrocarboneto valente (n+1) tendo 1 a 40 átomos de C, em que átomos de C não adjacentes também podem ser substituídos por O e/ou N,

R^2 : H, grupo hidrocarboneto C_1 a C_{10} ou $-(R^1-X_n^2)$

25 n: 1, 2 ou 3

X^2 : um grupo funcional; e também

(b3) 0 a 10% em mol de outros monômeros etilenicamente insaturados, diferentes de (b1) e (b2) mas copolimerizáveis com (b1) e (b2), cada uma das quantidades sendo fundamentada na quantidade total de todas

as unidades monoméricas no copolímero.

Em um segundo aspecto da invenção um processo de controle de corrosão foi descoberto que envolve aplicar pelo menos um revestimento de proteção contra corrosão tendo uma espessura de pelo menos 15 μm a uma superfície metálica, o processo compreendendo pelo menos as etapas seguintes:

(1) aplicar uma preparação curável sob condições atmosféricas à superfície metálica brilhante ou pré revestida, e

(2) curar o revestimento aplicado sob condições atmosféricas.

Em um terceiro aspecto da invenção uma superfície revestida obtível de acordo com o processo foi descoberta.

Os detalhes da invenção agora seguem-se:

Por meio do processo da invenção é possível em princípio revestir todas as variedades de metais. Estes em questão, entretanto, são preferivelmente metais ou ligas de base que são tipicamente utilizados como materiais metálicos da construção e requerem a proteção da corrosão.

As superfícies em questão são em particular aquelas de ferro, aço, zinco, ligas de zinco, alumínio ou ligas de alumínio. O aço pode compreender os componentes de liga usuais conhecidos ao trabalhador habilitado. As superfícies em questão podem ser aquelas de corpos compostos inteiramente dos metais e/ou ligas estabelecidos. Alternativamente elas podem ser as superfícies de corpos revestidos com Zn, ligas de Zn, Al ou ligas de Al, sendo possível que os corpos sejam compostos de outros materiais, tais como de outros metais, ligas, polímeros ou compósitos, por exemplo. Em uma forma de realização preferida da invenção as superfícies em questão são de aço ou de aço galvanizado e/ou aluminizado.

As ligas de zinco ou ligas de alumínio são conhecidas ao trabalhador habilitado. Os constituintes típicos de ligas de zinco compreendem, em particular, Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu ou Cd. Os constituintes

típicos de ligas de alumínio compreendem, em particular, Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu ou Ti. O termo “liga de zinco” também é intencionado a incluir ligas de Al/Zn em que Al e Zn estão presentes em quantidade aproximadamente igual. Isto é o uso final desejado que determina a seleção do trabalhador habilitado do tipo e quantidade de ingredientes de liga. Revestimentos de Zn ou revestimentos de alumínio podem ser aplicados ao aço, por exemplo, por meio de processos de imersão a quente, tais como galvanização por imersão a quente, ou por Sherardização. Onde o componente é estacionário ou sua geometria não permite que ele, que corresponde aos revestimentos também possa ser aplicado por meio de pulverização térmica (galvanização por pulverização, aluminização por pulverização).

O processo da invenção pode ser usado em particular para fornecer controle de corrosão para superfícies metálicas que no curso de seu uso estão em contato com ar atmosférico, embora as superfícies envolvidas também possam ser aquelas que no curso de uso estão em contato com água, sujeira ou outro meio corrosivo.

As superfícies metálicas a serem protegidas da corrosão por meio do processo da invenção em princípio podem ser quaisquer superfícies desejadas. Com preferência, entretanto, elas são as superfícies de estruturas metálicas ou construções de metal e/ou seus componentes necessários. As construções e estruturas de metal são tipicamente conectadas do aço de grau de construção, tal como vigas de aço, canos de aço ou painéis de aço, por rebiteagem, soldagem ou parafusamento, para formar construções correspondentes. Os exemplos compreendem pontes, postes de energia, tanques, recipientes, instalações químicas, edifícios, telhados, canos, acoplamentos, flanges, embarcações, guindastes, postes ou anteparos.

Com preferência particular o processo da invenção pode ser usado para proteger superfícies metálicas que estão sujeitas à exposição à corrosão de categorias C2 (de acordo com DIN EN ISO 12944) ou mais altas,

preferivelmente categorias C3 ou mais altas, e mais preferivelmente categorias C4 ou mais altas.

Estas categorias de corrosividade de acordo com DIN EN ISO 12944 são definidas pela perda de massa por área unitária ou redução em espessura de aço não ligado ou para zinco cujas superfícies foram submetidas durante 12 meses a uma exposição corrosiva definida.

5	C2 (corrosividade baixa):	aço não ligado:	perda de massa > 10 a 200 g/m ² diminuição em espessura > 1,3 a 25 μm
10		zinco:	perda de massa > 0,7 a 5 g/m ² diminuição em espessura > 0,1 a 0,7 μm
15	C3 (corrosividade média):	aço não ligado:	perda de massa > 200 a 400 g/m ² diminuição em espessura > 25 a 50 μm
		zinco:	perda de massa > 5 a 15 g/m ² diminuição em espessura > 0,7 a 2,1 μm
20	C4 (corrosividade alta):	aço não ligado:	perda de massa > 400 a 650 g/m ² diminuição em espessura > 50 a 80 μm
		zinco:	perda de massa > 15 a 30 g/m ² diminuição em espessura > 2,1 a 4.2 μm
25	C5-I/M (muito alta):	aço não ligado:	perda de massa > 650 a 1500 g/m ² diminuição em espessura > 80 a 200 μm
		zinco:	perda de massa > 30 a 60 g/m ² diminuição em

espessura > 4,2 a 8,4 μm

O processo da invenção é preferivelmente um processo isento de cromo(VI), mais preferivelmente um processo isento de cromo. O termo “isento de cromo(VI)” ou “isento de cromo” no contexto desta invenção
5 significa que a preparação utilizada não compreende por si só qualquer compostos de cromo(VI) ou, respectivamente, quaisquer compostos de cromo sob qualquer condição, e que, além disso, nenhum pré tratamento de inibição da corrosão da superfície de metal com compostos de cromo(VI) ou compostos de cromo, respectivamente, tampouco é realizado. Seria avaliado
10 que isto não descarta a possibilidade de traços de cromo estando localizados - involuntariamente por si - no revestimento. Estes, por exemplo, podem ser traços de cromo lixiviado do aço durante o revestimento de um aço contendo cromo.

O processo da invenção para o controle de corrosão é realizado
15 de acordo com a invenção usando uma preparação que compreende pelo menos um sistema de aglutinante (A) curável sob condições atmosféricas, pelo menos um preventivo de corrosão polimérico (B), pelo menos um solvente (C), e também pelo menos um enchedor e/ou pigmento finamente divididos (D).

20 Aglutinante (A)

Os sistemas de aglutinante (A) curáveis sob condições atmosféricas podem ser os sistemas de aglutinante típicos no campo de revestimentos de proteção contra corrosão. Os aglutinantes ou sistemas de aglutinante deste tipo são conhecidos em princípio ao trabalhador habilitado.
25 Será avaliado que misturas de sistemas de aglutinante diferentes também podem ser utilizadas, contanto que a mistura não dê origem a nenhum efeito indesejado.

O termo “sistema de aglutinante” refere-se abaixo, em um modo que é conhecido em princípio, àqueles componentes da formulação que

são responsáveis pela formação de uma película.

O termo “curável sob condições atmosféricas” significa que os sistemas de aglutinante têm a capacidade, a seguir da aplicação à superfície sob condições ambientais típicas, isto é, aproximadamente na temperatura ambiente, na presença de ar e também umidade atmosférica típica, para curar sem o uso de aparelho ou equipamento adicionais. As temperaturas de cura típicas, dependendo do ambiente, são de mais do que 0 a 40° C, preferivelmente 5 a 35° C, e, por exemplo, 15 a 25° C. Está claro ao trabalhador habilitado que o tempo para completar a cura de um sistema de aglutinante individual pode diferir de acordo com as condições ambientais realmente prevalecentes.

A cura pode proceder por uma variedade de mecanismos, dependendo da natureza do sistema de aglutinante utilizado. Por via de exemplo a cura envolvida pode ser cura puramente física, produzida pela evaporação do solvente usado. Ela também pode ser uma cura oxidativa através de reação do sistema de aglutinante com o oxigênio no ar. Finalmente, ela também pode ser uma reticulação química (reticulação reativa). Os sistemas de aglutinante reativos compreendem componentes reticuláveis. Os componentes reticuláveis podem ser de massa molecular baixa, oligômeros ou poliméricos. Os sistemas em questão podem ser preferivelmente sistemas de um componente (1 K) ou então dois componentes (2 K). Os sistemas reativamente reticulantes também compreendem sistemas de aglutinante de cura por umidade, onde a umidade atmosférica funciona como um componente de cura. Seria avaliado que um sistema de aglutinante também pode curar através de uma combinação de processos de cura diferentes. No caso de sistemas 2 K o componente aglutinante e o componente de cura são misturados, em um modo que é conhecido em princípio, antes que a formulação seja usada.

A invenção pode ser realizada usando sistemas de aglutinante

aquosamente solúveis ou organicamente solúveis. A preferência é dada aos sistemas de aglutinante em uma base aquosa.

Os sistemas de aglutinante para revestimentos de proteção contra corrosão, especialmente sistemas de controle de corrosão em uma base aquosa, são conhecidos em princípio ao trabalhador habilitado. Eles por exemplo podem ser resinas epóxi, poliacrilatos, polímeros de estireno-acrilato, poliésteres, resinas alquídicas, poliuretanos ou polímeros de estireno-butadieno.

A quantidade de aglutinantes (A) na formulação é de 15 a 70% em peso, com base na quantidade de todos os componentes da formulação, incluindo o solvente. Ela é determinada pelo trabalhador habilitado de acordo com as propriedades desejadas do revestimento. A quantidade é preferivelmente de 20% a 60% em peso e mais preferivelmente de 25% a 50% em peso.

Os sistemas de aglutinante preferidos para realizar as invenções são descritos abaixo.

Poliacrilatos ou copolímeros de estireno-acrilato (A1)

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

Dispersões aquosas de poliacrilatos ou copolímeros de estireno-acrilato (A1) para preparar revestimentos de proteção contra corrosão são conhecidas em princípio ao trabalhador habilitado. As dispersões aquosas dos poliacrilatos (A1) podem ser dispersões primárias ou dispersões secundárias. Os poliacrilatos adequados compreendem como monômeros principais pelo menos um (met)acrilato de alquila tal como, por exemplo, (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de butila ou (met)acrilato de 2-etilexila. Eles podem ter preferivelmente como outros monômeros vinilaromáticos principais, especialmente estireno. A quantidade

dos monômeros principais juntos no geral é de pelo menos 60% em peso, preferivelmente pelo menos 80% em peso. Os copolímeros de estireno-acrilato compreendem além dos (met)acrilatos de alquila estabelecidos como monômero principal no geral pelo menos de 30% em peso, preferivelmente pelo menos de 40% em peso, e mais preferivelmente cerca de 50% em peso de estireno. Os poliacrilatos ou copolímeros de estireno-acrilato (A1) adicionalmente também podem ter outros comonômeros, particularmente aqueles contendo grupos funcionais tais como grupos hidroxila, carboxila ou carboxamida. Os exemplos compreendem ácido (met)acrílico, ácido itacônico, ácido maleico, ácido fumárico, (met)acrilamida ou (met)acrilatos de hidroxialquila. Outros comonômeros são preferivelmente comonômeros de ácido. Além disso também é possível, opcionalmente, que monômeros reticulantes estejam presentes igualmente em quantidades pequenas, tipicamente menores do que 4% em peso, preferivelmente menores do que 2% em peso. Os exemplos compreendem (met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol ou acrilato de alila.

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

Especialmente adequados para realizar a invenção são os copolímeros de estireno-acrilato que compreendem como monômeros principais pelo menos um acrilato elastomérico tal como, por exemplo, (met)acrilato de n-butila, (met)acrilato de n-hexila, acrilato de n-octila ou (met)acrilato de 2-etilexila em uma mistura com estireno e também, como

monômero secundário, pelo menos um monômero de ácido, tal como ácido (met)acrílico, por exemplo. Para o uso como aglutinantes para a formulação é possível que alguns ou todos os grupos ácidos sejam neutralizados com bases adequadas, tais como amônia.

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

Com preferência para realizar a invenção é possível adicionalmente usar poliacrilatos (A1) tendo um tamanho de partícula médio de 50 nm a 400 nm, mais preferivelmente 80 nm a 250 nm (medido com o Malvern® Autosizer 2 C).

15 Dispersões de acrilato e dispersões de estireno-acrilato adequadas para preparar revestimentos de proteção contra corrosão estão disponíveis comercialmente, como por exemplo Acronal® S 760 ou Acronal® LR 8977 (BASF Aktiengesellschaft) ou Acronal® Optive 410 (BASF Corporation).

20 Polímeros de estireno-alcadieno (A2)

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

25 As dispersões aquosas de polímeros de estireno-alcadieno (A2) para preparar revestimentos de proteção contra corrosão são conhecidas em princípio ao trabalhador habilitado e descritas por exemplo na EP-A 47380. Elas preferivelmente podem ser dispersões primárias ou então dispersões secundárias.

Os polímeros adequados (A2) compreendem como

monômeros principais estireno e também pelo menos um dieno alifático conjugado (alcadieno). Os alcadienos podem ser, por exemplo, butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno ou dimetilbutadieno. O estireno também pode ser substituído por grupos alquila. Os exemplos compreendem α -metilestireno ou 4-metilestireno. Os monômeros principais são preferivelmente estireno e butadieno. No geral os polímeros compreendem pelo menos 20% em peso de estireno e 20% em peso de alcadienos, a quantidade dos monômeros principais juntos no geral sendo de pelo menos 60% em peso, preferivelmente pelo menos 80% em peso. As quantidades são fundamentadas em cada caso na soma de todos os monômeros. Elas adicionalmente também podem ter outros comonômeros. Aqui a referência pode ser feita, por um lado, de ácidos carboxílicos e/ou dicarboxílicos etilenicamente insaturados tais como ácido (met)acrílico, ácido maleico ou ácido itacônico. Adicionalmente os comonômeros podem ser carbonitrilas etilenicamente insaturados tais como (met)acrilonitrila e também (met)acrilatos de alquila tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de n-butila, (met)acrilato de n-hexila, acrilato de n-octila ou (met)acrilato de 2-etilexila.

Os polímeros de estireno-alcadieno (A2) podem ser preparados em um modo que é conhecido em princípio por meio de polimerização de emulsão. Outros detalhes de polímeros de estireno-butadieno para materiais de revestimento e também de sua preparação são divulgados por exemplo em “Paints and Coatings, 2.4.8. Polystyrene and Styrene Copolymers” em Ullmann’s Encyclopedia of Technical Chemistry, 6^a Edição 2000, Electronic Release.

Particularmente adequados para realizar a invenção são os polímeros de estireno-butadieno que compreendem como um monômero secundário um ou mais monômeros de ácido, tais como ácido (met)acrílico, preferivelmente em uma quantidade de 0,5% a 5% em peso. Para o uso como aglutinantes para a formulação é possível com preferência que alguns ou

todos os grupos ácidos sejam neutralizados com bases adequadas, tais como amônia.

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

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

Poliuretanos (A3)

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

As dispersões aquosas de poliuretanos (A3) para preparar revestimentos de proteção contra corrosão são conhecidas em princípio ao trabalhador habilitado. Detalhes de poliuretanos para materiais de revestimento e também de sua preparação são divulgados por exemplo em “Paints and Coatings, 2.9 Polyurethane Coatings” em Ullmann’s Encyclopedia of Technical Chemistry, 6ª Edição 2000, Electronic Release. As dispersões aquosas dos poliuretanos (A3) podem ser dispersões primárias ou dispersões secundárias.

Os poliuretanos para dispersões aquosas podem ser sintetizados, em um modo que é conhecido em princípio, a partir de diisocianatos usuais e também dióis. Com a finalidade de formação de película eficaz e boa elasticidade, dióis particularmente adequados para este propósito são aqueles tendo um peso molecular médio numérico, M_n de cerca

de 500 a 5000 g/mol, preferivelmente cerca de 1000 a 3000 g/mol. Para este propósito é possível usar tanto poliéter dióis quanto poliéster dióis. A quantidade de tais dióis de peso molecular relativamente alto é tipicamente de 10 a 100% em mol em relação à soma de todos os dióis. A dureza e elasticidade desejadas da película podem ser controladas usando-se, além do diol já mencionado, dióis de peso molecular baixo tendo um peso molecular médio numérico M_n de cerca de 60 a 500 g/mol.

Para a síntese de poliuretanos para dispersões aquosas o uso é feito, além disso, de monômeros que compreendem pelo menos um grupo isocianato ou um grupo que é reativo com respeito aos grupos isocianato, e também, adicionalmente, pelo menos um grupo hidrofílico. Estes podem ser grupos não iônicos tais como grupos polioxietileno, grupos ácidos tais como grupos COOH, sulfonato ou fosfonato, ou grupos básicos tais como grupos amino, por exemplo. Com preferência eles são grupos ácidos. Para o uso como aglutinantes para a formulação é possível com preferência que todos ou alguns grupos ácidos sejam neutralizados com bases adequadas. Preferidas para este propósito são amônia ou aminas. Outros detalhes em tais dispersões de poliuretano e também sua preparação são descritos detalhadamente na WO 2005/005565, página 4 linha 13 à página 14 linha 14. Outros exemplos de poliuretanos adequados são divulgados na US 5.707.941 ou na WO 2004/101638, especialmente página 2 linha 31 à página 14 linha 11.

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

Com preferência para realizar a invenção é possível adicionalmente usar poliuretanos (A3) tendo um tamanho de partícula médio

de não mais do que 1000 nm, preferivelmente menos do que 500, mais preferivelmente menos do que 200 nm, e em particular 20 a 200 nm.

Resinas alquídicas (A4)

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

10 Dispersões aquosas de resinas alquídicas (A4) para preparar revestimentos de proteção contra corrosão são conhecidas em princípio ao trabalhador habilitado. Resinas alquídicas (A4) são resinas de policondensação oxidativamente de cura de polióis e ácidos carboxílicos polibásicos, em que pelo menos um grupo OH do poliol é esterificado com óleos graxos e/ou com ácidos graxos mono- ou poliinsaturados naturais e/ou sintéticos, sendo necessário que pelo menos um dos polióis utilizados tenha uma funcionalidade de três ou mais.

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

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

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

A massa molar M_n de resinas alquídicas típicas está entre 1500 e 20 000 g/mol, preferivelmente entre 3500 e 6000 g/mol. O número do ácido

é preferivelmente de 2 a 30 mg de KOH/g, ou então 35 a 65 mg de KOH/g no caso de resinas diluíveis em água. O número de OH no geral é até 300, preferivelmente até 100 mg de KOH/g.

O termo “resinas alquídicas” também é intencionado a compreender resinas alquídicas modificadas tais como resinas alquídicas modificadas por estireno, alquidas de uretano, óleos de uretano ou resinas alquídicas modificadas por resina epóxi. As resinas alquídicas modificadas deste tipo são conhecidas ao trabalhador habilitado.

Outros detalhes de resinas alquídicas (A4) para materiais de revestimento e também de sua preparação são divulgados por exemplo em “Paints and Coatings, 2.6. Alkyd Coatings” em Ullmann’s Encyclopedia of Technical Chemistry, 6ª Edição 2000, Electronic Release, e também em “Lackformulierung und Lackrezeptur” [Paint Formulation and Paint Formula], editado por Ulrich Zorll, página 188 ff., Curt R. Vinzentz Verlag, Hanover, 2003.

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

Copolímero (B)

De acordo com a invenção a composição compreende ainda como preventivo de corrosão pelo menos um copolímero (B). O copolímero é sintetizado a partir dos monômeros (b1) e (b2) e também, opcionalmente, (b3), sendo possível naturalmente em cada caso utilizar dois ou mais monômeros diferentes (b1) e/ou (b2) e/ou (b3). Outros que não (b1), (b2), e, se desejado, (b3) não existe nenhum outro monômero presente.

Monômeros (b1)

Os monômeros (b1) utilizados são de 70 a 30% em mol de pelo menos um hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado (b1a) e/ou de pelo menos um monômero (b1b) selecionado do grupo de hidrocarbonetos

monoetilenicamente insaturados (b1b'), modificados com grupos funcionais X^1 , e também éteres monoetilenicamente insaturados (b1b''). A figura quantitativa é fundamentada na quantidade total de todas as unidades monoméricas no copolímero.

5 (b1a)

Os monômeros (b1a) em princípio podem ser todos hidrocarbonetos que contêm um grupo etilenicamente insaturado. Estes podem ser hidrocarbonetos alifáticos de cadeia reta ou ramificados (alcenos) e/ou hidrocarbonetos alicíclicos (cicloalcenos). Eles também podem ser
10 hidrocarbonetos que além do grupo etilenicamente insaturado contêm radicais aromáticos, compostos especialmente vinilaromáticos. A preferência é dada aos hidrocarbonetos etilenicamente insaturados em que a ligação dupla está localizada na posição α . Como uma regra geral pelo menos 80% dos monômeros (b1a) utilizados devem ter a ligação dupla na posição α .

15 O termo "hidrocarbonetos" também é intencionado a compreender oligômeros de propeno ou de olefinas C_4 a C_{10} não ramificadas ou, preferivelmente, ramificadas que têm um grupo etilenicamente insaturado. Os oligômeros utilizados no geral têm um peso molecular médio numérico M_n de não mais do que 2300 g/mol. Preferivelmente M_n é de 300 a 1300 g/mol e
20 mais preferivelmente 400 a 1200 g/mol. A preferência é dada aos oligômeros de isobuteno, que podem opcionalmente compreender ainda olefinas C_3 a C_{10} adicionais como comonômeros. Os oligômeros deste tipo que são fundamentados em isobuteno serão referidos abaixo, a seguir do uso geral, como "poliisobuteno". Os poliisobutenos utilizados preferivelmente devem
25 ter um teor de ligação dupla α de pelo menos 70%, mais preferivelmente pelo menos 80%. Os poliisobutenos deste tipo - também referidos como poliisobutenos reativos - são conhecidos ao trabalhador habilitado e estão disponíveis comercialmente.

Além dos oligômeros estabelecidos, monômeros adequados

(b1a) para realizar a presente invenção incluem, em particular, hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados tendo de 6 a 30 átomos de C. Os exemplos de tais hidrocarbonetos compreendem hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, tetradeceno, hexadeceno, octadeceno, eicosano, docosano, diisobuteno, triisobuteno ou estireno.

A preferência é dada para usar hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados tendo de 9 a 27, mais preferivelmente 12 a 24 átomos de C e, por exemplo, 18 a 24 átomos de C. Será avaliado que misturas de hidrocarbonetos diferentes também podem ser usadas. Estas também podem ser misturas técnicas de hidrocarbonetos diferentes, os exemplos sendo misturas técnicas de C₂₀₋₂₄.

Como o monômero (b1a) é particularmente preferido usar alcenos, preferivelmente 1-alcenos tendo os números anteriormente mencionados de átomos de C. Os alcenos são preferivelmente lineares ou pelo menos substancialmente lineares. “Substancialmente linear” é intencionado a denotar que quaisquer grupos laterais presentes são apenas grupos metila ou etila, preferivelmente apenas grupos metila.

Também particularmente adequados são os oligômeros estabelecidos, preferivelmente poliisobutenos. Surpreendentemente é possível por estes meios especificamente melhorar as propriedades de processamento em sistemas aquosos. Os oligômeros, entretanto, são usados preferivelmente não como o único monômero mas ao invés em uma mistura com outros monômeros (b1a). Foi descoberto apropriado não exceder um teor de oligômero de 60% em mol em relação à soma de todos os monômeros (b1). Se presente, a quantidade de oligômeros no geral é de 1 a 60% em mol, preferivelmente 10 a 55, e mais preferivelmente 20 a 50% em mol, e, por exemplo, cerca de 20% em mol. Adequadamente para a combinação com poliisobutenos é possuído em particular por olefinas tendo 12 a 24 átomos de C.

(b1b')

Os hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados (b1b') modificados com grupos funcionais X^1 em princípio podem ser todos hidrocarbonetos que têm um grupo etilenicamente insaturado e em que um ou
5 mais átomos de H do hidrocarboneto foram substituídos por grupos funcionais X^1 .

Estes podem ser alcenos, cicloalcenos, ou alcenos contendo radicais aromáticos. Preferivelmente eles são hidrocarbonetos etilenicamente insaturados em que a ligação dupla está localizada na posição α . No geral os
10 monômeros (b1b') têm 3 a 30 átomos de C, preferivelmente 6 a 24 átomos de C, e mais preferivelmente 8 a 18 átomos de C. Eles preferivelmente têm um grupo funcional X^1 . Os monômeros (b1b') são preferivelmente alcenos α -insaturados- ω -funcionalizados lineares ou substancialmente lineares tendo 3 a 30, preferivelmente 6 a 24, e mais preferivelmente 8 a 18 átomos de C, e/ou
15 estireno 4-substituído.

Com os grupos funcionais X^1 é possível com vantagem influenciar a solubilidade do copolímero (B) na formulação e também a ancoragem à superfície de metal e/ou na matriz de aglutinante. Dependendo da natureza do sistema de aglutinante e da superfície metálica o trabalhador
20 habilitado faz uma seleção apropriada de grupos funcionais. Os grupos funcionais são preferivelmente pelo menos um selecionado do grupo de - $\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ (com $\text{R}^3 =$ alquila C_1 a C_6), $-\text{OR}^4$, $-\text{SR}^4$, $-\text{NR}^4_2$, $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$, COOR^4 , $-(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$, $-\text{COCH}_2\text{COOR}^4$, $-(\text{C}=\text{NR}^4)\text{R}^4$, $-(\text{C}=\text{N}-\text{NR}^4_2)\text{R}^4$, $-(\text{C}=\text{N}-\text{NR}^4_2)-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}^4_2)\text{R}^4$, $-(\text{C}=\text{N}-\text{OR}^4)\text{R}^4$, $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4$, $-\text{NR}^4(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4_2$,
25 $-\text{NR}^4(\text{C}=\text{NR}^4)\text{NR}^4$, $-\text{CSNR}^4_2$, $-\text{CN}$, $-\text{PO}_2\text{R}^4_2$, $-\text{PO}_3\text{R}^4_2$, $-\text{OPO}_3\text{R}^4_2$, (com $\text{R}^4 =$ independentemente em cada ocorrência H, alquila C_1 a C_6 , arila, sal de metal alcalino(alcalino terroso) ou $-\text{SO}_3\text{H}$).

Com preferência particular os grupos X^1 são $\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ (com $\text{R}^3 =$ alquila C_1 a C_6), $-\text{OR}^4$, $-\text{NR}^4_2$, $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$, COOR^4 , $-\text{CSNR}^4_2$, $-\text{CN}$, -

PO_2R^4 , $-\text{PO}_3\text{R}^4$, $-\text{OPO}_3\text{R}^4$, (com R^4 = independentemente em cada ocorrência H, alquila C_1 a C_6 , arila, sal de metal alcalino(alcalino terroso) ou $-\text{SO}_3\text{H}$. A preferência muito particular é dada ao $-\text{COOH}$.

Os exemplos de monômeros adequados (b1b') compreendem
 5 ácidos (α,ω)-etenilcarboxílicos C_4 a C_{20} , tais como ácido vinilacético ou ácido 10-undecenocarboxílico, por exemplo, ácidos (α,ω)-etenilfosfônicos C_2 a C_{20} tais como ácido vinilfosfônico, por exemplo, seu monoéster ou diésteres ou sais, etenilcarbonitrilas C_3 a C_{20} tais como acrilonitrila, alilnitrila, 1-butenonitrila, 2-metil-3-butenonitrila, 2-metil-2-butenonitrila, 1-, 2-, 3- ou 4-
 10 pentenonitrila ou 1-hexenonitrila, ou estirenos 4-substituídos tais como 4-hidroxiestireno ou 4-carboxiestireno. Será avaliado que misturas de dois ou mais monômeros diferentes (b1b') também podem ser usadas. Preferivelmente (b1b') é ácido 10-undecenocarboxílico.

(b1b'')

15 Os éteres vinílicos (b1b'') são, em um modo que é conhecido em princípio, éteres da fórmula geral $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^6$, em que R^6 é um grupo hidrocarboneto de cadeia reta, ramificado ou cíclico, preferivelmente alifático tendo 1 a 30 átomos de C, preferivelmente tendo 2 a 20 átomos de C, e mais preferivelmente 6 a 18 átomos de C. Os éteres vinílicos em questão também
 20 podem ser éteres vinílicos modificados em que um ou mais átomos de H no grupo R^6 foram substituídos por grupos funcionais X^1 , onde X^1 é como definido acima. R^6 é preferivelmente um grupo linear ou substancialmente linear, com grupos funcionais X^1 presentes opcionalmente estando localizados preferivelmente no fim. Será avaliado que dois ou mais éteres vinílicos
 25 diferentes (b1b'') também podem ser utilizados.

Os exemplos de monômeros adequados (b1b'') compreendem éter monovinílico de 1,4-dimetilolciclo-hexano, éter monovinílico de etileno glicol, éter monovinílico de dietileno glicol, éter vinílico de hidroxibutila, éter vinílico de metila, éter vinílico de etila, éter vinílico de butila, éter vinílico de

ciclo-hexila, éter vinílico de dodecila, éter vinílico de octadecila ou éter vinílico de terc-butila.

Para preparar os copolímeros inventivamente usados (C) é possível utilizar apenas os monômeros (b1a) ou apenas os monômeros (b1b) ou então uma mistura de monômeros (b1a) e (b1b). A preferência é dada aos únicos monômeros (b1a) ou a uma mistura de (b1a) e (b1b). No caso de uma mistura de (b1a) e (b1b), a preferência é dada a uma mistura de (b1a) e (b1b'). No caso de uma mistura a quantidade de monômeros (b1b) no geral é de 0,1 a 60% em mol em relação à soma de todos os monômeros (b1), preferivelmente 1 a 50% em mol, e mais preferivelmente 5 a 30% em mol.

Monômeros (b2)

Como monômeros (b2) o uso é feito de acordo com a invenção de 30 a 70% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado tendo 4 a 8 átomos de C e/ou anidridos destes (b2a) e/ou derivados destes (b2b). A figura quantitativa refere-se à quantidade total de todas as unidades monoméricas no copolímero (B).

(b2a)

Os exemplos de ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados (b2a) compreendem ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido mesacônico, ácido itacônico, ácido metilenomalônico ou ácido 4-ciclo-hexeno-1,2-dicarboxílico. Os monômeros também podem ser sais dos ácidos dicarboxílicos e também - onde possível - anidridos cíclicos destes. Um monômero (b1a) preferido é ácido maleico e/ou anidrido maleico.

(b2b)

Os derivados (b2b) dos ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados são ésteres dos ácidos dicarboxílicos com álcoois da fórmula geral $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I) e/ou amidas ou imidas com amônia e/ou aminas da fórmula geral $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II). A preferência é dada em cada caso aos álcoois e aminas 1, ω -funcionais, respectivamente.

Nestas fórmulas X^2 é qualquer grupo funcional. Com os grupos funcionais X^2 igualmente é possível com vantagem influenciar a solubilidade do copolímero (B) na formulação e também a ancoragem à superfície de metal e/ou na matriz de aglutinante. O trabalhador habilitado faz uma seleção apropriada de grupos funcionais de acordo com a natureza do sistema de aglutinante e da superfície metálica. Os grupos em questão por exemplo podem ser grupos ácidos ou grupos derivados de grupos ácidos. Em particular o grupo funcional pode ser um selecionado do grupo de $-\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ (com $R^3 =$ alquila C_1 a C_6), OR^4 , $-\text{SR}^4$, $-\text{NR}^4_2$, $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$, COOR^4 , $-(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$, $-\text{COCH}_2\text{COOR}^4$, $-(\text{C}=\text{NR}^4)\text{R}^4$, $-(\text{C}=\text{N}-\text{NR}^4_2)\text{R}^4$, $-(\text{C}=\text{N}-\text{NR}^4-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}^4_2)\text{R}^4$, $-(\text{C}=\text{N}-\text{OR}^4)\text{R}^4$, $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4$, $-\text{NR}^4(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4_2$, $-\text{NR}^4(\text{C}=\text{NR}^4)\text{NR}^4$, $-\text{CSNR}^4_2$, $-\text{CN}$, $-\text{PO}_2\text{R}^4_2$, $-\text{PO}_3\text{R}^4_2$, $-\text{OPO}_3\text{R}^4_2$, (com $R^4 =$ independentemente em cada ocorrência H, alquila C_1 a C_6 , arila, sal de metal alcalino(alcalino terroso) ou $-\text{SO}_3\text{H}$. Preferivelmente ele é $-\text{SH}$, $-\text{CSNH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ou $-\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ e/ou sais destes, e muito preferivelmente $-\text{CN}$ ou $-\text{CSNH}_2$.

O número n dos grupos funcionais X^2 em (I) ou (II) no geral é 1, 2 ou 3, preferivelmente 1 ou 2, e mais preferivelmente (I).

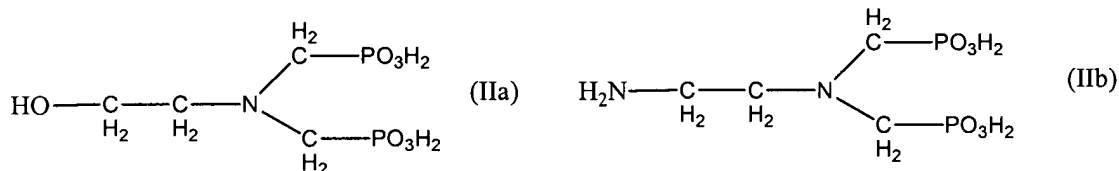
Nas fórmulas (I) e (II) R^1 é um grupo hidrocarboneto valente $(n+1)$ tendo 1 a 40 átomos de C que unem o grupo OH e/ou o grupo NHR^2 ao grupo ou grupos funcionais X^2 . No grupo também é possível que os átomos de C não adjacentes seja substituídos por O e/ou N. O grupo em questão aqui é preferivelmente um grupo $1,\omega$ -funcional.

Nas fórmulas (I) e (II) acima R^2 é H, um grupo hidrocarboneto C_1 a C_{10} , preferivelmente um grupo alquila C_1 a C_6 , ou um grupo $-\text{R}^1-\text{X}^2_n$, com R^1 e X^2_n sendo como definidos acima. Preferivelmente R^2 é H ou metila e mais preferivelmente ele é H.

No caso de grupos de ligação bivalentes R^1 os grupos em questão são preferivelmente radicais $1,\omega$ -alquilenos lineares tendo 1 a 20, preferivelmente 2 a 6 átomos de C. A preferência particular é dada aos

radicais 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno ou 1,6-hexileno. Com mais preferência os grupos em questão podem ser grupos que têm átomos de O, os exemplos sendo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ou grupos polialcóxi da fórmula geral $-\text{CH}_2-\text{CHR}^7-[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^7-]_m-$, onde m é um número natural de 2 a 13 e R^7 é H ou metila. Os exemplos de compostos (I) e (II) com grupos de ligação R^1 deste tipo compreendem $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CSNH}_2$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(-\text{CH}_2-)_6-\text{CN}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ou $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Se o radical é intencionado a ligar dois ou mais grupos funcionais, é possível em princípio que dois ou mais grupos funcionais sejam ligados ao átomo C terminal. neste caso, entretanto, R^1 preferivelmente tem uma ou mais ramificações. A ramificação pode envolver um átomo de C ou, preferivelmente, um átomo de N. Os exemplos de compostos (II) tendo um tal radical são ácido (hidroxietil)aminobismetilenofosfônico (IIa) ou ácido (aminoetil)aminobismetilenofosfônico (IIb).



Os derivados (b2b) dos ácidos dicarboxílicos em cada caso podem ter ambos grupos COOH do ácido dicarboxílico esterificado ou amidado com os compostos (I) e/ou (II), respectivamente. Preferivelmente, entretanto, apenas um dos dois grupos COOH em cada caso é esterificado ou amidado. Uma imida naturalmente pode ser formada apenas com 2 grupos COOH em comum. Estes são preferivelmente dois grupos COOH adjacentes; naturalmente, entretanto, eles também podem ser grupos COOH não adjacentes.

Monômeros (b3)

Os copolímeros (B) usados de acordo com a invenção podem compreender ainda, como unidades estruturais, 0 a 10% em mol, preferivelmente 0 a 5% em mol, mais preferivelmente 0 a 3% em mol de

outros monômeros etilenicamente insaturados que são diferentes de (b1) e (b2) mas copolimerizáveis com (b1) e (b2). Monômeros deste tipo podem ser usados - se necessário - para ajustar com grande precisão as propriedades do copolímero. Com preferência muito particular nenhum monômero (b3) é compreendido.

Os exemplos de monômeros (b3) compreendem, em particular, compostos (met)acrílicos tais como ácido (met)acrílico ou ésteres (met)acrílicos ou hidrocarbonetos tendo ligações duplas conjugadas tais como butadieno ou isopreno. Os ésteres (met)acrílicos também podem conter outros grupos funcionais, tais como grupos OH ou COOH, por exemplo. Adicionalmente os monômeros em questão também podem ser monômeros que têm uma ação reticulante, tendo duas ou mais ligações duplas etilenicamente insaturadas isoladas. Os copolímeros, entretanto, não devem ser muito reticulados. Se monômeros reticulantes estão presentes, sua quantidade no geral não deve exceder 5% em mol com respeito à soma de todos os monômeros, preferivelmente 3% em mol e mais preferivelmente 2% em mol.

As quantidades dos monômeros (b1), (b2), e (b3) a serem usados de acordo com a invenção já foram fornecidas. As quantidades de (b1) são preferivelmente de 35 a 65% em mol e aquelas de (b2) 65 a 35% em mol; com preferência particular (b1) é 40 a 60% em mol e (b2) é 60 a 40% em mol; e com preferência muito particular (b1) é de 45 a 55% em mol e (b2) é de 55 a 45% em mol. Por via de exemplo a quantidade de (b1) e (b2) em cada caso pode quantificar a aproximadamente 50% em mol.

25 Preparação dos copolímeros (B)

A preparação dos copolímeros (B) usados de acordo com a invenção é realizada preferivelmente por meio de polimerização de radical livre dos monômeros. A condução de uma polimerização de radical livre, incluindo o aparelho necessário, é conhecida em princípio ao trabalhador

habilitado. A polimerização é preferivelmente realizada usando revestimentos de base de polimerização termicamente de decomposição. Com preferência é possível usar peróxidos como revestimentos de base térmicos. A polimerização naturalmente também pode ser realizada fotoquimicamente.

5 Como monômeros (b2a) o uso é feito preferivelmente - onde quimicamente possível - dos anidridos cíclicos dos ácidos dicarboxílicos. A preferência particular é dada ao uso de anidrido maleico.

 Os solventes que podem ser usados incluem, preferivelmente, solventes apróticos tais como tolueno, xileno, alifáticos, alcanos, benzina ou
10 cetonas. Onde monômeros de hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado de cadeia longa são utilizados que têm um ponto de ebulição relativamente alto, especialmente aqueles tendo um ponto de ebulição de mais do que cerca de 150° C, também é possível operar sem solventes. Neste caso os hidrocarbonetos insaturados por si só agem como solventes.

15 A polimerização de radical livre com revestimentos de base térmicos pode ser realizada a 60 a 250° C, preferivelmente 80 a 200° C, mais preferivelmente a 100 a 180° C, e em particular a 130 a 170° C. A quantidade de revestimento de base é de 0,1% a 10% em peso em relação à quantidade dos monômeros, preferivelmente 0,2% a 5% em peso, e com preferência
20 particular 0,5% a 2% em peso. Em geral uma quantidade de aproximadamente 1% em peso é aconselhável. O tempo de polimerização é tipicamente de 1 a 12 h, preferivelmente 2 a 10 h, e muito preferivelmente 4 a 8 h. Os copolímeros podem ser isolados do solvente por processos conhecidos ao trabalhador habilitado ou alternativamente são obtidos diretamente na forma
25 isenta de solvente.

 Onde os copolímeros não são reagidos ainda para fornecer os derivados (b2b), grupos anidrido presentes no geral são hidrolisados para formar as unidades de ácido dicarboxílico correspondentes. O procedimento é guiado neste caso judiciosamente pelo uso intencionado do copolímero.

Onde o copolímero deve ser usado em um sistema de aglutinante aquoso, é aconselhável realizar a hidrólise em água. Para este propósito o copolímero contendo grupos anidrido pode ser introduzido em água e hidrolisado, judiciosamente com aquecimento suave e com adição de uma base. Temperaturas de até 100° C foram descobertas ser apropriadas. As bases adequadas incluem, em particular, aminas terciárias tais como dimetiletanolamina, por exemplo. A quantidade de base no geral é de 0,1 a 2 equivalentes (com base em unidades de anidrido dicarboxílico no polímero), preferivelmente 0,5 a 1,5 equivalentes, e mais preferivelmente 0,7 a 1,2 equivalentes. Tipicamente a quantidade de base usada é aproximadamente um equivalente por grupo anidrido. A solução ou dispersão aquosas resultantes do copolímero pode ser utilizada diretamente para preparar a preparação inventiva para o processo. Naturalmente, entretanto, os copolímeros também podem ser isolados por processos conhecidos em princípio ao trabalhador habilitado.

Se o copolímero deve ser utilizado em um sistema de aglutinante com base em solventes orgânicos, ele pode ser dissolvido ou disperso em um solvente orgânico tal como THF, dioxano ou tolueno, por exemplo, e água pode ser adicionada em quantidades estequiometricamente necessárias, e também a base pode ser adicionada. A hidrólise pode ocorrer como descrito acima com aquecimento suave. Alternativamente também é possível, a seguir da hidrólise em água, realizar uma troca de solvente.

Os copolímeros que compreendem derivados de ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados (b2b) podem ser preparados em princípio por duas vias de síntese diferentes. Por um lado é possível utilizar os derivados (b2b) como monômeros para a polimerização real. Estes monômeros podem ser preparados anteriormente em uma etapa de síntese separada a partir dos álcoois funcionais (I) e/ou as aminas funcionais (II) e também os ácidos dicarboxílicos ou, preferivelmente, seus anidridos.

Em uma forma de realização preferida das invenções primeiro os copolímeros são preparados, como descrito acima, a partir dos monômeros (b1) e também dos ácidos dicarboxílicos etilenicamente insaturados não derivados (b2a). Preferivelmente os ácidos dicarboxílicos para este propósito são usados - onde possível - na forma de seus anidridos internos, a preferência particular sendo dada ao uso de anidrido maleico. Depois que o copolímero formou-se é possível com esta variante de síntese reagir as unidades de ácido dicarboxílico copolimerizadas, preferivelmente as unidades de anidrido dicarboxílico correspondentes, e mais preferivelmente as unidades de anidrido maleico, em uma reação análoga de polímero com os álcoois funcionais HO-R¹-X_n² (I) e/ou amônia e/ou as amins funcionais HR²N-R¹-X_n² (II).

A reação pode ser realizada em grande quantidade (sem solvente) ou, preferivelmente, em um solvente aprótico adequado. Os exemplos de solventes apróticos adequados compreendem, em particular, solventes apróticos polares tais como acetona, metil etil cetona (MEK), dioxano ou THF e também, se apropriado, hidrocarbonetos não polares tais como tolueno ou hidrocarbonetos alifáticos.

Para a reação o copolímero não modificado por exemplo pode ser introduzido no vaso de reação em um solvente, e subseqüentemente o álcool funcional desejado HO-R¹-X_n² (I), amônia ou a amina funcional desejada HR²N-R¹-X_n² (II) pode ser adicionada na quantidade desejada. Os reagentes para a funcionalização vantajosamente podem ser dissolvidos anteriormente em um solvente adequado. A derivação é preferivelmente realizada com aquecimento. Tempos de reação que foram descobertos ser apropriados são de 2 a 25 h. Quando do uso de amins primárias ou amônia, em temperaturas de até 100° C, as amidas correspondentes são obtidas preferencialmente, ao passo que crescentemente, em temperaturas mais altas, imidas são formadas igualmente. A 130 a 140° C a formação de imidas já é predominante. Com preferência a formação de estruturas de imida deve ser

evitada.

As quantidades dos reagentes usados para a funcionalização são guiadas pelo grau desejado de funcionalização. Uma quantidade que foi descoberta ser apropriada é de 0,5 a 1,5 equivalentes por unidade de ácido dicarboxílico, preferivelmente 0,6 a 1,2, mais preferivelmente 0,8 a 1,1, e muito preferivelmente cerca de 1 equivalente. Se menos do que 1 equivalente for usado, os grupos anidrido remanescentes podem ser abertos hidroliticamente em uma segunda etapa.

Naturalmente também é possível usar misturas de dois ou mais álcoois funcionais $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I) e/ou amônia, ou as aminas funcionais $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II), respectivamente. Também possíveis são seqüências de reação em que a reação ocorre antes de mais nada com um álcool/amônia/amina e depois desta reação um outro componente de álcool/amônia/amina é usado para a reação.

As soluções orgânicas dos copolímeros modificados que são obtidos podem ser usadas diretamente para formular preparações reticuláveis orgânicas. Será avaliado que também é possível, entretanto, isolar os polímeros destas soluções, por processos conhecidos ao trabalhador habilitado.

Para a incorporação em formulações aquosas, água pode ser adicionada apropriadamente à solução e o solvente orgânico pode ser separado por meio de processos conhecidos ao trabalhador habilitado.

Também é possível que alguns ou todos os grupos ácidos do polímero sejam neutralizados. O pH da solução de copolímero no geral deve ser de pelo menos 6, preferivelmente pelo menos 7, de modo a garantir solubilidade ou dispersibilidade suficientes em água. No caso de copolímeros não funcionalizados esta figura corresponde aproximadamente a um equivalente de base por unidade de ácido dicarboxílico. No caso de copolímeros funcionalizados os grupos funcionais X^1 ou X^2 naturalmente

afetam as propriedades de solubilidade do copolímero. Os exemplos de bases adequadas para neutralização compreendem amônia, hidróxidos de metal alcalino e metal alcalino terroso, óxido de zinco, mono-, di-, e trialquilaminas C₁ a C₈ lineares, cíclicas e/ou ramificadas, mono-, di- ou trialcanolaminas C₁ a C₈ lineares ou ramificadas, especialmente mono-, di- ou trialcanolaminas, éteres alquílicos C₁ a C₈ lineares ou ramificados de mono-, di- ou trialcanolaminas C₁ a C₈ lineares ou ramificadas, oligoaminas e poliaminas tais como dietilenotriamina, por exemplo. A base pode ser usada subsequente ou, com vantagem, presentemente durante a hidrólise de grupos anidrido.

O peso molecular M_w do copolímero é escolhido pelo trabalhador habilitado de acordo com o uso final desejado. Um M_w de 1000 a 100 000 g/mol foi descoberto ser apropriado, preferivelmente 1500 a 50 000 g/mol, mais preferivelmente 2000 a 20 000 g/mol, muito preferivelmente 3000 a 15 000 g/mol, e, por exemplo, 8000 a 14 000 g/mol.

Para produzir as preparações inventivamente usadas é possível usar um único copolímero (B) ou então dois ou mais copolímeros (B) diferentes. Dentre aqueles copolímeros (B) que são possíveis em princípio o trabalhador habilitado fará uma seleção específica de acordo com as propriedades desejadas do revestimento de proteção contra corrosão. Para o trabalhador habilitado é óbvio que nem todos os tipos de copolímeros (B) são igualmente adequados para todos os tipos de sistemas de aglutinante, solventes ou superfícies.

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

Solventes (C)

Como o componente (C) a preparação compreende um

solvente adequado. Solventes adequados são aqueles capazes de dissolver, dispersar, colocar em suspensão ou emulsificar os componentes inventivamente usados, de modo a permitir a aplicação uniforme da preparação à superfície. Eles podem ser solventes orgânicos ou água. Como
5 será avaliado, misturas de solventes diferentes também são possíveis.

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

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

Outros componentes de misturas de solvente predominantemente aquosas podem ser solventes miscíveis em água. Os
20 exemplos compreendem, em particular, co-solventes típicos tais como n-butanol, butil glicol, butil diglicol, N-metil-2-pirrolidona ou N-etil-2-pirrolidona. Outros componentes, entretanto, também podem ser solventes imiscíveis em água. Os solventes deste tipo são freqüentemente usados como auxiliares de formação de película. Os exemplos compreendem acetato de
25 butil glicol, diacetato de butil glicol ou 1-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol[®]).

A quantidade do solvente ou mistura de solvente é de 5% a 83,9% em peso com respeito à soma de todos os componentes da formulação. A quantidade é determinada pelo trabalhador habilitado de acordo com as

propriedades desejadas da formulação de revestimento. A quantidade é preferivelmente de 10% a 74,8% em peso, mais preferivelmente 20% a 64,5% em peso, e, por exemplo, 30% a 50% em peso.

Enchedor/pigmento/corante (D)

5 A preparação inventivamente usada compreende ainda pelo menos um componente (D) selecionado do grupo de enchedores, pigmentos ou corantes finamente divididos.

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

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

Os pigmentos em particular podem ser pigmentos anticorrosão. Estes podem incluir pigmentos anticorrosão tanto ativos quanto
25 passivos.

Os exemplos de pigmentos anticorrosão ativos compreendem, em particular, fosfatos, contendo fosfato ou fosfatos modificados tais como pigmentos com base em fosfato de zinco, ortofosfato de zinco alumínio,

ortofosfato de zinco molibdênio, ortofosfato de zinco alumínio molibdênio, fosfato de cálcio hidrogênio, ortofosfato silicato de zinco cálcio estrôncio, polifosfato de zinco alumínio, polifosfato de estrôncio alumínio, ortofosfato polifosfato silicato de zinco cálcio alumínio estrôncio e polifosfato silicato de cálcio alumínio. Outros exemplos compreendem combinações de fosfatos inorgânicos com inibidores de corrosão orgânicos eletroquimicamente ativos de solubilidade baixa, tal como fosfato de zinco modificado com sais de Zn ou sais de Ca de ácido 5-nitroisoftálico. Além disso também é possível usar fosfato de ferro, hidroxifosfato de zinco, pigmentos de borossilicato tais como metaborato de bário ou borofosfatos de zinco, molibdatos tais como molibdato de zinco, molibdatos de sódio zinco ou molibdato de cálcio, pigmentos tendo propriedades de troca de íon tais como SiO_2 amorfo modificado com íons cálcio, ou silicatos correspondentemente modificados, óxidos de metal, tais como ZnO , ou então pós de metal, tais como pó de zinco. Será avaliado que pigmentos anticorrosão orgânicos típicos também podem ser usado, tais como sais de Zn ou sais de Ca de ácido 5-nitroisoftálico, por exemplo.

Os pigmentos anticorrosão passivos prolongam as vias de difusão para componentes corrosivos e deste modo aumentam a resistência à corrosão. Os exemplos compreendem, em particular, pigmentos em forma de plaqueta ou lameliformes tais como mica, hematita, filossilicatos, polissilicatos lineares tais como wolastonita, talco ou plaquetas de metal tais como plaquetas de alumínio ou plaquetas de ferro.

Outros detalhes em pigmentos anticorrosão são divulgados por exemplo em “Pigments, 4.2 Anticorrosive Pigments” em Ullmann’s Encyclopedia of Technical Chemistry, 6^a Edição 2000, Electronic Release.

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

Por pigmentos de efeito são significados todos os pigmentos

que exibem uma construção em forma de plaqueta e comunicam efeito de cor decorativo específico a um revestimento de superfície. Os pigmentos de efeito são conhecidos ao trabalhador habilitado. Os exemplos compreendem pigmentos de metal puro, tais como pigmentos de alumínio, ferro ou cobre, pigmentos de interferência, tais como mica revestida com dióxido de titânio, mica revestida com óxido de ferro, mica revestida com óxido misto (com dióxido de titânio e Fe_2O_3 , por exemplo), alumínio revestido com óxido de metal, ou pigmentos de cristal líquido.

Os pigmentos de cor são, em particular, pigmentos de absorção orgânicos ou inorgânicos típicos que podem ser usados na indústria de tintas. Os exemplos de pigmentos de absorção orgânicos são pigmentos azo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, e pigmentos de pirrolopirrol. Os exemplos de pigmentos de absorção inorgânicos são pigmentos de óxido de ferro, dióxido de titânio, e negro de fumo.

Os exemplos de corantes são corantes de azo, azina, antraquinona, acridina, cianina, oxazina, polimetina, tiazina e triarilmetano. Estes corantes podem encontrar aplicação como corantes básicos ou catiônicos, corantes mordentes, corantes diretos, corantes dispersos, corantes arraigados, corantes de tina, corantes de complexo metálico, corantes reativos, corantes ácidos, corantes de enxofre, corantes de ligação ou corantes substantivos.

Os enchedores podem ser usados para influenciar as propriedades do revestimento, tais como, por exemplo, dureza, reologia ou a orientação dos pigmentos de efeito. Os enchedores são freqüentemente coloristicamente inativos; em outras palavras, sua absorção inerente é baixa e o índice refrativo é similar àquele do meio de revestimento. Os exemplos de enchedores compreendem talco, carbonato de cálcio, caulim, sulfato de bário, silicato de magnésio, silicato de alumínio, dióxido de silício cristalino, sílica amorfa, óxido de alumínio, micropérolas ou micropérolas ocas fabricadas por

exemplo de vidro, cerâmica ou polímeros e tendo tamanhos de 0,1 a 10 μm por exemplo. Como enchedores adicionalmente é possível usar quaisquer partículas orgânicas inertes sólidas desejadas, tais como produtos de condensação de uréia-formaldeído, cera de poliolefina micronizada ou cera de amida micronizada. Cada um dos enchedores inertes também pode ser usado em uma mistura. Preferivelmente, entretanto, apenas um enchedor é utilizado em cada caso.

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

Quando do uso de pigmentos e/ou enchedores foi descoberto apropriado ter concentrações em volume de pigmento (PVCs) de 15% a 40%, preferivelmente 20% a 40%, e mais preferivelmente 20% a 35% em volume, sem nenhuma intenção de que a invenção deva ser restrita a isso.

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

As preparações intencionadas para o revestimento base são tipicamente mais altamente pigmentadas do que as preparações intencionadas para revestimento intermediário ou revestimento superior.

As preparações intencionadas para o revestimento base tipicamente compreendem pelo menos um pigmento anticorrosão ativo; aquelas intencionadas para revestimentos intermediários, pelo menos um pigmento anticorrosão passivo; e aqueles para revestimentos superiores pelo menos um pigmento de cor e/ou um corante.

Em uma forma de realização particularmente preferida, as preparações intencionadas para o revestimento base compreendem pelo menos um pigmento anticorrosão ativo, pelo menos um enchedor, e também, preferivelmente, pelo menos um pigmento de cor.

5 Outros componentes (E)

Além dos componentes (A) a (D) também é possível para a preparação usada de acordo com a invenção compreender um ou mais auxiliares e/ou aditivos (E). Tais auxiliares e/ou aditivos servem para ajustar com grande precisão as propriedades do revestimento. Sua quantidade, como
10 uma regra geral, não excede 20% em peso com respeito à soma de todos os componentes que bloqueiam os solventes, preferivelmente nem 10%.

Os exemplos de aditivos adequados compreendem auxiliares reológicos, absorvedores de UV, estabilizadores de luz, descontaminantes de radical livre, catalisadores de reticulação térmica, aditivos de deslizamento,
15 inibidores de polimerização, antiespumantes, emulsificadores, desvolatilizadores, agentes umectantes, dispersantes, promotores de adesão, agentes de controle fluxo, auxiliares de formação de película, aditivos de controle de reologia (espessantes), retardadores de chamas, secantes, agentes antidescascamento, outros inibidores de corrosão, ou ceras e agentes de
20 acabamento fosco. Aditivos deste tipo são divulgados por exemplo em “Lackaditive” [Additives for coatings], editado por Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, Nova Iorque, 1998, ou DE-A 199 14 896, coluna 13 linha 56 à coluna 15 linha 54.

Produção da preparação

25 A preparação da invenção pode ser produzida misturando-se intensamente todos os componentes da preparação. Montagens ou misturas de dispersão adequadas são conhecidas ao trabalhador habilitado.

Em uma forma de realização preferida da invenção é possível primeiro preparar uma dispersão do sistema de aglutinante (A), o copolímero

(B), e pelo menos parte do solvente (C). Onde o aglutinante (A) é uma dispersão primária, o aglutinante está naturalmente na forma pré dispersa. Onde o aglutinante está presente como sólido, uma solução ou uma dispersão secundária é preparada antes de mais nada. O copolímero (B) é do mesmo modo utilizado preferivelmente em dispersão, emulsão ou solução em um solvente. É vantajoso para este propósito usar as soluções ou emulsões dos copolímeros (B) que são obtidos durante a preparação dos copolímeros (B), sem os copolímeros adicionalmente sendo isolados anteriormente.

Os componentes (D) e quaisquer outros componentes (E) podem subseqüentemente ser dissolvidos ou dispersos na dispersão inicial.

Implementação do processo

A preparação da invenção é usada para aplicar revestimentos de proteção contra corrosão às superfícies metálicas. Os revestimentos em questão podem ser todos os tipos de revestimentos de proteção contra corrosão, tais como revestimentos de base (I), revestimentos intermediários (II), e revestimentos superiores (III). Os revestimentos de proteção contra corrosão em questão podem naturalmente ser revestimentos que combinam as propriedades de pelo menos dois destes revestimentos, ou de todos os três revestimentos, e assim contribuem para um sistema de revestimento simplificado. O revestimento em questão também pode ser um revestimento de oficina. A pessoa habilitada entende que um revestimento de oficina seja um revestimento que pode ser aplicado ao aço recentemente jateado de modo a assegurar controle de corrosão durante a fabricação de componentes de aço assim, por exemplo durante a soldagem entre si das partes.

O processo da invenção pode servir para proteção de OEM ou então para renovação.

Como uma regra geral é recomendável preparar a superfície metálica para a execução do processo da invenção em uma etapa (0), embora isto não seja absolutamente necessário em cada caso. Na preparação da

superfície para a execução das medidas de controle de corrosão, o trabalhador habilitado entende a limpeza da superfície para remover todos os contaminantes e também o estabelecimento de uma superfície áspera apropriada para a medida de controle de corrosão. Exemplos de processos de
5 limpeza compreendem limpeza com água ou solventes, decapagem com formulações apropriadas, ou limpeza com pressão alta. Exemplos de outras medidas compreendem abrasão e, em particular, jateamento da superfície, jateamento com areia por exemplo, e também jateamento com chama igualmente. Em tais operações é possível que todos os revestimentos de
10 aderência sejam removidos, efetivamente do metal brilhante. É, entretanto, também possível, usar menos processos intensivos, para remover apenas aqueles revestimentos cuja adesão é deficiente, enquanto deixando revestimentos intactos na superfície. Uma técnica possível para este propósito é aquela conhecida como jateamento de varredura.

15 Para implementar o processo da invenção pelo menos um revestimento de proteção contra corrosão tendo uma espessura de pelo menos 15 μm é aplicado à superfície metálica, usando a preparação descrita que pode ser reticulada sob condições atmosféricas.

20 Este revestimento de proteção contra corrosão pode ser aplicado diretamente à superfície metálica brilhante ou então a uma superfície que já foi pré revestida com um revestimento de proteção contra corrosão.

O pelo menos um revestimento de proteção contra corrosão é preferivelmente um revestimento de base (I), que é aplicado diretamente ao metal brilhante ou a uma superfície de metal que porta um revestimento de
25 oficina. O revestimento de oficina opcionalmente presente pode do mesmo modo ser obtido com a formulação da invenção ou então por meio de uma formulação diferente.

A aplicação pode ser realizada usando as técnicas usuais conhecidas ao trabalhador habilitado. A preparação é preferivelmente

aplicada por escovação ou pulverização.

A seguir de sua aplicação à superfície, o revestimento aplicado cura na etapa (2) do processo sob condições atmosféricas. Em sua aplicação mais simples isto pode ser realizado pela evaporação gradual do solvente.

5 Dependendo da natureza do aglutinante utilizado, outros processos de reticulação também podem seguir seu curso. Detalhes deste já foram apresentados acima.

10 Dependendo da espessura do revestimento de proteção contra corrosão desejada, o revestimento inteiro pode ser aplicado em uma operação única, ou então dois ou mais revestimentos de tipo igual podem ser aplicados em sucessão e curados em cada caso, de modo a obter a espessura total desejada do revestimento de proteção contra corrosão.

15 Sobre o revestimento de base (I) é possível que outros revestimentos de proteção contra corrosão sejam aplicados. A natureza e número dos outros revestimentos são determinados pelo trabalhador habilitado. Em particular o revestimento de base (I) pode ser fornecido em outras operações com um revestimento intermediário (II) e com um revestimento superior (III). Para este propósito é possível em princípio usar sistemas de revestimento arbitrários, contanto que nenhum efeito indesejado
20 apareça em combinação com o revestimento de base (I). O copolímero (B) usado de acordo com a invenção melhora a adesão de outros revestimentos ao revestimento de base. Com vantagem é possível usar preparações da invenção para o revestimento de base (I), para o revestimento intermediário (II) e também para o revestimento superior.

25 Em uma outra, forma de realização preferida do processo antes de mais nada um revestimento de base integrado (Ia) é aplicado que pode ser revestido diretamente com um material de revestimento superior (III). Um revestimento de base integrado assim combina as propriedades do revestimento de base (I) e do revestimento intermediário (III).

Em uma outra, forma de realização preferida da invenção apenas um único revestimento de proteção contra corrosão integrado (Ib) é aplicado, que não requer revestimento protetor adicional. Um revestimento de proteção contra corrosão integrado portanto combina as propriedades de todos os três revestimentos.

A espessura do curado, pelo menos um revestimento de proteção contra corrosão de acordo com a invenção é pelo menos 15 μm , preferivelmente pelo menos 25 μm , mais preferivelmente pelo menos 40 μm , muito particular e preferivelmente pelo menos 60 μm , e, por exemplo, pelo menos 100 μm . Ela é determinada pelo trabalhador habilitado de acordo com as propriedades desejadas e uso final do revestimento.

Revestimentos de oficina são tipicamente finos, 15 a 25 μm por exemplo. A espessura de revestimentos de proteção contra corrosão que não são revestimentos de oficina no geral é de pelo menos 25 μm , preferivelmente pelo menos 40 μm , com preferência particular pelo menos 60 μm , e com preferência muito particular pelo menos 100 μm .

O limite superior na espessura de revestimento global, isto é, a espessura de todos revestimentos de proteção contra corrosão aplicados juntos, é 2 mm, preferivelmente menos do que 1,5 mm, mais preferivelmente menos do que 1 mm, muito preferivelmente menos do que 800 μm , e em particular menos do que 500 μm .

Os exemplos que seguem são intencionados a ilustrar a invenção.

Parte A - Síntese de copolímeros usados

25 Copolímero A

Copolímero de MAn/C₁₂ olefina (razão molar 1/1)

Um agitador de escala piloto de 2 l é carregado com 176,4 g (1,05 mol) de n-dodecen-1-eno, gaseificado com nitrogênio, e aquecido a 150° C. Durante o curso de 6 h uma corrente de alimentação 1 de 147,1 g de

anidrido maleico fundido (80° C, 1,50 mol) e uma corrente de alimentação 2 de 4,1 g de peróxido de di-terc-butila (1% com base em monômeros) 75,6 g (0,45 mol) de n-dodecen-1-eno são adicionados às gotas. A mistura de reação é agitada a 150° C durante 2 h adicionais. Isto fornece uma resina sólida, amarelada clara.

Em uma segunda etapa do processo as unidades MAn incorporadas no copolímero são hidroliticamente abertas.

Para este propósito, em um frasco de fundo redondo de 1 l, 124,9 g do copolímero obtido como descrito são fragmentados, colocados em suspensão em 332 g de água e aquecidos a 100° C. Durante o curso de uma hora 41,7 g de dimetiletanolamina são adicionados às gotas e a mistura é agitada a 100° C durante um adicional de 6 h. Isto fornece uma solução tendo um teor de sólidos de 25,8%.

Copolímero B

15 Copolímero de MAn/C₁₂ olefina/poliisobuteno 1000 (razão molar 1/0,8/0,2)

Em um agitador de escala piloto de 2 l com agitador de âncora e termômetro interno 600,0 g (0,6 mol) de poliisobuteno de reatividade alta (teor de α -olefina > 80%) tendo um M_n de 1000 g/mol (Glissopal® 1000, BASF) e 322,5 g (1,92 mol) de olefina C₁₂ são aquecidos a 150° C com agitação e introdução de nitrogênio. Subseqüentemente, durante o curso de 6 h, uma corrente de alimentação 1, consistindo de 294,0 g de anidrido maleico (80° C, 3,0 mol), e corrente de alimentação 2, consistindo de 13,0 g de peróxido de di-terc-butila (1% com base em monômeros) e 80,6 g (0,48 mol) de olefina C₁₂, são medidos. Depois do fim das correntes de alimentação 1 e 2 o lote é agitado a 150° C durante um adicional de 2 h. Isto fornece um polímero-amarelado sólido.

Para a abertura hidrolítica das unidades MAn, 150 g do copolímero obtido como descrito são fragmentados, colocados em suspensão em 400 g de água e aquecidos a 100° C. Durante o curso de uma hora 30,9 g

de dimetiletanolamina são adicionados às gotas e a mistura é agitada a 100° C durante um adicional de 6 h. Isto fornece uma solução tendo um teor de sólidos de 26,8%.

O valor K do copolímero B é 22,6 (determinado pelo processo de H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, vol. 13, páginas. 58-64 e 71-74 (1932) em 1% em peso de força de solução a 25° C e pH incorreto).

Parte B - Teste de desempenho

Teste de desempenho foi realizado usando uma formulação de controle de corrosão com base em uma dispersão de acrilato de estireno aquoso comercial para tintas (Acronal® Optive 410, BASF Corp.). A dispersão usada tem as propriedades seguintes:

Teor de sólidos	49 a 51%
pH	7,5 a 8,5
Viscosidade de Brookfield	500 a 1000 cps
Densidade	1,06 g/cm ³
MFFT (Temperatura de Formação de Película Mínima (a ASTM D 2354))	cerca de 12° C
Tamanho de partícula	cerca de 110 nm

Para preparar as formulações da invenção, 3% em peso de cada um dos copolímeros A ou B foi adicionado à dispersão de acrilato de estireno estabelecida (calculado como copolímero sólido com base na fração dos sólidos da dispersão). Isto foi feito usando as emulsões aquosas descritas acima dos copolímeros A e B respectivamente. Para propósitos de comparação, 3% em peso de um copolímero de estireno-ácido acrílico comercialmente usual foi adicionado a uma outra amostra da dispersão. Adicionalmente, uma outra amostra foi preparada sem adição de um inibidor de corrosão polimérico. As dispersões utilizadas são resumidas na tabela 1.

Tabela 1: Dispersões usadas para preparar materiais de revestimento

Nº	Polímero de controle de corrosão utilizado
Exemplo inventivo 1	Copolímero A (MAN/olefina C ₁₂ (1/1))
Exemplo inventivo 2	Copolímero B (MAN/olefina C ₁₂ /poliisobuteno 1000 (1/0,8/0,2))
Exemplo comparativo 1	-
Exemplo comparativo 2	Copolímero de estireno-ácido acrílico (cerca de 35% em mol de ácido acrílico), M _w 4700 g/mol

Formulação da diretriz para revestimentos de base do controle de corrosão

Usando as dispersões aquosas resultantes de copolímeros de estireno-acrilato com e sem adição de polímeros de controle de corrosão, preparações foram produzidas de acordo com as instruções seguintes:

5 393,4 g da dispersão polimérica aquosa respectiva são misturados com 2,2 g de um antiespumante comercial para materiais de revestimento (mistura de polissiloxanos e sólidos hidrofóbicos em poliglicol; BYK[®] 022, Byk), depois de que uma mistura consistindo de 0,6 g de um dispersante aniônico (éster fosfórico ácido de um alcoxilato de álcool graxo; 10 Lutensit[®] A-EP, BASF AG), 11,0 g de amônia concentrada, e 58,6 g de água são adicionados por meio de um Dispermat. Incorporada adicionalmente, com agitação, é uma mistura de 7,2 g de fenoxipropanol (auxiliar de formação de película) e 7,2 g de benzina 180 a 210° C (auxiliar de formação de película).

Adicionados subseqüentemente são 85,0 g de um pigmento de 15 hematita (Bayferrox[®] 130 M, Lanxess), 82,1 g de um pigmento anticorrosão com base em fosfato de zinco (Heucophos[®] ZPZ de um fosfato de zinco modificado, Heubach), 36,0 g de silicato magnésio (enchedor; talco 20 M 2, Luzenac), e 127,8 g de um enchedor com base em sulfato de bário e sulfeto de zinco (30% em peso de ZnS) (Litopone[®] L). A mistura total é dispersa com 20 pérolas de vidro (ø 3 mm) por pelo menos 30 minutos.

Depois, com mais agitação, um adicional de 166,4 g de dispersão polimérica, 1,9 g de BYK[®] 022, e 3,7 g de uma mistura de 1:1 de água e um inibidor de corrosão comercial (inibidor de corrosão L 1, Erbslöh) são adicionados e as pérolas de vidro são removidas por peneiramento. Para 25 conclusão, o lote é misturado com uma mistura de 3,7 g de uma força de solução de 25% de um espessante com base em uretano, comercial (Collacral PU 85, BASF AG) e 13,2 g de butil glicol (solvente) e também, se apropriado, o pH é ajustado a aproximadamente 9,5 usando amônia concentrada. Isto fornece 1000 g de um revestimento de base do controle de corrosão com um

teor de sólidos de 61% e uma concentração de pigmento/volume (PVC) de 23%.

Aplicação das formulações ao painéis de aço, preparação para o teste de pulverização de sal

5 Os revestimentos de base sob teste foram diluídos com água completamente desmineralizada até a viscosidade desejada (300 a 1000 mPas (ICI Rotothinner sphere)) e estirados usando uma lâmina raspadora de seção de caixa em um painel de aço não galvanizado, limpo (200 x 80 x 0,9 mm); o tamanho da ranhura é selecionada de modo a fornecer uma espessura de
10 película seca de 60 a 85 μm .

Depois de seis dias de secagem em temperatura ambiente e um dia de condicionamento térmico a 50° C, o lado contrário do painel de teste foi revestido com um material de revestimento com base em solvente, para proteção da corrosão, e os cantos foram protegidos com fita tesafilm.

15 Para conclusão, o painel de teste de metal foi escrito abaixo do substrato, usando um contador, no lado revestido com o revestimento de base sob teste.

Teste de pulverização de sal/avaliação

Usando os painéis de teste, um teste de pulverização de sal foi
20 conduzido de acordo com DIN EN ISO 7253 (duração de teste: 240 h).

Para a avaliação do comportamento da corrosão:

Corrosão de superfície

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

25 Corte transversal (de acordo com DIN EN ISO 2409)

O teste de corte transversal é usado para determinar a adesão do revestimento ao substrato. Para este propósito uma treliça compreendendo vários cortes (em uma distância linear de 2 mm) é cortada no revestimento depois do teste de pulverização de sal, a treliça é presa completamente com

fita adesiva, e depois a fita adesiva é removida. Uma avaliação é feita da aparência da treliça depois que a fita foi removida. Contagens de 0 a 5 são concedidas, de acordo com a escala seguinte:

- GT 0 As arestas de corte são completamente lisas e nenhum dos quadrados da treliça passou por deslaminção.
- GT 1 O revestimento passou por uma deslaminção ao longo das arestas de corte, mas a área deslaminada não é substancialmente maior do que 15% da área de corte transversal.
- GT 2 A área de treliça deslaminada é significativamente maior do que 15% mas não substancialmente maior do que 35%.
- GT 3 O revestimento passou por deslaminção parcial ou completa em tiras amplas ao longo das arestas de corte, ou alguns quadrados pesaram por deslaminção parcial ou completa.
- GT 4 A área de corte transversal afetada, entretanto, não é substancialmente maior do que 65%.
- GT 5 Qualquer deslaminção que pode ser classificada como mais severa do que GT 4.

O teste foi realizado uma vez diretamente depois do teste de pulverização de sal e depois uma segunda vez depois que o painel de teste de metal secou durante um dia.

Os resultados dos testes são compilados na tabela 2.

Fotografias da superfície da amostra são coletadas na figura 1.

Os dados na tabela 1 e também figura 1 mostram que a corrosão é significativamente inibida pelos copolímeros (B) usados de acordo com a invenção, não apenas em comparação a uma amostra sem inibidores de corrosão poliméricos mas também em comparação a um copolímero de ácido acrílico e estireno. Ao passo que para a amostra de comparação sem o inibidor de corrosão cerca de 90% da superfície, e para a segunda amostra comparativa, com um copolímero de estireno-ácido acrílico, cerca de 60% da superfície passou por corrosão, a figura para os exemplos inventivos é apenas 5% a 15% da superfície. Os copolímeros usados de acordo com a invenção são especialmente vantajosos para revestimentos de proteção contra corrosão.

Tabela 2: Compilação dos resultados no teste de pulverização de sal

	Exemplo da invenção 1	exemplo da invenção 2	Exemplo comparativo 1	Exemplo comparativo 2
Inibidor de corrosão polimérico	Copolímero A Copolímero de olefina MAn/C ₁₂ (1/1)	Copolímero B Olefina MAn/C ₁₂ /PIB1000 (1/0,8/0,2)	Nenhum	Copolímero de ácido acrílico-estireno
pH da formulação	9,3	9,2	9,6	9,6
Espessura do revestimento [µm]	65 a 82	67 a 77	66 a 84	76 a 89
Corrosão da superfície	cerca de 5%	cerca de 15%	cerca de 90%	cerca de 60%
Corte transversal a seguir testa após re-secagem	0-2 0-2	1-2 0-2	5 0-2	0-2 0-2

REIVINDICAÇÕES

1. Preparação para aplicar um revestimento de proteção contra corrosão a uma superfície metálica compreendendo pelo menos os componentes seguintes:

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

(B) 0,1% a 40% em peso de pelo menos um preventivo de corrosão polimérico,

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

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

cada uma das quantidades sendo fundamentada na quantidade total de todos os componentes da formulação,

15 caracterizada pelo fato de que o preventivo de corrosão é pelo menos um copolímero (B) sintetizado a partir das unidades estruturais monoméricas seguintes:

(b1) 70 a 30% em mol de pelo menos um hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado (b1a) e/ou de pelo menos um monômero (c1b)

20 selecionado do grupo de hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados (b1b'), modificado com grupos funcionais X^1 , e éteres vinílicos (b1b''),

(b2) 30 a 70% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado tendo 4 a 8 átomos de C e/ou seu anidrido (b2a) e/ou derivados (b2b) destes,

25 os derivados (b2b) sendo ésteres do ácido dicarboxílico com álcoois da fórmula geral $HO-R^1-X_n^2$ (I) e/ou amidas ou imidas com amônia e/ou aminas da fórmula geral $HR^2N-R^1-X_n^2$ (II), e as abreviações tendo a definição seguinte:

R^1 : grupo hidrocarboneto valente (n+1) tendo 1 a 40 átomos de

C, em que os átomos de C não adjacentes também podem ser substituídos por O e/ou N,

R^2 : H, grupo hidrocarboneto C_1 a C_{10} ou $-(R^1-X^2)_n$

n: 1, 2 ou 3

5

X^2 : um grupo funcional; e também

(b3) 0 a 10% em mol de outros monômeros etilenicamente insaturados, diferentes de (b1) e (b2) mas copolimerizáveis com (b1) e (b2), cada uma das quantidades sendo fundamentada na quantidade total de todas as unidades monoméricas no copolímero.

10

2. Preparação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o monômero (b2a) é ácido maleico e/ou anidrido maleico.

3. Preparação de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o copolímero (B) compreende pelo menos um monômero do tipo (b1a).

15

4. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de que os monômeros (b1a) são hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados tendo 6 a 30 átomos de C.

5. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de que os monômeros (b1a) são hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados tendo 9 a 27 átomos de C.

20

6. Preparação de acordo com as reivindicações 4 ou 5, caracterizada pelo fato de que o copolímero compreende ainda 1 a 60% em mol, com base na quantidade de todos os monômeros (b1), de pelo menos um poliisobuteno reativo.

25

7. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o grupo funcional X^2 é um selecionado do grupo de $-\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ (com $R^3 =$ alquila C_1 a C_6), $-\text{OR}^4$, $-\text{SR}^4$, $-\text{NR}^4_2$, $-\text{COOR}^4$, $-(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$, $-\text{COCH}_2\text{COOR}^4$, $-\text{CSNH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{PO}_2\text{R}^4_2$, $-\text{PO}_3\text{R}^4_2$, $-\text{OPO}_3\text{R}^4_2$, (com $R^4 =$ H, alquila C_1 a C_6 , arila) ou $-\text{SO}_3\text{H}$.

8. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o grupo funcional X² é um selecionado do grupo de -OH, -SH, -COOH, -CSNH₂, -CN, -PO₃H₂, -SO₃H ou sais destes.

5 9. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de que a quantidade de componentes (D) é de 10% a 50% em peso.

10 10. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizada pelo fato de que é uma preparação isenta de cromo.

15 11. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizada pelo fato de que o sistema de aglutinante é pelo menos um selecionado do grupo de dispersões aquosas ou predominantemente aquosas de poliacrilatos e copolímeros de estireno-acrilato (A1), polímeros de estireno-alcadieno (A2), poliuretanos (A3) ou resinas alquídicas (A4).

20 12. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizada pelo fato de que o sistema de aglutinante é uma dispersão aquosa ou predominantemente aquosa de poliacrilatos.

13. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizada pelo fato de que o sistema de aglutinante é uma dispersão aquosa ou predominantemente aquosa de copolímeros de estireno-acrilato.

25 14. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizada pelo fato de que o sistema de aglutinante é uma dispersão aquosa ou predominantemente aquosa de copolímeros de estireno-butadieno.

15. Processo de controle de corrosão através de aplicação de

pelo menos um revestimento de proteção contra corrosão tendo uma espessura de pelo menos 15 μm a uma superfície metálica compreendendo pelo menos as etapas seguintes:

5 (1) aplicar uma preparação curável sob condições atmosféricas à superfície metálica brilhante ou pré revestida, e

(2) curar o revestimento aplicado sob condições atmosféricas, caracterizado pelo fato de que compreende usar uma preparação como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 14.

10 16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é a superfície de aço, zinco ou ligas de zinco, alumínio ou ligas de alumínio.

17. Processo de acordo com as reivindicações 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que a superfície é aquela de estruturas metálicas ou de construções de metal.

15 18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 15 a 17, caracterizado pelo fato de que a espessura do revestimento curado é de pelo menos 25 μm .

20 19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 15 a 18, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica antes do revestimento com a preparação é limpa em uma etapa de preparação adicional (0).

25 20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 15 a 19, caracterizado pelo fato de que o revestimento de proteção contra corrosão é um revestimento base (I) que é aplicado à superfície de metal brilhante.

21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o revestimento base (I) é revestido em outras etapas do processo com um revestimento intermediário (II) e também com um revestimento superior (III).

22. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o revestimento de proteção contra corrosão é um revestimento base integrado (Ia) que é revestido em uma outra etapa do processo diretamente com um revestimento superior (III).

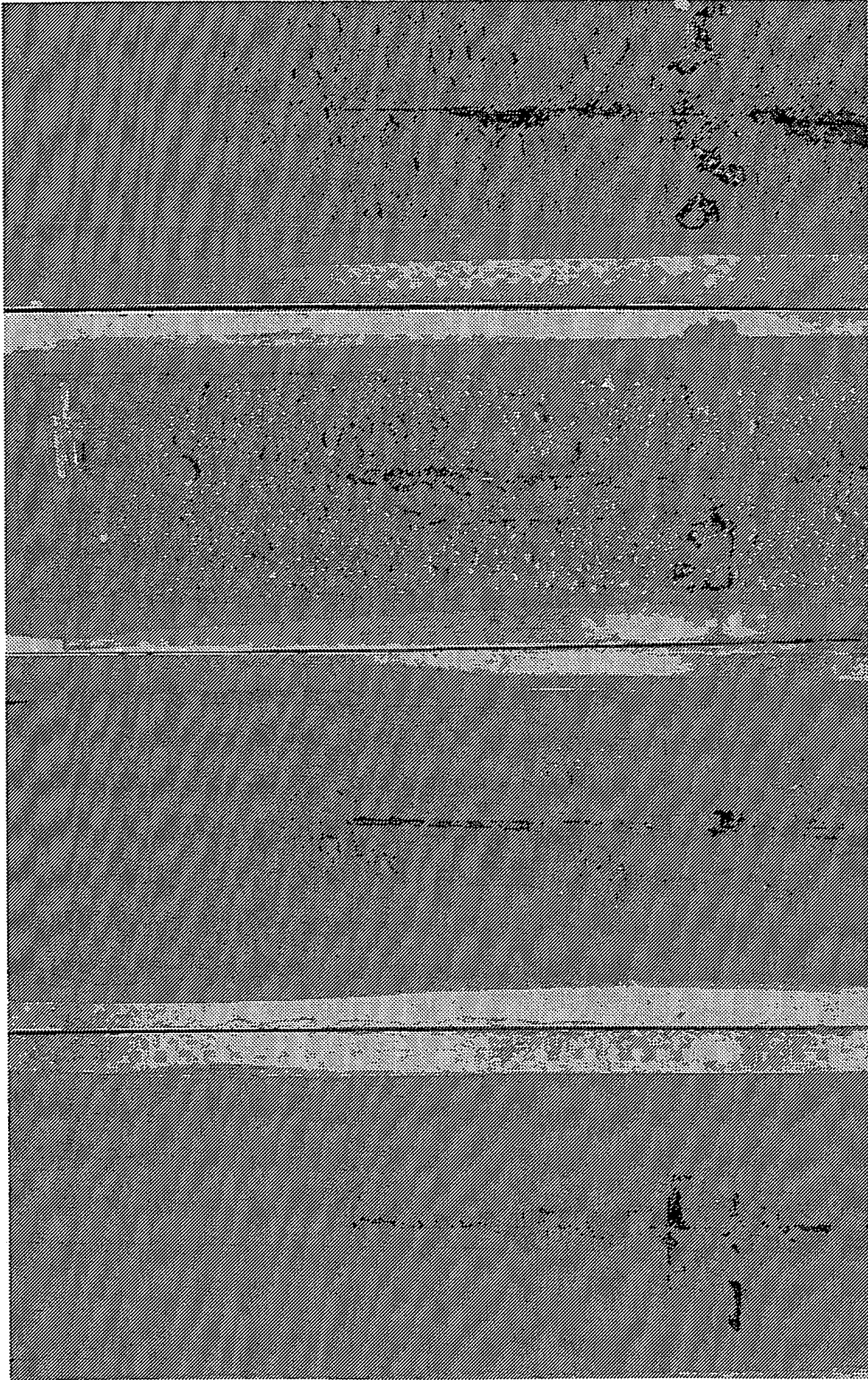
5 23. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o revestimento de proteção contra corrosão é um revestimento de proteção contra corrosão integrado (Ib) que não é mais revestido.

10 24. Superfície metálica revestida, caracterizada pelo fato de que é obtível por meio de um processo como definido em qualquer uma das reivindicações de 15 a 23.

25. Superfície metálica revestida de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de que é a superfície de uma estrutura metálica ou de uma construção de metal.

15 26. Superfície metálica revestida de acordo com a reivindicação 25, caracterizada pelo fato de que é a superfície de pontes, postes de energia, tanques, recipientes, instalações químicas, edifícios, telhados, canos, acoplamentos, flanges, embarcações, guindastes, postes ou anteparos.

20 27. Superfície metálica revestida de acordo com qualquer uma das reivindicações de 24 a 26, caracterizada pelo fato de que é exposta pelo menos à corrosão de categoria C2 de acordo com DIN EN ISO 12944.



Exemplo 1 Exemplo 2 Exemplo comp.1 Exemplo comp.2

Painéis de metal testados no teste de pulverização de sal

RESUMO

“PREPARAÇÃO PARA APLICAR UM REVESTIMENTO DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA, PROCESSO DE CONTROLE DE CORROSÃO, E, SUPERFÍCIE METÁLICA REVESTIDA”

A invenção diz respeito a uma preparação e um processo para aplicar camadas de proteção contra corrosão às superfícies metálicas, especialmente as superfícies de estruturas metálicas ou construções de metal. A dita preparação contém pelo menos um sistema de agente aglutinante que pode ser endurecido sob condições atmosféricas, um copolímero de ácido dicarboxílico e olefina, e um enchedor, pigmento ou corante de partícula fina. A invenção também diz respeito às superfícies metálicas revestidas obtidas por meio do dito processo, especialmente as superfícies de estruturas metálicas ou construções de metal.

A requerente apresenta novas vias das reivindicações para conformar o pedido com o Relatório Preliminar Internacional sobre Patenteabilidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Preparação para aplicar um revestimento de proteção contra corrosão a uma superfície metálica compreendendo pelo menos os componentes seguintes:

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

(B) 0,1% a 40% em peso de pelo menos um preventivo de corrosão polimérico,

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

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

cada uma das quantidades sendo fundamentada na quantidade total de todos os componentes da formulação,

15 caracterizada pelo fato de que o preventivo de corrosão é pelo menos um copolímero (B) sintetizado a partir das unidades estruturais monoméricas seguintes:

(b1) 70 a 30% em mol de pelo menos um hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado (b1a) com 9 a 27 átomos de C e/ou de pelo
20 menos um monômero (c1b) selecionado do grupo de hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados (b1b'), modificado com grupos funcionais X¹, e éteres vinílicos (b1b''),

(b2) 30 a 70% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado tendo 4 a 8 átomos de C e/ou seu anidrido

25 (b2a) e/ou derivados (b2b) destes,

os derivados (b2b) sendo ésteres do ácido dicarboxílico com álcoois da fórmula geral HO-R¹-X_n² (I) e/ou amidas ou imidas com amônia e/ou aminas da fórmula geral HR²N-R¹-X_n² (II), e as abreviações tendo a definição seguinte:

R^1 : grupo hidrocarboneto valente (n+1) tendo 1 a 40 átomos de C, em que os átomos de C não adjacentes também podem ser substituídos por O e/ou N,

R^2 : H, grupo hidrocarboneto C_1 a C_{10} ou $-(R^1-X^2)_n$

5 n: 1, 2 ou 3

X^2 : um grupo funcional selecionado a partir do grupo - $Si(OR^3)_3$ (com R^3 = alquila C_1 a C_6), $-OR^4$, $-SR^4$, $-NR^4_2$, $COOR^4$, $-(C=O)R^4$, $-COCH_2COOR^4$, $-CSNH_2$, $-CN$, $-PO_2R^4_2$, $-PO_3R^4_2$, $-OPO_3R^4_2$, (com R^4 = H, alquila C_1 a C_6 , arila, ou $-SO_3H$ e também

10 (b3) 0 a 10% em mol de outros monômeros etilenicamente insaturados, diferentes de (b1) e (b2) mas copolimerizáveis com (b1) e (b2), cada uma das quantidades sendo fundamentada na quantidade total de todas as unidades monoméricas no copolímero.

15 2. Preparação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o monômero (b2a) é ácido maleico e/ou anidrido maleico.

3. Preparação de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o copolímero (B) compreende pelo menos um monômero do tipo (b1a).

20 4. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de que os monômeros (b1a) são hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados tendo 12 a 24 átomos de C.

25 5. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o copolímero compreende ainda 1 a 60% em mol, com base na quantidade de todos os monômeros (b1), de pelo menos um poliisobuteno reativo.

6. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o grupo funcional X^2 é um selecionado do grupo de $-OH$, $-SH$, $-COOH$, $-CSNH_2$, $-CN$, $-PO_3H_2$, $-SO_3H$ ou sais destes.

7. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a quantidade de componentes (D) é de 10% a 50% em peso.

5 8. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de que é uma preparação isenta de cromo.

10 9. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o sistema de aglutinante é pelo menos um selecionado do grupo de dispersões aquosas ou predominantemente aquosas de poliacrilatos e copolímeros de estireno-acrilato (A1), polímeros de estireno-alcadieno (A2), poliuretanos (A3) ou resinas alquídicas (A4).

15 10. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o sistema de aglutinante é uma dispersão aquosa ou predominantemente aquosa de poliacrilatos.

15 11. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o sistema de aglutinante é uma dispersão aquosa ou predominantemente aquosa de copolímeros de estireno-acrilato.

20 12. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o sistema de aglutinante é uma dispersão aquosa ou predominantemente aquosa de copolímeros de estireno-butadieno.

25 13. Processo de controle de corrosão através de aplicação de pelo menos um revestimento de proteção contra corrosão tendo uma espessura de pelo menos 15 μm a uma superfície metálica compreendendo pelo menos as etapas seguintes:

(1) aplicar uma preparação curável sob condições atmosféricas à superfície metálica brilhante ou pré revestida, e

(2) curar o revestimento aplicado sob condições atmosféricas,

caracterizado pelo fato de que compreende usar uma preparação como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 11.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é a superfície de aço, zinco ou ligas de zinco, alumínio ou ligas de alumínio.

15. Processo de acordo com as reivindicações 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que a superfície é aquela de estruturas metálicas ou de construções de metal.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 15, caracterizado pelo fato de que a espessura do revestimento curado é de pelo menos 25 μm .

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 16, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica antes do revestimento com a preparação é limpa em uma etapa de preparação adicional (0).

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 17, caracterizado pelo fato de que o revestimento de proteção contra corrosão é um revestimento base (I) que é aplicado à superfície de metal brilhante.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o revestimento base (I) é revestido em outras etapas do processo com um revestimento intermediário (II) e também com um revestimento superior (III).

20. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o revestimento de proteção contra corrosão é um revestimento base integrado (Ia) que é revestido em uma outra etapa do processo diretamente com um revestimento superior (III).

21. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o revestimento de proteção contra corrosão é um

revestimento de proteção contra corrosão integrado (Ib) que não é mais revestido.

5 22. Superfície metálica revestida, caracterizada pelo fato de que é obténível por meio de um processo como definido em qualquer uma das reivindicações de 13 a 21.

23. Superfície metálica revestida de acordo com a reivindicação 22, caracterizada pelo fato de que é a superfície de uma estrutura metálica ou de uma construção de metal.

10 24. Superfície metálica revestida de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que é a superfície de pontes, postes de energia, tanques, recipientes, instalações químicas, edifícios, telhados, canos, acoplamentos, flanges, embarcações, guindastes, postes ou anteparos.

15 25. Superfície metálica revestida de acordo com qualquer uma das reivindicações de 22 a 24, caracterizada pelo fato de que é exposta pelo menos à corrosão de categoria C2 de acordo com DIN EN ISO 12944.