

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 130**

51 Int. Cl.:

C09D 133/08 (2006.01)

C09D 143/02 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 133/10 (2006.01)

C09D 133/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2019** **PCT/EP2019/052860**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2020** **WO20043327**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2019** **E 19702454 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2022** **EP 3790935**

54 Título: **Método para proporcionar sistemas de revestimiento con propiedades de protección contra la corrosión**

30 Prioridad:

31.08.2018 EP 18000709

20.12.2018 EP 18214851

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

23.12.2024

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF THE BASQUE COUNTRY /
INSTITUTE FOR POLYMER MATERIALS
(POLYMAT) (50.00%)**

**Centro Joxe Mari Korta, Avenida Tolosa 72 3a
Planta**

**20018 Donostia-San Sebastián, Gipuzkoa, ES y
FUNDACIÓN CIDETEC (50.00%)**

72 Inventor/es:

**LEIZA, JOSÉ RAMÓN;
PAULIS, MARÍA;
CHIMENTI, STEFANO;
VEGA, JESÚS MANUEL y
GARCÍA, EVA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 993 130 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para proporcionar sistemas de revestimiento con propiedades de protección contra la corrosión

La presente invención se refiere al campo técnico de la ingeniería contra la corrosión, especialmente la protección contra la corrosión (es decir, la prevención de la corrosión).

5 Especialmente, la presente invención se refiere a un método para producir un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplica a superficies metálicas (por ejemplo, superficies de, por ejemplo, hierro o aleaciones que contienen hierro, tales como por ejemplo acero, o aluminio y aleaciones que contienen aluminio o magnesio y aleaciones que contienen magnesio), en particular en forma de una composición basada en agua (de base acuosa), preferentemente en forma de dispersión (emulsión), así como a un sistema de revestimiento que se puede obtener por medio de este método y a los usos y aplicaciones de dicho sistema de revestimiento.

Además, la presente invención también va destinada a pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes y acabados con propiedades protectoras contra la corrosión, que comprenden el sistema de revestimiento de la invención.

15 Además, la presente invención también se refiere a un método para proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas (por ejemplo, superficies de hierro o aleaciones que contienen hierro, tales como por ejemplo acero, o aluminio y aleaciones que contienen aluminio o magnesio y aleaciones que contienen magnesio) mediante la aplicación del sistema de revestimiento de la invención.

20 Finalmente, la presente invención también va destinada a una superficie metálica de un artículo, superficie metálica que ha sido provista de propiedades protectoras contra la corrosión (por ejemplo, superficies de hierro o aleaciones que contienen hierro, tales como por ejemplo, acero, o aluminio y aleaciones que contienen aluminio o magnesio y aleaciones que contienen magnesio).

25 El fenómeno de la corrosión es un problema omnipresente y generalizado que ocurre en todos los campos técnicos en los que se utilizan superficies metálicas. Por tanto, existe una gran demanda en la técnica anterior para prevenir o al menos reducir el riesgo de corrosión; en consecuencia, se han llevado a cabo muchos esfuerzos hasta la fecha para solucionar este problema, no obstante, sin hallar una solución satisfactoria hasta ahora.

30 El término corrosión denota un proceso natural que convierte metales refinados (por ejemplo, hierro o aleaciones que contienen hierro, tales como por ejemplo, acero y aluminio y aleaciones que contienen aluminio y magnesio y aleaciones que contienen magnesio) en una forma químicamente más estable, tal como sus óxidos, hidróxidos, sulfuros, etc. En particular, la corrosión es la destrucción gradual de materiales (generalmente metales, tales como hierro y aleaciones de hierro, por ejemplo, acero y aluminio y aleaciones que contienen aluminio y magnesio y aleaciones que contienen magnesio) mediante procesos químicos y/o o reacción electroquímica con su entorno. En el uso más común de este término, corrosión significa oxidación electroquímica de metales en reacción con un oxidante, tal como, por ejemplo, oxígeno, sulfatos, etc. El aherrumbrado (es decir, la formación de óxidos de hierro u otros óxidos metálicos) es un ejemplo típico y bien conocido de corrosión electroquímica. Este tipo de daño generalmente produce óxidos, sulfatos u otras sales, etc. del metal original y tiene como resultado una coloración naranja distintiva en el caso de hierro y aleaciones de hierro. Muchas aleaciones estructurales se corroen simplemente por la exposición a la humedad del aire, pero el proceso de corrosión se puede ver fuertemente afectado por la exposición a determinadas sustancias corrosivas u oxidantes. La corrosión se puede concentrar localmente, en especial para formar picaduras o fisuras, o se puede extender a través de un área amplia de modo más o menos uniforme, es decir, corrosión de toda la superficie. Dado que la corrosión es un proceso controlado por difusión, se produce en las superficies expuestas.

La ingeniería de corrosión es el campo técnico que se dedica a prevenir, controlar y/o detener la corrosión.

45 Según una estimación de NACE International (National Association of Corrosion Engineers, es decir, una organización profesional sin ánimo de lucro para la industria de control de la corrosión), el daño económico anual a nivel mundial resultante de la corrosión asciende a 2,5 billones de dólares estadounidenses. .

50 Por tanto, dado que la corrosión es un proceso controlado por difusión que tiene lugar en superficies metálicas expuestas (como se ha descrito anteriormente), se han intentado y aplicado diversos métodos para reducir la actividad de dichas superficies metálicas expuestas con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión o reducir el riesgo de corrosión, respectivamente. Dichos métodos comprenden, entre otros, conversión electroquímica o electrolítica o procesos de pasivación (por ejemplo, anodizado), galvanización, metalizado y electrometalizado, revestimiento con escamas de zinc y/o aluminio, pasivación, revestimiento por conversión de fosfato, revestimiento de inhibición de corrosión, etc.

55 Sin embargo, muchos de estos métodos no son compatibles con los requisitos ambientales más recientes o no son rentables o su aplicación resulta muy compleja o incluso son ineficientes en cuanto a los efectos deseados.

En particular, se ha desarrollado el control de la corrosión mediante aplicación de revestimientos, en particular revestimientos orgánicos, con muy buenos resultados. Aunque los aspectos económicos y estéticos del revestimiento orgánico son características importantes en la elección de un sistema de protección anticorrosivo, la protección contra la corrosión de sustratos o artículos metálicos es una de las cuestiones clave de los revestimientos orgánicos. En la actualidad, los disolventes orgánicos se utilizan durante la síntesis y aplicación final de la mayoría de los revestimientos orgánicos protectores. Sin embargo, la normativa ambiental establece que es preciso controlar los compuestos orgánicos volátiles (COV) y mantener sus niveles bajos.

La práctica actual para aplicar revestimientos orgánicos del estado de la técnica (es decir, convencionales) a sustratos metálicos comprende un proceso complejo de multietapa: normalmente, en primer lugar se limpia la superficie metálica, a continuación se somete a fosfatación o cromado, y posteriormente se sella opcionalmente (por ejemplo, con agua caliente o cromatos cancerígenos), posteriormente se seca y finalmente se pinta. Dicho proceso de pretratamiento complejo resulta propenso a errores y costoso; sin embargo, es necesario en la industria del acabado de metales, especialmente para aleaciones de aluminio que contienen cobre. Estas aleaciones normalmente se someten a pasivación con un revestimiento de conversión de cromato antes de pintar. Los productos químicos y metales tóxicos, tales como los COV y cromo, se usan comúnmente en la aplicación de revestimientos de conversión a diversas superficies metálicas. En consecuencia, dichas tecnologías de revestimiento de multietapa también producen residuos altamente contaminados que comprenden disolventes orgánicos, metales pesados y otros materiales tóxicos nocivos. Por tanto, la demanda de eliminación de materiales tóxicos nocivos, tales como, por ejemplo, cromo hexavalente, y una mayor durabilidad de la pintura requieren nuevas técnicas de tratamiento superficial.

El impacto ambiental de los compuestos orgánicos volátiles y de otros materiales tóxicos nocivos ha estimulado la sustitución de revestimientos orgánicos basados en disolvente (es decir, con base de disolvente) por revestimientos de base acuosa (es decir, basados en agua); éstos últimos se pueden obtener principalmente a partir de dispersiones acuosas (es decir, retículas) de partículas poliméricas.

En consecuencia, existe una gran demanda de revestimientos anticorrosión de base acuosa (es decir, basados en agua) de alto rendimiento en la industria de revestimientos, especialmente con el objetivo de proporcionar propiedades comparables a los sistemas de revestimiento orgánicos basados en disolvente (es decir, con base de disolvente). Entre los revestimientos de base acuosa (basados en agua), en particular los revestimientos de látex de acrilato juegan un papel importante debido a sus extraordinarias propiedades, que incluyen propiedades de alta decoración, buena formación de película y compatibilidad con el medio ambiente.

Sin embargo, los inconvenientes de los revestimientos anticorrosivos de base acuosa (basados en agua), tales como una resistencia al agua en particular baja, adhesión débil así como resistencia a la corrosión deficiente, limitan su aplicación hasta la fecha.

Por ello, la adhesión es una de las propiedades más importantes de los revestimientos para protección de metales, especialmente en el caso de los sistemas de base acuosa (es decir, basados en agua) debido a que cualquier pérdida de adhesión permite que el agua penetre en la interfaz de revestimiento/sustrato donde actúa de forma nociva por duplicado: en primer lugar, expandiendo el área desprendida y por tanto generando ampollas, y, en segundo lugar, iniciando la corrosión. En consecuencia, la adhesión tanto en seco como en húmedo (necesaria cuando el agua penetra en la película de revestimiento) resulta necesaria para evitar la corrosión de forma precisa en las superficies metálicas. Por ello, los puentes de hidrógeno entre el sustrato metálico y el revestimiento, que son responsables de la adhesión del revestimiento, se pueden ver debilitados por la acción del agua entrante de manera que es posible que se pierda la adhesión. Este fenómeno finalmente permite que el agua ataque la superficie metálica e inicie la corrosión. A medida que avanza la corrosión, se forman iones ferrosos e hidróxido, lo que genera una celda osmótica bajo de la película de revestimiento (en la que cabe esperar que la presión osmótica oscile entre 2.500 y 3.000 kPa, mientras que la resistencia de los revestimientos orgánicos a las fuerzas de deformación es menor, es decir, normalmente varía entre 6 a 40 kPa). De este modo, se forman ampollas y se expanden, dando lugar así a la exposición de más superficies metálicas desprotegidas.

La adhesión en húmedo se puede mejorar sustancialmente mediante pretratamiento del metal con revestimientos de conversión, tales como, por ejemplo, revestimientos de conversión de fosfato y/o cromato. Sin embargo, se trata de un procedimiento muy complejo y, sobre todo, poco respetuoso con el medio ambiente, debido al uso de cromo hexavalente.

De este modo, se han desarrollado los denominados sistemas de fosfatación in situ en los que se mezcla con carácter previo un agente de fosfatación in situ (ISPR) con el revestimiento (cf. C. Lin, Prog. Org. Coat. 42 (2001) 226); el uso de este ISPR es para evitar la utilización de baños emergentes y, con ello, la generación de cantidades elevadas de agua residual. Sin embargo, el uso de estos sistemas requiere la mezcla de dos componentes diferentes y, además, requiere una etapa de aplicación adicional que es propensa a errores. Además, dichos sistemas a menudo no resultan muy eficientes o presentan un rendimiento deficiente.

El documento WO 2017/095881 A1 hace referencia a polímeros en emulsión y composiciones de revestimiento preparadas a partir de los mismos, que exhiben resistencia a manchas tanto hidrófilas como hidrófobas, en los que

los polímeros en emulsión incluyen, como unidades polimerizadas: a) al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado, b) un primer monómero ácido, siendo éste un monómero de ácido fuerte seleccionado como un monómero de ácido basado en fósforo, un monómero de ácido basado en azufre o una mezcla de los mismos y c) un segundo monómero ácido, siendo el segundo monómero uno o más monómeros etilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo funcional de carboxilo o anhídrido carboxílico, en el que las cantidades relativas del primer y segundo monómeros de ácido son tales que la relación b/c es mayor que 0,7.

Además, el documento WO 2017/095888 A1 hace referencia a polímeros en emulsión y composiciones de revestimiento preparadas a partir de los mismos, que deben exhibir estabilidad de rodillo y resistencia a manchas tanto hidrófilas como hidrófobas, sin sacrificar la resistencia al frotado, en los que los polímeros en emulsión incluyen, como unidades polimerizadas formadas a pH entre 3 y 9, a) al menos un monómero insaturado no iónico o aniónico. b) uno o más monómeros de ácido fuerte y c) al menos un monómero de acrilato de alquilo inferior.

Finalmente, la publicación científica según Gaboyard y col., J. Polymer Sci. A 41, 2003, páginas 2469 a 2480, hace referencia a una serie de copolímeros de metacrilato de metilo, acrilato de butilo y metacrilato fosfonado (MAPHOS), preparados mediante polimerización en emulsión semidiscontinua seminal en condiciones carentes de monómero mediante variación de la cantidad y naturaleza de los metacrilatos fosfonados (diéster, monoácido y diácido), en los que se investigan los efectos cinéticos, distribución de peso molecular y distribución de tamaño de partícula.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un sistema de revestimiento para proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas, en particular en forma de una composición o dispersión de base acuosa (es decir, basada en agua), en el que las desventajas y/o inconvenientes anteriormente mencionados de los sistemas de revestimiento de la técnica anterior se deben evitar al menos parcialmente o incluso se deben superar de forma esencial.

En particular, es otro objeto de la presente invención proporcionar un método para producir un sistema de revestimiento para proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas, en particular en forma de una composición o dispersión de base acuosa (es decir, basada en agua), de modo que el sistema de revestimiento debe ser capaz de proporcionar una protección eficaz contra la corrosión a las superficies metálicas cuando se aplica y al mismo tiempo mostrar una elevada afinidad con las superficies metálicas objeto de tratamiento, especialmente con el objetivo de garantizar una buena adhesión a las superficies metálicas objeto de tratamiento, preferentemente buenas propiedades de adhesión tanto en seco como en húmedo.

Además, es otro objeto de la presente invención proporcionar un método para producir un sistema de revestimiento para proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas, en particular en forma de una composición o dispersión de base acuosa (es decir, basada en agua), de modo que el sistema de revestimiento deberá sea compatible con los requisitos y limitaciones medioambientales, evitando especialmente el uso de ingredientes o materiales nocivos y/o tóxicos (tales como, por ejemplo, compuestos orgánicos volátiles, metales pesados, etc.) y no dando lugar a residuos altamente contaminados.

Además, es otro objeto de la presente invención proporcionar un método para producir un sistema de revestimiento para proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas, en particular en forma de una composición o dispersión de base acuosa (es decir, basada en agua), de modo que el sistema de revestimiento debe ser económico y rentable en cuanto a su producción y debe resultar de fácil aplicación y uso.

Especialmente, otro objeto adicional de la presente invención consiste en proporcionar y/o desarrollar un sistema de revestimiento novedoso para proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas, en particular en forma de una composición o dispersión de base acuosa (es decir, basada en agua), que sea especialmente apropiado para aplicaciones anticorrosivas en superficies metálicas y muestre propiedades mejoradas, especialmente propiedades mejoradas de protección contra la corrosión y, al mismo tiempo, propiedades de adhesión mejoradas, al tiempo que resulte compatible con el medio ambiente, económico y rentable en su producción, así como de fácil uso y aplicación.

Para lograr los objetivos antes mencionados, la presente invención propone, según un primer aspecto de la presente invención, un método para producir un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplica a superficies metálicas según la reivindicación 1; realizaciones especialmente ventajosas y adicionales del método de la invención son objeto de las respectivas reivindicaciones dependientes del método.

Según un segundo aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona además un sistema de revestimiento como se define en la reivindicación independiente 10, respectivamente.

Además, la presente invención - según un tercer aspecto de la presente invención - también se refiere al uso de un sistema de revestimiento de la invención, como se define en las reivindicaciones 11 y 12.

Además, según un cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención también va destinada a pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes y acabados con propiedades protectoras contra la corrosión, que comprenden un sistema de revestimiento de la invención, como se define en la reivindicación 13.

Asimismo, según un quinto aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además a un método para proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas, como se define en la reivindicación 14.

- 5 Finalmente, según un sexto aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona además una superficie metálica de un artículo, de modo que la superficie metálica está provista de propiedades protectoras contra la corrosión, según la reivindicación 15.

Se entiende que las características, realizaciones, ventajas y similares que se citan en la presente memoria en relación con un aspecto de la invención, por supuesto, también se aplican de manera correspondiente en relación a todos los demás aspectos de la invención.

- 10 Además, se señala que los respectivos valores y/o indicaciones de parámetro se pueden determinar en general sobre la base de métodos de determinación que son bien conocidos por el experto en la materia y/o que se indican de forma explícita a continuación.

- 15 Además, también se comprende bien que el experto en la materia puede, para una aplicación particular o de forma única, apartarse de cualesquiera números, valores e intervalos indicados a continuación, sin abandonar por ello el alcance de la presente invención.

Sorprendentemente, como ha descubierto de manera inesperada el solicitante, los problemas descritos anteriormente y las desventajas de la técnica anterior se pueden solucionar y los objetos definidos anteriormente se pueden lograr incorporando químicamente grupos activos de fosfato a una red polimérica muy específica en condiciones de polimerización definidas.

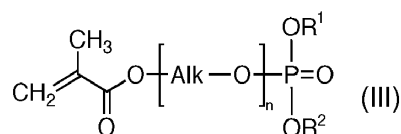
- 20 De este modo, la presente invención - según un primer aspecto de la presente invención - se refiere a un método para producir un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplica a superficies metálicas, en particular en forma de una composición de base acuosa, preferentemente una dispersión,

- 25 en el que el método comprende producir, mediante polimerización en emulsión en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, un copolímero que comprende restos (i), (ii) y (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno de ellos diferente entre sí:

(i) un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía entre 30 °C y 200 °C, especialmente entre 40 °C y 150 °C,

- 30 (ii) un segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(ii)}$ que varía entre -100 °C y -10 °C, especialmente entre -60 °C y -20 °C, y

(iii) un monómero metacrílico que contiene un grupo fosfato (PAM), en el que el monómero metacrílico que contiene un grupo fosfato (PAM) está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol y corresponde a la siguiente fórmula general (III):



- 35 en la que en la fórmula (III)

- R^1 y R^2 , independientemente entre sí, representan hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo- C_1 - C_{10} , preferentemente en el que ambos R^1 y R^2 representan hidrógeno al mismo tiempo,

- "Alk" representa un resto de propileno;

- 40 • "n" es un número entero positivo dentro del intervalo de 2 a 200, especialmente dentro del intervalo 2 a 100, preferentemente en el intervalo de 2 a 50, más preferentemente en el intervalo de 2 a 25;

en la que:

(a) en una primera etapa (paso), se lleva a cabo una prepolimerización en emulsión de al menos parte de al menos uno de los monómeros (i) y (ii) en ausencia del monómero (iii), para generar un producto de prepolimerización en emulsión para ser utilizado como semilla en la segunda etapa subsiguiente (paso) (b); y a continuación

- 45 (b) en una segunda etapa (paso), el producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a) y el resto de los monómeros (i) y (ii), si los hubiera, se polimerizan comúnmente junto con y en presencia del monómero (iii), para producir una composición, preferentemente una dispersión, que contiene un copolímero que comprende restos

de (i), (ii) y (iii) con una relación en peso (i)/(ii)/(iii) de (40-60)/(40-60)/(1-5), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas de peso sea 100.

El método de la invención así como el sistema de revestimiento de la invención producido de este modo y los usos y aplicaciones del mismo, están ligados a una multitud de particularidades y ventajas, que distinguen significativamente a la presente invención del estado de la técnica y que indican el importante progreso técnico que conlleva la presente invención, si se compara con el estado de la técnica.

El método de la invención se concibe como un proceso de dos etapas (dos pasos): en una primera etapa (paso) (a), se genera un producto de prepolimerización mediante polimerización en emulsión, de modo que el producto resultante de la primera etapa (paso)) (a) se puede utilizar como semilla en una segunda etapa (paso) (b) posterior; la segunda etapa posterior (paso) (b) se lleva a cabo de este modo como una denominada polimerización seminal, en particular como una polimerización en emulsión seminal.

Normalmente, el método general, es decir, tanto la primera etapa (paso) (a) como la segunda etapa (paso) (b), se lleva(n) a cabo como una polimerización en emulsión, en particular como una polimerización en emulsión por radicales.

El método de la presente invención, así como el sistema de revestimiento resultante, son respetuosos y compatibles con el medio ambiente en diversos aspectos y, en particular, también cumplen con los requisitos medioambientales más recientes: El método general, es decir, tanto la primera etapa (paso) (a) como la segunda la etapa (paso) (b), se llevan a cabo en un vehículo o medio líquido de base acuosa (es decir, basado en agua). De este modo, el uso de disolventes orgánicos y compuestos orgánicos volátiles (COV) (por supuesto, excepto los monómeros usados) se puede evitar de forma completa y eficiente. Por tanto, también el sistema de revestimiento resultante de la invención, en particular en forma de composición de base acuosa (basada en agua), preferentemente como dispersión (es decir, emulsión o látex), se concibe simplemente como formulación o base acuosa (basada en agua), de manera que también en pro de su uso o aplicación no sea necesario manipular sustancias orgánicas volátiles. En consecuencia, tanto el método de la invención como el sistema de revestimiento resultante de la presente invención resultan muy respetuosos con el medio ambiente y, de este modo, cumplen también los requisitos más recientes en cuanto a compatibilidad medioambiental.

Dado que el método general de la presente invención se lleva a cabo en un medio o sistema de vehículo o medio líquido de base acuosa (basado en agua), se evitan por completo las aguas residuales o los residuos contaminados con compuestos orgánicos. Esto facilita la realización y el manejo del método de la invención y el sistema de revestimiento resultante y contribuye a una elevada compatibilidad medioambiental de la presente invención. De este modo, la invención también resulta aplicable a nivel industrial o gran escala, respectivamente.

Sobre todo, la presente invención proporciona un sistema de revestimiento de alto rendimiento, que nuevamente proporciona propiedades de protección contra la corrosión cuando se aplica a superficies metálicas: por un lado, el sistema de revestimiento de la invención proporciona una excelente protección contra la corrosión o prevención de la corrosión a las superficies metálicas tratadas con el mismo; por otra parte, el sistema de revestimiento de la invención proporciona una excelente adhesión con respecto a las superficies metálicas tratadas con el mismo, en concreto en condiciones tanto secas como húmedas (es decir, excelente adhesión en seco y excelente adhesión en húmedo del sistema de revestimiento de la invención). Estas propiedades, entre otras, distinguen significativamente al presente sistema de revestimiento de los sistemas de la técnica anterior, es decir, el sistema de revestimiento de la invención reúne, al mismo tiempo, excelentes propiedades de protección contra la corrosión, por un lado, y propiedades superiores de adhesión a las superficies metálicas objeto de tratamiento, por otro lado.

Debido a la presencia de grupos funcionales activos o reactivos, especialmente grupos fosfato o éster de fosfato, en los copolímeros que comprenden el sistema de revestimiento de la invención, es posible alcanzar una doble funcionalidad y por tanto una doble protección de las superficies metálicas a tratar: por un lado, la presencia de los grupos funcionales activos o reactivos de fosfato o éster de fosfato puede provocar una fosfatación significativa y eficiente de la superficie metálica a tratar y, al mismo tiempo, generar una unión a través de grupos químicos o enlaces (es decir, a través de los grupos fosfato). Por otro lado, el sistema de revestimiento de la invención posee excelentes propiedades de formación de película, de modo que, además de la fosfatación química efectuada por los grupos fosfato o éster de fosfato, se crea una barrera física adicional por medio del sistema de revestimiento de la invención en las superficies metálicas tratadas, que además protege las superficies metálicas tratadas con el mismo contra la corrosión. Debido al carácter hidrófobo (pero también oleófobo) de los copolímeros que comprenden el sistema de revestimiento de la invención, se evita eficazmente el contacto con agua y el oxígeno tampoco puede penetrar la película de revestimiento y, por tanto, no puede entrar en contacto con las superficies metálicas. En consecuencia, en general, el sistema de revestimiento de la invención proporciona una doble protección contra la corrosión, concretamente, por fosfatación química, por un lado, y por propiedades físicas de barrera de formación de película, por otro lado.

El sistema de revestimiento resultante que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión comprende un copolímero que comprende, entre otros, restos (i) y (ii) que tienen diferentes características, en concreto, el resto (i) basado en/derivado de un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura

de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía entre 30 °C y 200 °C, especialmente entre 40 °C y 150 °C, por un lado, y el resto (ii) basado en/derivado de un segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(ii)}$ que varía entre -100 °C y -10 °C, especialmente entre -60 °C y -20 °C (es decir, el segundo monómero etilénicamente insaturado es diferente del primer monómero etilénicamente insaturado). En consecuencia, el resto (i), debido a la temperatura de transición vítrea relativamente alta $T_g^{(i)}$, forma una parte rígida o tenaz (resto) en el copolímero global del sistema de revestimiento, mientras que la fracción (ii), debido a la temperatura de transición vítrea $T_g^{(ii)}$ relativamente baja, forma una parte blanda o flexible (resto) en el copolímero global del sistema de revestimiento.

El copolímero resultante es, de este modo, un copolímero "híbrido" que comprende un resto (i) que tiene características rígidas o de tenacidad y también otro resto (ii) que tiene características blandas o flexibles. En favor de la aplicación del sistema de revestimiento que comprende dicho copolímero, el resto (i) que tiene características rígidas o de tenacidad proporciona propiedades de barrera, así como propiedades mecánicas mejoradas (tales como, por ejemplo, resistencia al rayado o al frotado, etc.) y, con ello, una barrera anticorrosión mejorada al revestimiento resultante mientras que el resto (ii) que tiene características blandas o flexibles proporciona al revestimiento resultante una flexibilidad mejorada (por ejemplo, menor fragilidad y, con ello, menor tendencia a la fisuración) y mayor durabilidad (por ejemplo, longevidad), así como mejores propiedades de formación de película y adhesión.

Como ya se ha indicado anteriormente, el resto (iii) que comprende los grupos fosfato o éster de fosfato lleva a cabo una fosfatación significativa y eficiente de la superficie metálica objeto de tratamiento y, al mismo tiempo, una unión a través de grupos o enlaces químicos (es decir, a través de los grupos fosfato).

Mediante la presencia e incorporación de monómeros adicionales opcionales (iv) como se define a continuación, el rendimiento del sistema de revestimiento de la invención se puede modificar o adaptar e incluso mejorar: en favor del método de producción de la invención, mediante polimerización en emulsión, especialmente mediante polimerización en miniemulsión, estos monómeros opcionales (iv) se pueden integrar eficientemente en la red copolimérica y, de este modo, pueden contribuir a las propiedades específicas del copolímero resultante que comprende el sistema de revestimiento de la invención.

En este sentido, específicamente la presencia e interpolimerización de (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA), especialmente acrilato de perfluorooctilo (POA), aumenta las propiedades hidrófobas (pero también oleófobas) del copolímero resultante y, con ello, las propiedades de barrera hidrófoba (pero también oleófoba) de todo el sistema de revestimiento de la invención; esto aumenta aún más la reducción del agua de permeabilidad que atraviesa el revestimiento resultante.

En este sentido, específicamente la presencia e interpolimerización de estearil(met)acrilatos (SMA), en particular acrilato de estearilo, se traduce en dominios cristalinos, especialmente nanocristalinos en las redes copoliméricas resultantes; estos dominios cristalinos, especialmente nanocristalinos, dentro de la matriz copolimérica tienen como resultado la formación de copolímeros semicristalinos que tienen una estructura de núcleo/cubierta, en los que la presencia de estos dominios cristalinos reduce significativamente la permeabilidad y adsorción de agua y oxígeno a través del revestimiento resultante, aumentando de este modo también las propiedades anticorrosivas del revestimiento resultante.

En este sentido, específicamente la presencia e interpolimerización de (met)acrilatos de alquilo- C_{12} - C_{22} , especialmente (met)acrilatos de alquilo- C_{12} - C_{22} que forman homopolímeros semicristalinos, preferentemente estearil(met)acrilatos (SMA), o la presencia e interpolimerización de monómeros mesogénicos que comprenden restos monoméricos etilénicamente insaturados, especialmente monómeros mesogénicos que comprenden unidades monoméricas de (met)acrilato que comprenden cadenas laterales y/o grupos éster que portan funcionalidades mesogénicas, especialmente grupos de bifenil mesógeno, se traduce en restos rígidos o tenaces, especialmente aquellos que tienen características semicristalinas o cristalinas. Esto mejora nuevamente las propiedades mecánicas y de barrera del revestimiento resultante.

De este modo, mediante la presencia e incorporación/interpolimerización de monómeros opcionales (iv), el rendimiento del sistema de revestimiento resultante de la presente invención se puede controlar y adaptar de manera eficiente. Esta es también una particularidad y una ventaja significativa del método de la invención y del respectivo sistema de revestimiento que resulta del mismo.

Como se ha descrito anteriormente, los sistemas de revestimiento de la presente invención que resultan del método de producción de la invención proporcionan excelentes propiedades de formación de película, de modo que se forma una película de revestimiento densa sobre las superficies metálicas objeto de tratamiento, de manera que se proporciona una protección eficiente contra la corrosión mediante la sistema de revestimiento de la invención, cumpliendo al mismo tiempo los requisitos de excelente protección contra la corrosión, adhesión eficiente a las superficies metálicas objeto de tratamiento y compatibilidad ambiental. Especialmente, la presente invención puede evitar por completo el uso de sustancias tóxicas o dañinas, tales como compuestos orgánicos (por ejemplo, compuestos orgánicos volátiles o COV) o metales pesados (por ejemplo, cromo, etc.). Al mismo tiempo, el revestimiento resultante proporciona excelentes propiedades mecánicas y de barrera.

Aparte de esto, el método de la invención es económicamente eficiente y usa especialmente materiales de partida habituales y disponibles comercialmente, y se puede controlar fácilmente y llevar a cabo también a nivel industrial o de producción a gran escala. El método de la invención, es decir, el proceso de producción, resulta tanto económico como rentable y también es compatible con el medio ambiente, así como de fácil uso y aplicación.

- 5 En general, la presente invención proporciona un método eficiente para producir sistemas de revestimiento que proporcionan propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplican a superficies metálicas y también proporciona sistemas de revestimiento de alto rendimiento que proporcionan propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas tratadas con los mismos.

- 10 Como se ha indicado de forma clara anteriormente, la presente invención, en concreto tanto el proceso de la invención como el sistema de revestimiento resultante del mismo y los usos y aplicaciones del mismo, está ligado a una multitud de particularidades y ventajas, que distinguen claramente la presente invención de las técnicas anteriores que no resultan ventajosas.

A continuación, se explicará con más detalle la presente invención, en primer lugar el método de la invención.

- 15 Con respecto al resto (i), como se ha indicado anteriormente, el resto (i) del copolímero del sistema de revestimiento producido por medio del método de la invención está basado o procede de un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía entre 30 °C y 200 °C, especialmente entre 40 °C y 150 °C (es decir, un primer monómero etilénicamente insaturado que forma un homopolímero que tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía entre 30 °C y 200 °C, especialmente entre 40 °C y 150 °C) (es decir, temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ según la norma DIN EN ISO 11357-2: 2014).

- 20 La transición vidrio-líquido o transición vítrea, según la definición de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), es el proceso en el que una masa fundida polimérica cambia al enfriarse a un vidrio polimérico o un vidrio polimérico cambia al calentarse a una masa fundida polimérica. Especialmente, la transición vidrio-líquido o transición vítrea denota la transición gradual y reversible en polímeros amorfos o en regiones/restos amorfos de polímeros semicristalinos de un estado duro y relativamente frágil, es decir, vítreo o similar a vítreo, a un estado viscoso o gomoso a medida que aumenta la temperatura. En este sentido, la denominada temperatura de transición vítrea T_g de un polímero caracteriza la temperatura a la que se produce esta transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea T_g indicada en la presente memoria hace referencia en particular a la temperatura de transición vítrea T_g definida y/o determinada según la norma DIN EN ISO 11357-2: 2014 (determinación mediante calorimetría diferencial de barrido DSC).

- 30 Según una realización particular del método de la invención, se prefiere cuando el resto (i) y/o (ii) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía entre 30 °C y 200 °C, especialmente entre 40 °C y 150 °C, está seleccionado entre el grupo que consiste en:

- 35 (1) (met)acrilatos de alquilo- $C_{1-}C_{22}$ lineal, ramificado o cicloalifático, especialmente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo y (met)acrilato de terc-butilo;

(2) (met)acrilatos de arilo, especialmente (met)acrilato de bencilo y fenilacrilato, especialmente en los que los radicales arilo pueden estar o no sustituidos cada uno con hasta cuatro sustituyentes;

- 40 (3) mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polietilen/propilen glicoles mixtos que comprenden cada uno de 5 a 80 átomos de carbono, especialmente (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de metoxietoxietilo, (met)acrilato de 1-butoxipropilo, (met)acrilato de ciclohexiloximetilo, (met)acrilato de metoximetoxietilo, (met)acrilato de benciloximetilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de aliloxi-metilo, (met)acrilato de 1-etoxibutilo, (met)acrilato de 1-etoxietilo, (met)acrilato de etoximetilo, (met)acrilato de poli(etilenglicol)metiléter y (met)acrilato de poli(propilenglicol)metiléter;

- 45 (4) (met)acrilatos de aminoalquilo, especialmente (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de 2-trimetilamonioetilo y (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo;

(5) (met)acrilatos de oxirano, especialmente (met)acrilato de 2,3-epoxibutilo, (met)acrilato de 3,4-epoxibutilo y (met)acrilato de glicidilo;

- 50 (6) estirenos y estirenos sustituidos, especialmente α -metilestirenos, 4-metilestirenos, ácido 4-vinilbenzoico y sulfonato de sodio-4-vinilbenceno;

(7) (met)acrilonitrilo;

(8) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente [3-((met)acrililoiloxi)propil]sulfonato de potasio y [2-((met)acrililoiloxi)etil]sulfato de amonio;

(9) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo;

(10) ésteres vinílicos de ácidos versáticos;

(11) (met)acrilamida;

- 5 (12) (met)acrilamidas sustituidas con N-alquilo y N,N-dialquilo que comprenden grupos alquilo-C₁-C₂₂ lineales, ramificado o cicloalifáticos, especialmente N-(terc-butil)acrilamida y N,N-dimetilacrilamida.

Según otra realización particular adicional del método de la invención, es preferible que el resto (i) y/o (i) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g⁽ⁱ⁾ que varía entre 30 °C y 200 °C, especialmente entre 40 °C y 150 °C, esté seleccionado entre el grupo que consiste en:

- 10 (1) metacrilatos de alquilo-C₁-C₂₂ lineal, ramificado o cicloalifático, especialmente metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo y metacrilato de terc-butilo;

(2) metacrilatos de arilo, especialmente metacrilato de bencilo y fenilacrilato, especialmente en los que los radicales arilo pueden estar o no sustituidos cada uno con hasta cuatro sustituyentes;

- 15 (3) monometacrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polietilen/propilen glicoles mixtos que comprenden cada uno de 5 a 80 átomos de carbono, especialmente metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de metoxietoxietilo, metacrilato de 1-butoxipropilo, metacrilato de ciclohexiloximetilo, metacrilato de metoximetoxietilo, metacrilato de benciloximetilo, metacrilato de furfurilo, metacrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de aliloxi-metilo, metacrilato de 1-etoxibutilo, metacrilato de 1-etoxietilo, metacrilato de etoximetilo, metacrilato de poli(etilenglicol)metiléter y metacrilato de poli(propilenglicol)metiléter;

- 20 (4) metacrilatos de aminoalquilo, especialmente metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de 2-trimetilamonioetilo y metacrilato de N,N-dimetilaminopropilo;

(5) metacrilatos de oxirano, especialmente metacrilato de 2,3-epoxibutilo, metacrilato de 3,4-epoxibutilo y metacrilato de glicidilo;

- 25 (6) estirenos y estirenos sustituidos, especialmente α-metilestirenos, 4-metilestirenos, ácido 4-vinilbenzoico y sulfonato de sodio-4-vinilbenceno;

(7) metacrilonitrilo;

(8) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente [3-((met)acrililoxi)propil]sulfonato de potasio y [2-((met)acrililoxi)etil]sulfato de amonio;

- 30 (9) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo;

(10) ésteres vinílicos de ácidos versáticos;

(11) metacrilamida;

- 35 (12) metacrilamidas sustituidas con N-alquilo y N,N-dialquilo que comprenden grupos alquilo-C₁-C₂₂ lineal, ramificado o cicloalifático, especialmente N-(terc-butil)acrilamida y N,N-dimetilacrilamida.

Según otra realización particular adicional del método de la invención, es preferible que el resto (i) y/o (i) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g⁽ⁱ⁾ que varía entre 30 °C y 200 °C, especialmente entre 40 °C y 150 °C, sea metacrilato de metilo (MMA).

- 40 Con respecto al resto (ii), como se ha comentado anteriormente, el resto (ii) del copolímero de sistema de revestimiento producido por el método de la invención está basado o procede de un segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g⁽ⁱⁱ⁾ que varía entre -100 °C y -10 °C, especialmente entre -60 °C y -20 °C (es decir, un segundo monómero etilénicamente insaturado que forma un homopolímero que tiene una temperatura de transición vítrea T_g⁽ⁱⁱ⁾ que varía entre -100 °C y -10 °C, especialmente entre -60 °C y -20 °C) (es decir, una temperatura de transición vítrea T_g⁽ⁱⁱ⁾ según la norma DIN EN ISO 11357-2: 2014).

- 45 Según una realización particular del método de la invención, es preferible que el resto (ii) y/o (ii) el segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g⁽ⁱⁱ⁾ en el intervalo de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C, esté seleccionado entre el grupo que consiste en:

- 50 (1) (met)acrilatos de alquilo-C₁-C₂₂ lineal, ramificado o cicloalifático, especialmente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-

etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo y (met)acrilato de terc-butilo;

(2) (met)acrilatos de arilo, especialmente (met)acrilato de bencilo y fenilacrilato, especialmente en los que los radicales arilo pueden estar o no sustituidos cada uno con hasta cuatro sustituyentes;

5 (3) mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polietilen/propilen glicoles mixtos que comprenden cada uno de 5 a 80 átomos de carbono, especialmente (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de metoxietoxietilo, (met)acrilato de 1-butoxipropilo, (met)acrilato de ciclohexiloximetilo, (met)acrilato de metoximetoxietilo, (met)acrilato de benciloximetilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de aliloximetilo, (met)acrilato de 1-etoxibutilo, (met)acrilato de 1-etoxietilo, 10 (met)acrilato de etoximetilo, (met)acrilato de poli(etilenglicol)metiléter y (met)acrilato de poli(propilenglicol)metiléter;

(4) (met)acrilatos de aminoalquilo, especialmente (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de 2-trimetilamonioetilo y (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo;

(5) (met)acrilatos de oxiranilo, especialmente (met)acrilato de 2,3-epoxibutilo, (met)acrilato de 3,4-epoxibutilo y (met)acrilato de glicidilo;

15 (6) estirenos y estirenos sustituidos, especialmente α -metilestirenos, 4-metilestirenos, ácido 4-vinilbenzoico y sulfonato de sodio-4-vinilbenceno;

(7) (met)acrilonitrilo;

(8) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente [3-((met)acrililoilo)propil]sulfonato de potasio y [2-((met)acrililoilo)etil]sulfato de amonio;

20 (9) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo;

(10) ésteres vinílicos de ácidos versáticos;

(11) (met)acrilamida;

25 (12) (met)acrilamidas sustituidas con N-alquilo y N,N-dialquilo que comprenden grupos alquilo-C₁-C₂₂ lineal, ramificado o cicloalifático, especialmente N-(terc-butil)acrilamida y N,N-dimetilacrilamida.

Según otra realización particular más del método de la invención, es preferible que el resto (ii) y/o (iii) el segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g⁽ⁱⁱ⁾ en el intervalo de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C, esté seleccionado entre el grupo que consiste en:

30 (1) acrilatos de alquilo-C₁-C₂₂, lineal, ramificado o cicloalifático, especialmente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de laurilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de estearilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo y acrilato de terc-butilo;

(2) acrilatos de arilo, especialmente acrilato de bencilo y acrilato de fenilo, especialmente en los que los radicales arilo están o no cada uno sustituidos con hasta cuatro sustituyentes;

35 (3) monoacrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polietilen/propilen glicoles mixtos que contienen cada uno de 5 a 80 átomos de carbono, especialmente acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de metoxietoxietilo, acrilato de 1-butoxipropilo, acrilato de ciclohexiloximetilo, acrilato de metoximetoxietilo, acrilato de benciloximetilo, acrilato de furfurilo, acrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de aliloximetilo, acrilato de 1-etoxibutilo, acrilato de 1-etoxietilo, acrilato de etoximetilo, acrilato de poli(etilenglicol)metiléter y acrilato de poli(propilenglicol)metiléter;

40 (4) acrilatos de aminoalquilo, especialmente acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, cloruro de 2-trimetil-amoniometilo y acrilato de N,N-dimetilaminopropilo;

(5) acrilatos de oxiranilo, especialmente acrilato de 2,3-epoxibutilo, acrilato de 3,4-epoxibutilo y acrilato de glicidilo;

(6) estirenos y estirenos sustituidos, especialmente α -metilestirenos, 4-metilestirenos, ácido 4-vinilbenzoico y sulfonato de sodio-4-vinilbenceno;

45 (7) acrilonitrilo;

(8) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente [3-(acrililoilo)propil]sulfonato de potasio y [2-(acrililoilo)etil]sulfato de amonio;

(9) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo;

(10) ésteres vinílicos de ácidos versáticos;

(11) acrilamida;

(12) acrilamidas N-alquil- y N,N-dialquil sustituidas que comprenden grupos alquilo-C₁-C₂₂ lineal, ramificado o cicloalifático, especialmente N-(terc-butil)acrilamida y N,N-dimetilacrilamida.

- 5 Según otra realización particular adicional del método de la invención, es preferible que el resto (ii) y/o (iii) el segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg⁽ⁱⁱ⁾ que varía entre -100 °C y -10 °C, especialmente entre -60 °C y -20 °C, sea acrilato de butilo (BA).

10 Según otra realización particular del método de la invención, el método puede comprender la producción, mediante polimerización en emulsión en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, de un copolímero que comprende los restos (i), (ii), (iii), tal como se ha definido anteriormente, y (iv) según la siguiente definición, y siendo cada uno diferente entre sí:

15 (iv) un monómero seleccionado entre (1) (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA), (2) (met)acrilatos de alquilo-C₁₂-C₂₂, especialmente (met)acrilatos de alquilo-C₁₂-C₂₂ que forman homopolímeros semicristalinos, preferentemente (met)acrilatos de estearilo (SMA), y (3) monómeros mesogénicos que comprenden restos monoméricos etilénicamente insaturados, especialmente monómeros mesogénicos que comprenden unidades monoméricas de (met)acrilato que comprenden cadenas laterales y/o grupos éster que portan funcionalidades mesogénicas, especialmente grupos mesogénicos de bifenilo;

en el que:

20 (a) en una primera etapa (paso), se lleva a cabo una prepolimerización en emulsión de al menos una parte de al menos uno de los monómeros (i), (ii) y/o (iv) en ausencia del monómero (iii), para generar un producto de prepolimerización en emulsión para ser utilizado como semilla en la segunda etapa subsiguiente (paso) (b); y a continuación

25 (b) en una segunda etapa (paso), el producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a) y el resto de los monómeros (i), (ii) y (iv), si los hubiera, se polimerizan comúnmente junto con y en presencia de monómero (iii), para producir una composición, preferentemente una dispersión (emulsión), que contiene un copolímero que comprende restos de (i), (ii), (iii) y (iv) con una relación en peso de (i)/(ii)/(iii)/(iv) de (30-45)/(25-35)/(1-5)/(25-35) o de (25-35)/(25-35)/(1-5)/(30-50), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas de peso sea de 100.

30 Con respecto al resto opcional (iv), como se ha comentado anteriormente, el resto (iv) del copolímero de sistema de revestimiento producido por el método de la invención está basado o procede de (1) (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA), (2) (met)acrilatos de alquilo-C₁₂-C₂₂, especialmente (met)acrilatos de alquilo-C₁₂-C₂₂ que forman homopolímeros semicristalinos, preferentemente (met)acrilatos de estearilo (SMA), y (3) monómeros mesogénicos que comprenden restos monoméricos etilénicamente insaturados, especialmente monómeros mesogénicos que comprenden unidades monoméricas de (met)acrilato que comprenden cadenas laterales y/o grupos éster que portan funcionalidades mesogénicas, especialmente grupos mesogénicos de bifenilo.

35 En este contexto, la expresión monómero mesogénico como se usa en la presente invención indica en particular monómeros que, cuando se incorporan/interpolimerizan a/en una estructura polimérica, inducen un estado cristalino líquido dentro de dicha estructura polimérica. Además, en este contexto, la expresión monómeros mesogénico o funcionalidades, respectivamente, como se usa en la presente invención, indica en particular grupos o funcionalidades que inducen un estado cristalino líquido en una estructura polimérica. Ejemplos de dichos grupos mesogénicos o funcionalidades son, por ejemplo, grupos mesogénicos de bifenilo (por ejemplo, monómeros mesogénicos que incluyen monómeros de (met)acrilato con cadenas laterales que contienen mesógeno de bifenilo con diferentes longitudes de espaciador y una cola fija, tal como por ejemplo, poli[etil-4'-((n-(metacriloiloxi)alquil)oxi)-[1,1'-bifenil]-4-carboxilato]s (es decir, n-PMLCM con n = 3, 4, 5, 6) que se pueden usar para incorporar dominios cristalinos en las partículas poliméricas).

45 Según otra realización particular adicional del método de la invención, es preferible que el resto opcional (iv) y/o monómero adicional opcional (iv) esté seleccionado entre (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA) y (met)acrilatos de estearilo (SMA).

50 Según otra realización particular más del método de la invención, es preferible que el resto (i) y/o (ii) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg⁽ⁱ⁾ que varía en el intervalo de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, sea metacrilato de metilo (MMA); y/o que el resto (ii) y/o (iii) el segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg⁽ⁱⁱ⁾ que varíe en el intervalo de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C, sea acrilato de butilo (BA); y/o que el resto (iv) y/o el monómero adicional opcional (iv) esté seleccionado entre (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA) y (met)acrilatos de estearilo (SMA).

Según incluso otra realización particular del método de la invención, es preferible que el resto (i) y/o (ii) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía en el intervalo de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, sea metacrilato de metilo (MMA); y que el resto (ii) y/o (iii) el segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(ii)}$ que varía en el intervalo de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C, sea acrilato de butilo (BA); y que el resto (iv) y/o el monómero adicional opcional (iv) esté seleccionado entre (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA) y (met)acrilatos de estearilo (SMA).

Según una realización particular del primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplica a superficies metálicas, en particular en forma de una composición acuosa (basada en agua), preferentemente dispersión (es decir, una emulsión o un látex, respectivamente), especialmente un método como se ha descrito anteriormente,

en el que el método comprende producir, mediante polimerización en emulsión en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, un copolímero que comprende restos de (i) metacrilato de metilo (MMA), (ii) acrilato de butilo (BA), (iii) un monómero metacrílico que contiene grupos fosfato (PAM) y (iv) un monómero adicional opcional seleccionado entre (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA) y (met)acrilatos de estearilo (SMA),

en el que:

(a) en una primera etapa (paso), se lleva a cabo una prepolimerización en emulsión de al menos una parte de al menos uno de los monómeros (i), (ii) y/u opcionalmente (iv) en ausencia de monómero (iii), para generar un producto de prepolimerización en emulsión para ser utilizado como semilla en la subsiguiente segunda etapa (paso) (b); y a continuación

(b) en una segunda etapa (paso), el producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a) y el resto de los monómeros (i), (ii) y opcionalmente (iv), si los hubiera, se polimerizan comúnmente junto con y en presencia de monómero (iii), para producir una composición, preferentemente una dispersión (emulsión), que contiene un copolímero que comprende restos de (i) metacrilato de metilo (MMA), (ii) acrilato de butilo (BA), (iii) un monómero metacrílico que contiene grupos fosfato (PAM) y (iv) un monómero adicional opcional seleccionado entre (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA) y (met)acrilatos de estearilo (SMA),

en el que (iii) el monómero metacrílico que contiene grupos fosfato (PAM) está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol.

La presente realización particular del método de la invención se traduce en resultados en particular buenos y un rendimiento excelente del sistema de revestimiento resultante.

Con respecto a la primera etapa (paso) (a) del método de la invención, a continuación se describen realizaciones típicas y representativas pero no limitantes.

Normalmente, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo en presencia de al menos un iniciador de polimerización, especialmente un iniciador de polimerización por radicales. Dicho iniciador garantiza una iniciación o comienzo eficiente de la reacción de polimerización y, con ello, transcurso de reacción eficiente. Esto garantiza un procedimiento de polimerización eficiente en la primera etapa (paso) (a).

Preferentemente, dicho iniciador de polimerización, especialmente un iniciador de polimerización por radicales, puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en iniciadores de polimerización térmica, iniciadores de polimerización redox y combinaciones de los mismos, en particular persulfatos orgánicos y/o inorgánicos, peróxidos, hidroperóxidos, perbenzoatos, peralcanoatos, azoiniciadores y combinaciones de los mismos, más preferentemente entre el grupo que consiste en persulfatos orgánicos y/o inorgánicos y azobisisobutironitrilo (AIBN), en particular entre el grupo que consiste en persulfatos inorgánicos de metales alcalinos o alcalinotérreos y azobisisobutironitrilo (AIBN).

Como se ha comentado anteriormente, aparte de los azoiniciadores tales como por ejemplo, AIBN, también se puede llevar a cabo la etapa (paso) (a), es decir, polimerización, en presencia de otros iniciadores de polimerización. El sistema de iniciador se puede elegir, por ejemplo, entre iniciadores térmicos, iniciadores redox o combinaciones de los mismos, por ejemplo, persulfatos de potasio o amonio, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, perbenzoato de terc-butilo, perhexanoato de terc-butilo 2-etilo, agua oxigenada y peróxido de benzoílo. Se pueden usar iniciadores solubles en aceite y/o agua. Los agentes reductores adecuados de un sistema de iniciador redox pueden incluir compuestos, tales como compuestos de azufre con un estado de oxidación bajo, tal como sulfitos, hidrogenosulfitos, bisulfitos de metales alcalinos, aductos de cetonas de bisulfitos, tales como bisulfito de acetona, disulfitos de metales alcalinos, metabisulfitos y sus sales, tiosulfatos, sulfoxilatos de formaldehído y sus sales, compuestos nitrogenados reductores, tales como hidroxilaminas, hidrosulfato de hidroxilamina y sales de hidroxilamonio, poliaminas y azúcares reductores, tales como sorbosa, fructosa, glucosa, lactosa y sus derivados, endioles, tales como ácido ascórbico e isoascórbico ácido, ácidos sulfínicos, ácidos hidroxialquilsulfínicos, tales

como ácido hidroximetilsulfónico y ácido 2-hidroxi-2-sulfínáctico y sus sales. Los iniciadores redox se utilizan normalmente en combinación con trazas de metal tales como hierro, por ejemplo, suministrado como sulfato ferroso.

Normalmente, la primera etapa (paso) (a) también se puede llevar a cabo en presencia de al menos un tensioactivo. También la presente realización garantiza un procedimiento de polimerización eficiente.

- 5 Especialmente, dicho tensioactivo puede ser un tensioactivo aniónico o no iónico, especialmente seleccionado entre el grupo que consiste en sulfatos y sulfonatos orgánicos aniónicos y óxidos de alquileo no iónicos, especialmente óxidos de etileno y/o propileno, y combinaciones de los mismos, preferentemente seleccionados entre sulfonatos orgánicos, en particular disulfonatos de dodecildifenilóxido.

- 10 Como tensioactivos apropiados, se pueden usar en particular tensioactivos aniónicos, tales como por ejemplo, sulfatos y sulfonatos de alquilo, alquilfenilo o fenilestireno, o tensioactivos aniónicos polimerizables que contengan sulfatos y sulfonatos junto con grupos polimerizables de alilo, propenilo y propenilfenilo, o tensioactivos no iónicos polimerizables con parte hidrófila que contengan grupos óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de ambos junto con grupos polimerizables tales como alilo, propenilo y propenil fenilo.

- 15 Además, puede resultar ventajoso que la primera etapa (paso) (a) se realice en presencia de al menos un tampón, especialmente un tampón de carbonato inorgánico o hidrogenocarbonato.

En particular, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo en condiciones neutras o ácidas, preferentemente en condiciones ácidas.

- 20 En particular, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo en un medio líquido o vehículo de base acuosa (es decir, basado en agua). Especialmente, el vehículo o medio líquido de base acuosa (basado en agua) puede comprender adicionalmente al menos un iniciador de polimerización y/o al menos un tensioactivo y/o al menos un tampón, preferentemente cada uno como se ha definido anteriormente, y/u opcionalmente al menos otro aditivo. Esto garantiza una reacción de polimerización eficiente en condiciones respetuosas con el medio ambiente.

- 25 Además, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo en diversas condiciones de temperatura. Normalmente, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas. Especialmente, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 40 °C a 200 °C, especialmente dentro del intervalo de 50 °C a 150 °C, preferentemente dentro del intervalo de 55 °C a 130 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 60 °C a 100 °C.

- 30 Además, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo en diversas condiciones de presión. Normalmente, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa), a presión reducida o presión elevada, preferentemente a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa).

También, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo durante diversos tiempos. Normalmente, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo con una duración dentro del intervalo de 0,01 a 24 horas, especialmente dentro del intervalo de 0,1 a 12 horas, preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 6 horas, más preferentemente dentro del intervalo de 0,75 a 4 horas.

- 35 Con el fin de proporcionar una semilla eficiente para la segunda etapa (paso) (b) subsiguiente, resulta ventajoso ajustar el nivel de contenido de sólidos en la primera etapa (paso) (a). En particular, a este respecto, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo hasta alcanzar un contenido en sólidos, basado en el peso total de producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a), de al menos un 5% en peso, especialmente al menos un 7,5% en peso, preferentemente al menos un 10% en peso, más preferentemente al menos un 12,5% en peso, aún más preferentemente al menos un 15% en peso, lo más preferentemente al menos un 20% en peso. Especialmente, a este respecto, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo hasta obtener un contenido de sólidos, basado en el peso total de producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a), dentro del intervalo de un 5 a un 80% por peso, especialmente dentro del intervalo de un 7,5 a un 60% en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 10 a un 50% en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 12,5 a un 40% en peso, incluso más preferentemente dentro del intervalo de un 15 a un 35% en peso, lo más preferentemente dentro del intervalo de un 20 a un 30% en peso.

- 50 Según una realización típica, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo en una atmósfera al menos esencialmente inerte, especialmente seleccionada entre nitrógeno y gases nobles, especialmente nitrógeno. Especialmente, dicho procedimiento evita reacciones secundarias no deseadas, especialmente debidas a oxidación o hidrólisis.

- 55 Normalmente, la primera etapa (paso) (a) se puede llevar a cabo como polimerización en emulsión, en particular como polimerización en emulsión por radicales, en particular como polimerización en miniemulsión, preferentemente con tamaños de diámetro de la fase dispersa de 50 nm a 1 micrómetro. Esto garantiza la producción de sistemas de revestimiento con protección contra la corrosión de alto rendimiento y excelentes propiedades de formación de película y adhesión superior.

Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), una miniemulsión se define en particular como una emulsión en la que las partículas de la fase dispersa tienen diámetros dentro del intervalo de aproximadamente 50 nm a 1 micrómetro (véase también Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems IUPAC Recommendations 2011, Pure and Applied Chemistry 83(12), 2229-2259, 2011).

5 Además, también según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), una polimerización en miniemulsión se define en particular como una polimerización de una miniemulsión de monómeros en la que toda la polimerización tiene lugar dentro de partículas monoméricas preexistentes sin formación de nuevas partículas (véase también Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems IUPAC Recommendations 2011, Pure and Applied Chemistry 83(12), 2229-2259, 2011).

10 Más detalles con respecto a las particularidades físicas y químicas relativas a las miniemulsiones y relativas a la polimerización en miniemulsión se explican con más detalle a continuación.

Según una realización particular de la presente invención, resulta ventajoso que, después de la primera etapa (paso) (a) y/o antes de la segunda etapa (paso) (b), el producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a) y/o el medio de polimerización utilizado en la segunda etapa (paso) (b) se neutralice o alcalinice, preferentemente se neutraliza, o se ajusta a un valor de pH neutro o ligeramente alcalino, preferentemente a un valor de pH neutro, en particular mediante el uso de un agente alcalino. De este modo se evita especialmente una hidrólisis no deseada tanto de los grupos fosfato o éster de fosfato como de los enlaces acrilato.

15

Con respecto a la segunda etapa (paso) (b) del método de la invención, a continuación se describen realizaciones típicas y representativas pero no limitantes.

20 Normalmente, también la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo en presencia de al menos un iniciador de polimerización, especialmente un iniciador de polimerización por radicales. Esto garantiza un procedimiento de polimerización eficiente en la segunda etapa (paso) (b).

Especialmente, dicho iniciador de polimerización, especialmente el iniciador de polimerización por radicales, tal como se usa en la etapa (b), puede estar seleccionado preferentemente entre el grupo que consiste en iniciadores de polimerización térmica, iniciadores de polimerización redox y combinaciones de los mismos, en particular persulfatos orgánicos y/o inorgánicos, peróxidos, hidroperóxidos, perbenzoatos, peralcanoatos, azoiniciadores y combinaciones de los mismos, más preferentemente entre el grupo que consiste en persulfatos orgánicos y/o inorgánicos y azobisisobutironitrilo (AIBN), en particular forman el grupo que consiste en persulfatos inorgánicos de metales alcalinos o alcalinotérreos y azobisisobutironitrilo (AIBN).

25

30 Básicamente, los mismos iniciadores de polimerización que se usaron en la etapa/paso (a) se pueden usar en la etapa/paso (b). En consecuencia, para más detalles sobre los iniciadores de polimerización a utilizar, se puede hacer referencia a las explicaciones anteriores para la etapa/paso (a).

Básicamente, también la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo en presencia de al menos un tensioactivo. También esta medida contribuye a garantizar un procedimiento de polimerización eficiente en la segunda etapa (paso) (b).

35

Especialmente, dicho tensioactivo puede ser preferentemente un tensioactivo aniónico o no iónico, especialmente seleccionado entre el grupo que consiste en sulfatos y sulfonatos orgánicos aniónicos y óxidos de alquileo no iónicos, especialmente óxidos de etileno y/o propileno, y combinaciones de los mismos, preferentemente seleccionados entre sulfonatos orgánicos, en particular disulfonatos de dodecildifenilóxido.

40 Básicamente, los mismos tensioactivos que se usaron en la etapa/paso (a) se pueden usar en la etapa/paso (b). En consecuencia, para más detalles sobre los tensioactivos a utilizar, se puede hacer referencia a las explicaciones anteriores para la etapa/paso (a).

Sin embargo, según una realización particular, la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo sin tensioactivo adicional ya que el resto (iii) utilizado en la segunda etapa (paso) (b) del método de la invención generalmente proporciona suficientes propiedades de tensioactivo de manera intrínseca. Sin embargo, no obstante, es posible usar el resto (iii) en combinación con un tensioactivo adicional como se ha descrito con anterioridad.

45

Según una realización particular, la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo en condiciones neutras o ligeramente alcalinas, preferentemente en condiciones al menos esencialmente neutras. De este modo se evita especialmente una hidrólisis no deseada tanto de los grupos fosfato o éster de fosfato como de los enlaces acrilato.

50 En particular, también la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo en un vehículo o medio líquido de base acuosa (basado en agua). Especialmente, el vehículo o medio líquido de base acuosa (basado en agua) puede comprender adicionalmente al menos un iniciador de polimerización y/o al menos un tensioactivo, preferentemente cada uno como se ha definido anteriormente, y/u opcionalmente al menos un aditivo adicional. Esto garantiza una reacción de polimerización eficiente en condiciones respetuosas con el medio ambiente.

Además, también la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo en diversas condiciones de temperatura. Normalmente, la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas. Especialmente, la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 40 °C a 200 °C, especialmente dentro del intervalo de 50 °C a 150 °C, preferentemente dentro del intervalo de 55 °C a 130 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 60 °C a 100 °C.

Además, también la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo en diversas condiciones de presión. Normalmente, la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa), a presión reducida o a presión elevada, preferentemente a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa).

También, la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo durante varios tiempos. Normalmente, la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo con una duración dentro del intervalo de 0,01 a 24 horas, especialmente dentro del intervalo de 0,1 a 12 horas, preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 6 horas, más preferentemente dentro del intervalo de 0,75 a 4 horas.

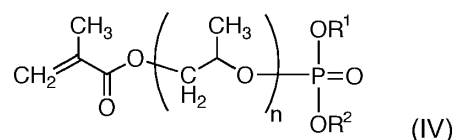
Para proporcionar un rendimiento eficiente para las aplicaciones o usos finales del sistema de revestimiento resultante, resulta ventajoso ajustar el nivel de contenido de sólidos también en la segunda etapa (paso) (b). En particular, a este respecto, la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo hasta alcanzar un contenido en sólidos, con respecto al peso total de producto de polimerización resultante de la etapa (b), de al menos un 25% en peso, especialmente al menos un 30% en peso, preferentemente al menos un 35% en peso, más preferentemente al menos un 40% en peso, incluso más preferentemente al menos un 45% en peso, lo más preferentemente al menos un 50% en peso. Especialmente, a este respecto, la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo hasta un contenido en sólidos, basado en el peso total de producto de polimerización resultante de la etapa (b), dentro del intervalo de un 25 a un 80% en peso, especialmente dentro del intervalo de un 30 a un 75% en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 35 a un 70% en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 40 a un 65% en peso, incluso más preferentemente dentro del intervalo de un 45 a un 60% en peso, lo más preferentemente dentro del intervalo de un 45 a un 55% en peso.

Según una realización normal, también la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo en una atmósfera al menos esencialmente inerte, especialmente seleccionada entre nitrógeno y gases nobles, especialmente nitrógeno. Especialmente, dicho procedimiento evita reacciones secundarias no deseadas, especialmente debidas a oxidación o hidrólisis.

Normalmente, también la segunda etapa (paso) (b) se puede llevar a cabo como una polimerización en emulsión, en particular como una polimerización en emulsión por radicales, preferentemente con tamaños de diámetro de la fase dispersa de 50 nm a 1 micrómetro. Esto garantiza la producción de sistemas de revestimiento con protección contra la corrosión de alto rendimiento y excelentes propiedades de formación de película y adhesión superior.

Un aspecto crucial de la presente invención es la incorporación y/o interpolimerización de grupos de éster de fosfato o fosfato activo a través del monómero (iii), es decir, el monómero metacrílico que contiene grupos fosfato (PAM), que está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol. El grupo metacrílico reactivo de este monómero permite la incorporación y/o interpolimerización de dicho monómero (iii) en favor del método de la invención. El grupo funcional activo de fosfato o éster de fosfato, que permanece en el copolímero resultante, permite una fosfatación eficaz de las superficies metálicas tratadas en favor de la aplicación del sistema de revestimiento de la invención.

Según otra realización particular adicional de la presente invención, el monómero (iii), es decir, el monómero metacrílico que contiene grupos fosfato (PAM), que está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol, puede corresponder a la siguiente fórmula general (IV):



en la que en la fórmula (IV)

• R^1 y R^2 , independientemente entre sí, representan hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo- $\text{C}_{1-\text{C}_{10}}$ (preferentemente en el que ambos R^1 y R^2 representan hidrógeno al mismo tiempo),

• "n" es un número entero positivo, preferentemente dentro del intervalo de 2 a 200, especialmente dentro del intervalo de 2 a 100, preferentemente dentro del intervalo de 2 a 50, más preferentemente dentro del intervalo de 2 a 25.

Según una realización preferida de la presente invención, el monómero (iii), es decir, el monómero metacrílico que contiene grupos fosfato (PAM), que está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol, puede ser una mezcla de ésteres de monoalquilfosfato de monometacrilato de polipropilenglicol y

ésteres de dialquifosfato de monometacrilato de propilenglicol, especialmente una mezcla de ésteres de mono(alquil-C₁-C₁₀)fosfato de monometacrilato de polipropilenglicol y ésteres de di(alquil-C₁-C₁₀)fosfato de monometacrilato de polipropilenglicol, especialmente según la fórmula (IV) anterior.

- 5 Según otra realización preferida de la presente invención, el monómero (iii), es decir, el monómero metacrílico que contiene un grupo fosfato (PAM), puede ser un fosfato de monometacrilato de polipropilenglicol, especialmente un fosfato según la fórmula (IV) anterior en la que ambos R¹ y R² representan hidrógeno al mismo tiempo.

Según otra realización preferida adicional de la presente invención, el monómero (iii), el monómero metacrílico que contiene grupos fosfato (PAM), que está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol, puede ser específicamente Sipomer® PAM-200 de Rhodia Solvay Group.

- 10 En particular, el monómero (iii), es decir, el monómero metacrílico que contiene grupos fosfato (PAM), que está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol, se puede caracterizar por un peso molecular, especialmente un peso molecular promedio Mw, dentro del intervalo de 250 a 3.000 g/mol, especialmente dentro del intervalo de 300 a 600 g/mol, preferentemente de aproximadamente 500 g/mol.

- 15 Además, según otra realización particular más de la presente invención, el monómero (iii), es decir, el monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM), que está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol, se puede caracterizar por una viscosidad a 23 °C de ≤ 4.700 cP y/o por una viscosidad a 25 °C de ≤ 5.500 cP y/o por una temperatura de transición vítrea Tg de 0 °C y/o por un índice de acidez total dentro del intervalo de 50 a 200 mg de KOH/g.

- 20 Cuando se selecciona el monómero (iii) de la forma indicada anteriormente, se obtiene un sistema de revestimiento de la invención con propiedades mejoradas de protección contra la corrosión de alto rendimiento.

- 25 Como se ha indicado anteriormente, en favor del método de la invención, se puede usar un monómero adicional opcional (iv) de la definición anterior (por ejemplo, seleccionado entre (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA) y (met)acrilatos de estearilo (SMA), etc., véase la definición anterior). Especialmente, dicha realización se puede contemplar cuando las propiedades de aplicación del sistema de revestimiento resultante deban ser modificadas o adaptadas. Como se ha comentado anteriormente, la presencia e interpolimerización de (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA), especialmente acrilato de perfluorooctilo (POA), aumenta las propiedades hidrófobas (y también oleófobas) del copolímero resultante y, de este modo, aumentan las propiedades de barrera hidrófobas (y también oleófobas) de todo el sistema de revestimiento de la invención, mientras que la presencia e interpolimerización de (met)acrilatos de estearilo (SMA), en particular acrilato de estearilo (SA), conduce a dominios cristalinos, especialmente nanocristalinos en las redes copoliméricas resultantes (en las que estos dominios cristalinos, especialmente nanocristalinos dentro del matriz copolimérica dan como resultado la formación de copolímeros semicristalinos que tienen una estructura de núcleo/cubierta, en la que la presencia de estos dominios cristalinos reduce significativamente la penetración y adsorción de agua y oxígeno a través del revestimiento resultante).

- 35 Cuando el monómero adicional opcional (iv) está seleccionado entre (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA), es preferible usar un acrilato de perfluoroalquilo, preferentemente un acrilato de perfluorooctilo (POA). Esto se traduce en resultados óptimos en el sistema de revestimiento final.

- 40 Cuando el monómero adicional opcional (iv) está seleccionado entre (met)acrilatos de estearilo (SMA), es preferible usar un acrilato de estearilo (SA). También esta realización se traduce en resultados óptimos en el sistema de revestimiento final.

Según una realización particular, el método de la presente invención tiene como resultado la producción de un sistema de revestimiento, en particular en forma de una composición basada en agua (de base acuosa), preferentemente una dispersión (emulsión), que comprende al menos uno de los siguientes copolímeros:

- 45 • copolímeros (i)/(ii)/(iii)/(iv) y/o copolímeros que comprenden restos (i), (ii), (iii) y (iv), preferentemente con una relación en peso de (i)/(ii)/(iii)/(iv) de (30-45)/(25-35)/(1-5)/(25-35), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas en sea de 100 ;

• copolímeros (i)/(ii)/(iii)/(iv) y/o copolímeros que comprenden restos (i), (ii), (iii) y (iv), preferentemente con una relación en peso de (i)/(ii)/(iii)/(iv) de (25-35)/(25-35)/(1-5)/(30-50), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas sea de 100 .

- 50 Según otra realización particular, el método de la presente invención tiene como resultado la producción de un sistema de revestimiento, en particular en forma de una composición basada en agua (de base acuosa), preferentemente una dispersión (emulsión), que comprende al menos uno de los siguientes copolímeros:

• copolímeros MMA/BA/PAM, preferentemente con una relación en peso MMA/BA/PAM de (40-60)/(40-60)/(1-5), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas sea de 100;

- copolímeros MMA/BA/PAM/PFA, especialmente copolímeros MMA/BA/PAM/POA, preferentemente con una relación en peso MMA/BA/PAM/PFA de (30-45)/(25-35)/(1-5)/(25-35), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas sea de 100;

- 5 • copolímeros MMA/BA/PAM/SMA, especialmente copolímeros MMA/BA/PAM/SA, preferentemente con una relación en peso MMA/BA/PAM/SMA de (25-35)/(25-35)/(1-5)/(30-50), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas sea de 100.

Según una realización particular del método de la invención, la segunda etapa (paso) (b) puede ir seguida de una etapa de pos-polimerización. Especialmente, la polimerización posterior se puede llevar a cabo para eliminar los monómeros residuales. En particular, la polimerización posterior se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas. Especialmente, la pos-polimerización se puede llevar a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 40 °C a 200 °C, especialmente dentro del intervalo de 50 °C a 150 °C, preferentemente dentro del intervalo de 55 °C a 130 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 60 °C a 100 °C. Especialmente, la pos-polimerización se puede llevar a cabo a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa), a presión reducida o a presión elevada, preferentemente a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa). En particular, la pos-polimerización se puede llevar a cabo durante una duración dentro del intervalo de 0,01 a 24 horas, especialmente dentro del intervalo de 0,1 a 12 horas, preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 6 horas, más preferentemente dentro del intervalo de 0,75 a 4 horas.

Como se ha comentado anteriormente, según una realización particular del método de la invención, el método de la presente invención se lleva a cabo en ausencia de disolventes orgánicos y/o en ausencia de compuestos orgánicos volátiles (COV). Esto se traducen en una elevada compatibilidad ambiental. Asimismo, esto corresponde a estrictas normas y medidas de seguridad y salud, especialmente en lo que respecta a las normas de seguridad en el trabajo y seguridad industrial.

Según una realización particular del método de la invención, el método se puede llevar a cabo sin uso alguno de un monómero opcional (iv). Según esta realización específica, la presente invención puede estar destinada a un método como el descrito con anterioridad.

25 en el que el método comprende producir, mediante polimerización en emulsión en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, un copolímero que comprende restos de (i), (ii) y (iii), cada uno como se ha definido con anterioridad,

en el que:

30 (a) en una primera etapa (paso), se lleva a cabo una prepolimerización en emulsión de una parte de los monómeros (i) y (ii) en ausencia del monómero (iii), para generar un producto de prepolimerización en emulsión para ser utilizado como semilla en la segunda etapa subsiguiente (paso) (b); y a continuación

35 (b) en una segunda etapa (paso), el producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a) y el resto de los monómeros (i) y (ii) se polimerizan comúnmente junto con y en presencia del monómero (iii), para producir una composición, preferentemente una dispersión (emulsión), que contiene un copolímero que comprende restos de (i), (ii) y (iii).

Según la realización particular del método de la invención en la que el método se puede llevar a cabo sin uso alguno de un monómero opcional (iv), entonces - según la presente realización específica - la presente invención puede entonces estar destinada, según una realización más preferida, a un método para producir un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplica a superficies metálicas, en particular en forma de una composición basada en agua (de base acuosa), preferentemente una dispersión (emulsión), especialmente según la descripción del método de la invención proporcionada anteriormente en la presente memoria,

45 en el que el método comprende producir, mediante polimerización en emulsión en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, un copolímero que comprende restos de (i) metacrilato de metilo (MMA), (ii) acrilato de butilo (BA) y (iii) un monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM),

en el que:

(a) en una primera etapa (paso), se lleva a cabo una prepolimerización en emulsión de una parte de los monómeros (i) y (ii) en ausencia del monómero (iii), para generar un producto de prepolimerización en emulsión para ser utilizado como semilla en la segunda etapa subsiguiente (paso) (b); y a continuación

50 (b) en una segunda etapa (paso), el producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a) y el resto de los monómeros (i) y (ii) se polimerizan comúnmente junto con y en presencia del monómero (iii), para producir una composición, preferentemente una dispersión (emulsión), que contiene un copolímero que comprende restos de (i) metacrilato de metilo (MMA), (ii) acrilato de butilo (BA) y (iii) un monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM) ,

en el que (iii) el monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM) está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilato de polialquilenglicol, especialmente como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

5 Según otra realización particular del método de la invención, el método se puede llevar a cabo utilizando un monómero opcional (iv) seleccionado entre los (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA), preferentemente acrilato de perfluorooctilo (POA). Según la presente realización específica, la presente invención puede entonces estar destinada a un método como se ha descrito con anterioridad,

10 en el que el método comprende producir, mediante polimerización en emulsión en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, un copolímero que comprende restos de (i), (ii) y (iii) como se ha definido anteriormente en la presente memoria y (iv) un (met)acrilato de perfluoroalquilo (PFA), preferentemente un acrilato de perfluorooctilo (POA),

en el que:

15 (a) en una primera etapa (paso), se lleva a cabo una prepolimerización en emulsión de una parte de los monómeros (i) y (ii) y la totalidad del monómero (iv) en ausencia de monómero (iii), para generar una emulsión producto de prepolimerización para ser utilizado como semilla en la segunda etapa (paso) (b) subsiguiente; y a continuación

20 (b) en una segunda etapa (paso), el producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a) y el resto de los monómeros (i) y (ii) se polimerizan comúnmente junto con y en presencia de monómero (iii), para producir una composición, preferentemente una dispersión (emulsión), que contiene un copolímero que comprende restos de (i), (ii) y (iii) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y (iv) (met)acrilato de perfluoroalquilo (PFA), preferentemente acrilato de perfluorooctilo (POA).

25 Según esta realización particular del método de la invención, en la que el método se puede llevar a cabo utilizando un monómero opcional (iv) seleccionado entre (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA), preferentemente acrilato de perfluorooctilo (POA), entonces - según una variante más preferida de la presente realización específica: la presente invención puede estar destinada preferentemente a un método para producir un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplica a superficies metálicas, en particular en forma de una composición basada en agua (de base acuosa), preferentemente una dispersión (emulsión), especialmente según la descripción del método de la invención proporcionada con anterioridad,

30 en el que el método comprende producir, mediante polimerización en emulsión en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, un copolímero que comprende restos de (i) metacrilato de metilo (MMA), (ii) acrilato de butilo (BA), (iii) un monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM) y (iv) un (met)acrilato de perfluoroalquilo (PFA), preferentemente un acrilato de perfluorooctilo (POA),

en el que:

35 (a) en una primera etapa (paso), se lleva a cabo una prepolimerización en emulsión de una parte de los monómeros (i) y (ii) y la totalidad del monómero (iv) en ausencia de monómero (iii), para generar un producto de prepolimerización en emulsión para ser utilizado como semilla en la segunda etapa (paso) (b) subsiguiente; y a continuación

40 (b) en una segunda etapa (paso), el producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a) y el resto de los monómeros (i) y (ii) se polimerizan comúnmente junto con y en presencia de monómero (iii), para producir una composición, preferentemente una dispersión (emulsión), que contiene un copolímero que comprende restos de (i) metacrilato de metilo (MMA), (ii) acrilato de butilo (BA), (iii) un monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM) y (iv) (met) acrilato de perfluoroalquilo (PFA), preferentemente acrilato de perfluorooctilo (POA),

en el que (iii) el monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM) está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol, especialmente como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

45 Según todavía otra realización particular del método de la invención, el método se puede llevar a cabo utilizando un monómero opcional (iv) seleccionado entre estearil-(met)acrilatos (SMA), preferentemente un acrilato de estearilo (SA). Según esta realización específica, la presente invención va destinada entonces a un método como se ha descrito anteriormente,

50 en el que el método comprende producir, mediante polimerización en emulsión en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, un copolímero que comprende restos de (i), (ii) y (iii) como se ha definido anteriormente en la presente memoria y (iv) un (met)acrilato de estearilo (SMA), preferentemente un acrilato de estearilo,

en el que:

(a) en una primera etapa (paso), se lleva a cabo una prepolimerización en emulsión de todo el monómero (iv) en ausencia de los monómeros (i), (ii) y (iii), para generar un producto de prepolimerización en emulsión para ser utilizado como semilla en la segunda etapa subsiguiente (paso) (b); y a continuación

- 5 (b) en una segunda etapa (paso), el producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a) y los monómeros (i) y (ii) se polimerizan comúnmente junto con y en presencia de monómero (iii), para producir una composición, preferentemente una dispersión (emulsión), que contiene un copolímero que comprende restos de (i), (ii) y (iii) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y (iv) un (met)acrilato de estearilo (SMA).

- 10 Según esta realización particular del método de la invención en la que éste se puede llevar a cabo usando un monómero opcional (iv) seleccionado entre estearil-(met)acrilatos (SMA), preferentemente un acrilato de estearilo, entonces - según una variante más preferida de esta realización específica: la presente invención puede entonces estar destinada preferentemente a un método para producir un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplica a superficies metálicas, en particular en forma de una composición basada en agua (de base acuosa), preferentemente una dispersión (emulsión), especialmente según la descripción del método de la invención proporcionada anteriormente,

15 en el que el método comprende producir, mediante polimerización en emulsión en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, un copolímero que comprende restos de (i) metacrilato de metilo (MMA), (ii) acrilato de butilo (BA), (iii) un monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM) y (iv) un (met)acrilato de estearilo (SMA), preferentemente un acrilato de estearilo,

- 20 en el que:

(a) en una primera etapa (paso), se lleva a cabo una prepolimerización en emulsión de todo el monómero (iv) en ausencia de los monómeros (i), (ii) y (iii), para generar un producto de prepolimerización en emulsión para ser utilizado como semilla en la segunda etapa subsiguiente (paso) (b); y a continuación

- 25 (b) en una segunda etapa (paso), el producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a) y los monómeros (i) y (ii) se polimerizan comúnmente junto con y en presencia del monómero (iii), para producir una composición, preferentemente una dispersión (emulsión), que contiene un copolímero que comprende restos de (i) metacrilato de metilo (MMA), (ii) acrilato de butilo (BA), (iii) un monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM) y (iv)) un (met)acrilato de estearilo (SMA),

- 30 en el que (iii) el monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM) está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol, especialmente como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

- 35 El sistema de revestimiento producido por el método de la invención puede proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a cualquier tipo de superficies metálicas, especialmente superficies metálicas de hierro o aleaciones que contienen hierro, tales como en particular acero, superficies metálicas de aluminio y aleaciones que contienen aluminio y superficies metálicas de magnesio y aleaciones que contienen magnesio.

- 40 En general, la presente invención proporciona un método eficiente y económico para producir, en condiciones compatibles con el medio ambiente y con elevados rendimientos, un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión de alto rendimiento cuando se aplica a superficies metálicas, al tiempo que posee excelentes propiedades de adhesión con respecto a las superficies metálicas objeto de tratamiento. La multitud de particularidades y ventajas respectivas vinculadas al método de la invención y al sistema de revestimiento resultante, así como a sus usos y aplicaciones, se han comentado con detalle anteriormente, por lo que se puede hacer referencia a las explicaciones anteriores a este respecto.

- 45 Según un segundo aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además a un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplica a superficies metálicas, en particular en forma de una composición basada en agua (de base acuosa), preferentemente en forma de dispersión (es decir, una emulsión o látex, respectivamente), en el que el sistema de revestimiento se puede obtener mediante un método como se ha definido con anterioridad.

- 50 En otras palabras, según el presente aspecto de la presente invención, la presente invención va destinada a un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplica a superficies metálicas, en particular en forma de una composición basada en agua (de base acuosa), preferentemente en la forma de una dispersión (emulsión),

en el que el sistema de revestimiento contiene un copolímero que comprende restos de (i), (ii), (iii) y opcionalmente (iv) como se ha definido con anterioridad.

- 55 Según una realización preferida, según este aspecto de la presente invención, la presente invención va destinada a un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplica a

superficies metálicas, en particular en forma de una composición basada en agua (de base acuosa), preferentemente en forma de una dispersión (es decir, una emulsión o látex, respectivamente),

en el que el sistema de revestimiento contiene un copolímero que comprende restos de (i) metacrilato de metilo (MMA), (ii) acrilato de butilo (BA), (iii) un monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM) y (iv) un monómero adicional opcional seleccionado entre (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA) y (met)acrilatos de estearilo (SMA),

en el que (iii) el monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM) está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol, especialmente como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

En la presente invención, el sistema de revestimiento de la invención también se puede denominar "aglutinante o sistema de unión", "aglutinante de aplicación de revestimiento anticorrosión", "aglutinante de aplicación de revestimiento" y similares.

En particular, el sistema de revestimiento de la presente invención se caracteriza normalmente por cualquiera de las características definidas anteriormente con respecto al método de la invención. De este modo, para evitar repeticiones innecesarias, se puede hacer referencia a los mismos.

Según una realización particular, el sistema de revestimiento de la presente invención puede comprender adicionalmente al menos un tensioactivo (especialmente como se ha definido con anterioridad para las etapas/pasos (a) y (b) del método). Esto conduce a una mejora en cuanto a estabilidad y aptitud de procesamiento del sistema de revestimiento de la invención.

Además, también puede resultar ventajoso que el sistema de revestimiento de la presente invención pueda comprender adicionalmente al menos un tampón. Esto también se traduce en una mejora en cuanto a la estabilidad y aptitud de procesamiento del sistema de revestimiento de la invención.

Además, según una realización particular, también puede resultar ventajoso que el sistema de revestimiento de la presente invención tenga un valor de pH neutro o ligeramente alcalino. Esto también mejora la estabilidad y aptitud de procesamiento del sistema de revestimiento de la invención; especialmente, se evita así una hidrólisis no deseada de los grupos fosfato o éster de fosfato o los enlaces acrilato del copolímero.

Según otra realización particular, el sistema de revestimiento de la presente invención puede tener un contenido de sólidos, basado en el peso total del sistema de revestimiento, de al menos un 25% en peso, especialmente de al menos un 30% en peso, preferentemente al menos un 35% en peso, más preferentemente al menos un 40% en peso, aún más preferentemente al menos un 45% en peso, lo más preferentemente al menos un 50% en peso. Esto conduce a un rendimiento particularmente elevado con respecto a las aplicaciones anticorrosivas y especialmente también con respecto a las propiedades de formación de película mejoradas durante la aplicación.

En particular, resulta ventajoso por estos motivos que el sistema de revestimiento de la presente invención pueda tener un contenido de sólidos, basado en el peso total de sistema de revestimiento, dentro del intervalo de un 25 a un 80% en peso, especialmente dentro del intervalo de un 30 a un 75% en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 35 a un 70% en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 40 a un 65% en peso, incluso más preferentemente dentro del intervalo de un 45 a un 60% en peso, lo más preferentemente dentro del intervalo de un 45 a un 55% en peso.

Según una realización particular de la presente invención, se obtienen resultados particularmente buenos cuando el sistema de revestimiento de la presente invención comprende el copolímero con tamaño absoluto de partícula, especialmente diámetro absoluto de partícula, dentro del intervalo de 50 nm a 5 micrómetros, especialmente dentro del intervalo de 50 nm a 1 micrómetro, preferentemente dentro del intervalo de 50 nm a 750 nm, más preferentemente dentro del intervalo de 60 nm a 500 nm, aún más preferentemente dentro del intervalo de 60 nm a 250 nm. Esto se traduce en buenas propiedades de formación de película y a una protección contra la corrosión de alto rendimiento.

Normalmente, según otra realización particular adicional de la presente invención, el sistema de revestimiento de la presente invención puede comprender en particular al menos uno de los siguientes copolímeros (en los que los restos (i), (ii), (iii) y (iv) corresponden cada uno a la definición proporcionada anteriormente):

- copolímeros (i)/(ii)/(iii) y/o copolímeros que comprenden restos (i), (ii) y (iii), preferentemente con una relación en peso (i)/(ii)/(iii) de (40-60)/(40-60)/(1-5), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas en peso sea de 100;

- copolímeros (i)/(ii)/(iii)/(iv) y/o copolímeros que comprenden restos (i), (ii), (iii) y (iv), preferentemente con una relación en peso (i)/(ii)/(iii)/(iv) de (30-45)/(25-35)/(1-5)/(25-35), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas en peso sea de 100;

• copolímeros (i)/(ii)/(iii)/(iv) y/o copolímeros que comprenden restos (i), (ii), (iii) y (iv), preferentemente con una relación en peso (i)/(ii)/(iii)/(iv) de (25-35)/(25-35)/(1-5)/(30-50), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas en peso sea de 100.

5 Normalmente, según otra realización particular más de la presente invención, el sistema de revestimiento de la presente invención puede comprender en particular al menos uno de los siguientes copolímeros:

• copolímeros MMA/BA/PAM, preferentemente con una relación en peso MMA/BA/PAM de (40-60)/(40-60)/(1-5), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas en peso sea de 100;

10 • copolímeros MMA/BA/PAM/PFA, especialmente copolímeros MMA/BA/PAM/POA, preferentemente con una relación en peso MMA/BA/PAM/PFA de (30-45)/(25-35)/(1-5)/(25-35), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas en peso sea de 100;

• copolímeros MMA/BA/PAM/SMA, especialmente copolímeros MMA/BA/PAM/SA, preferentemente con una relación en peso MMA/BA/PAM/SMA de (25-35)/(25-35)/(1-5)/(30-50), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas en peso sea de 100.

15 Estos copolímeros específicos conducen a una protección contra la corrosión altamente eficiente, por un lado, y a una adhesión altamente eficiente a superficies metálicas, por otro lado, mientras que al mismo tiempo tienen excelentes propiedades de formación de película.

Como se ha descrito anteriormente, el sistema de revestimiento de la presente invención tiene como resultado una multitud de ventajas y propiedades superiores, como se ha descrito con anterioridad.

20 Para obtener más detalles y realizaciones con respecto al sistema de revestimiento de la invención, se puede hacer referencia a las explicaciones y descripciones anteriores del método de la invención según el primer aspecto de la presente invención, que se aplican de la misma manera con respecto al sistema de revestimiento de la invención.

25 El sistema de revestimiento de la invención producido por medio del método de la invención descrito anteriormente puede proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a cualquier tipo de superficies metálicas, especialmente superficies metálicas de hierro o aleaciones que contienen hierro, tal como en particular acero, superficies metálicas de aluminio y aleaciones que contienen aluminio y superficies metálicas de magnesio y aleaciones que contienen magnesio.

30 En general, según el segundo aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un sistema de revestimiento eficiente y rentable, así como compatible con el medio ambiente, que es capaz de proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión de alto rendimiento cuando se aplica a superficies metálicas, al tiempo que posee excelentes propiedades de adhesión con respecto a las superficies metálicas objeto de tratamiento.

Además, según un tercer aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a los diversos usos o aplicaciones del sistema de revestimiento de la presente invención como se ha descrito con anterioridad.

35 De este modo, según un primer aspecto de uso, la presente invención va destinada al uso de un sistema de revestimiento de la invención, como se ha definido anteriormente, para proporcionar protección contra la corrosión a superficies metálicas, es decir, superficies metálicas de cualquier tipo, tales como superficies metálicas de hierro o aleaciones que contienen hierro, tal como en particular acero, superficies metálicas de aluminio y aleaciones que contienen aluminio y superficies metálicas de magnesio y aleaciones que contienen magnesio, especialmente hierro o superficies metálicas que contienen hierro, preferentemente superficies de acero. En este sentido, según una realización particular de dicho uso, el sistema de revestimiento se puede aplicar a las superficies metálicas que se van a dotar de protección contra la corrosión, seguido de una etapa de secado, en particular de manera que resulte una película polimérica que se adhiere a las superficies metálicas objeto de protección, especialmente con un espesor de película (referido a la película seca) dentro del intervalo de 5 a 500 micrómetros, preferentemente de 10 a 250 micrómetros, especialmente de 20 a 150 micrómetros, en particular de 25 a 100 micrómetros. Especialmente, la etapa de secado se puede llevar a cabo en condiciones controladas, en particular a temperatura y/o humedad controladas; de ese modo, se puede controlar el comportamiento de formación de película y la reacción de fosfatización en las superficies metálicas tratadas. Según una realización particular, la etapa de secado se puede llevar a cabo a temperaturas dentro del intervalo de 20 a 80 °C y/o a una humedad relativa dentro del intervalo de un 30% a un 80%. Por ejemplo, la etapa de secado se puede llevar a cabo a temperaturas dentro del intervalo de 20 a 30 °C, preferentemente a aproximadamente 23 °C, y/o a una humedad relativa dentro del intervalo de un 50% a un 70% o dentro del intervalo de un 60% a un 80%, de forma preferida aproximadamente un 60%, en particular para aumentar la fosfatización de las superficies metálicas tratadas; mediante la aplicación de temperaturas relativamente bajas y/o niveles elevados de humedad relativa, se puede favorecer en particular la fosfatización en las superficies metálicas tratadas. Por ejemplo, la etapa de secado también se puede llevar a cabo a temperaturas dentro del intervalo de 50 a 70 °C, preferentemente a aproximadamente 60 °C, en particular para mejorar la formación de película y/o la homogeneidad o coherencia de película; mediante la aplicación de temperaturas más altas, se puede favorecer en particular la formación de película y/o la homogeneidad o coherencia de película sobre las superficies metálicas tratadas (por ejemplo, para obtener películas más homogéneas y/o más coherentes).

Además, según otro aspecto de uso, la presente invención también va destinada al uso de un sistema de revestimiento de la invención, como se ha definido anteriormente, en pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes y acabados para proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas.

- 5 Para más detalles y realizaciones con respecto a los usos y aplicaciones de la invención, por tanto, se puede hacer referencia a las explicaciones y descripción anteriores de los otros aspectos de la invención, que se aplican de la misma manera con respecto al presente aspecto de la invención.

- 10 Además, según otro aspecto más de la presente invención (es decir, cuarto aspecto), la presente invención también se refiere a pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes y acabados con propiedades protectoras contra la corrosión, que comprenden un sistema de revestimiento de la invención, como se ha definido con anterioridad. Para más detalles y realizaciones con respecto al presente aspecto de la invención, se puede hacer referencia a las explicaciones anteriores y la descripción de los otros aspectos de la invención, que se aplican de la misma manera con respecto al presente aspecto de la invención.

- 15 Además, según otro aspecto más de la presente invención (es decir, quinto aspecto), la presente invención se refiere a un método para proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas, en el que el método comprende una etapa de aplicación de un sistema de revestimiento de la invención, como se ha definido anteriormente, a las superficies metálicas que se van a dotar de protección contra la corrosión.

- 20 En este sentido, según una realización particular de dicho método, la etapa de aplicación del sistema de revestimiento a las superficies metálicas puede ir seguida normalmente de una etapa de secado, en particular tal que resulte una película polimérica que se adhiera a las superficies metálicas objeto de protección, especialmente con un espesor de película (referido a la película seca) dentro del intervalo de 5 a 500 micrómetros, preferentemente de 10 a 250 micrómetros, especialmente de 20 a 150 micrómetros, en particular de 25 a 100 micrómetros.

- 25 Especialmente, la etapa de secado se puede llevar a cabo en condiciones controladas, en particular a temperatura y/o humedad controladas; de ese modo, se puede controlar el comportamiento de formación de película y la reacción de fosfatación en las superficies metálicas tratadas. Según una realización particular, la etapa de secado se puede llevar a cabo a temperaturas dentro del intervalo de 20 a 80 °C y/o a una humedad relativa dentro del intervalo de un 30% a un 80%. Por ejemplo, la etapa de secado se puede llevar a cabo a temperaturas dentro del intervalo de 20 a 30 °C, preferentemente a aproximadamente 23 °C, y/o a una humedad relativa dentro del intervalo de un 50% a un 70% o dentro del intervalo de un 60% a un 80%, de forma preferida aproximadamente un 60%, en particular para aumentar la fosfatación de las superficies metálicas tratadas; mediante la aplicación de temperaturas relativamente bajas y/o niveles elevados de humedad relativa, se puede favorecer en particular la fosfatación en las superficies metálicas tratadas. Por ejemplo, la etapa de secado también se puede llevar a cabo a temperaturas dentro del intervalo de 50 a 70 °C, preferentemente a aproximadamente 60 °C, en particular para mejorar la formación de película y/o la homogeneidad o coherencia de película; mediante la aplicación de temperaturas más altas, se puede favorecer en particular la formación de película y/o la homogeneidad o coherencia de película sobre las superficies metálicas tratadas (por ejemplo, para obtener películas más homogéneas y/o más coherentes).

Para más detalles y realizaciones con respecto a este aspecto de la invención, se puede hacer referencia a las explicaciones anteriores y la descripción de los otros aspectos de la invención, que se aplican de la misma manera con respecto al presente aspecto de la invención.

- 40 Finalmente, según otro aspecto más de la presente invención (es decir, sexto aspecto), también se proporciona una superficie metálica de un artículo, provisto de propiedades protectoras contra la corrosión, en el que la superficie metálica ha sido tratada con un sistema de revestimiento de la invención, como se ha definido anteriormente (preferentemente por medio del quinto aspecto de la invención como se ha descrito con anterioridad). Para más detalles y realizaciones con respecto al presente aspecto de la invención, se puede hacer referencia a las explicaciones anteriores y la descripción de los otros aspectos de la invención, que se aplican de la misma manera con respecto al presente aspecto de la invención.

- 50 De este modo, en general, la presente invención proporciona un método eficaz para producir sistemas de revestimiento que proporcionan propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplican a superficies metálicas y también proporciona sistemas de revestimiento de alto rendimiento que proporcionan propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas tratadas con los mismos. Como se ha comentado anteriormente, la presente invención, en concreto, tanto el proceso de la invención como el sistema de revestimiento resultante del mismo y los usos y aplicaciones del mismo, están vinculados a una multitud de particularidades y ventajas, que distinguen claramente la presente invención de las técnicas desventajosas del estado de la técnica.

- 55 Otras realizaciones, modificaciones y variaciones de la presente invención pueden ser fácilmente reconocidas e implementadas por el experto en la materia con la lectura de la descripción, sin abandonar por ello el alcance de la presente invención.

La presente invención se ilustra, a continuación, con referencia a los Ejemplos, que, sin embargo, no restringen ni limitan la presente invención en modo alguno.

Ejemplos

Parte A: Síntesis de sistemas de revestimiento de la invención

1. Sistemas de revestimiento de la invención basados en poli(MMA/BA/surfómero fosfatado)

5 El proceso consta en las siguientes etapas con los diferentes componentes para el aglutinante de aplicación de revestimiento anticorrosión. Ejemplo: MMA/BA : 50/50

Síntesis de dispersión polimérica de base acuosa (síntesis de látex)

Mezclar la fase acuosa por un lado y la fase orgánica por el otro mediante agitación magnética.

10 La fase orgánica contiene los monómeros (metacrilato de metilo = MMA/BA = acrilato de butilo). La fase acuosa se prepara mezclando el emulsionante (Dowfax® 2A1 de Dow Chemicals, es decir, un tensioactivo aniónico basado en un disulfonato de alquildifenilóxido), el tampón (NaHCO₃) y agua por medio de agitación magnética.

Introducir la fase acuosa en el reactor y calentar hasta la temperatura de reacción (70 °C) antes de introducir el iniciador (KPS = persulfato potásico) de una vez y proceder a la alimentación de la fase orgánica.

Los monómeros (MMA/BA) se alimentan durante 3 horas y el contenido final de sólidos es de un 13% en peso. De esta manera se produce la semilla inicial.

15 Usando la semilla inicial para producir una polimerización en emulsión semidiscontinua seminal en la que el resto de los monómeros se añaden en una preemulsión junto con agua, el tensioactivo y una adición de iniciador (KPS).

Se utiliza un tensioactivo aniónico convencional (DOWFAX® 2A1)

Se utiliza un surfómero fosfatado (Sipomer® PAM-200 de Rhodia Solvay Group). El pH de la preemulsión se neutraliza mediante la adición de una disolución de amoníaco.

20 Se alimentan los monómeros preemulsionados (MMA/BA) y el contenido final de sólidos del látex es de un 50%.

Se lleva a cabo una pos-polimerización para eliminar el monómero residual. La temperatura se mantiene a 70°C durante 1 hora.

Ejemplo de Síntesis de Poli(MMA/BA/surfómero fosfatado)

25 En el presente ejemplo, se describe la síntesis de un aglutinante de base acuosa para aplicaciones de revestimiento anticorrosión. La formulación de la Tabla 1 se usa para producir 500 g de semilla, a un 13% de contenido de sólidos. En la Tabla 2 se presenta la formulación utilizada para producir 500 g de látex, a un 50% de sólidos.

Tabla 1: Formulaciones utilizadas en la síntesis de la semilla

SEMILLA	carga inicial (g)	alimentación (g)
MMA	-	31,3
BA	-	31,3
Agua	436,7	-
DOWFAX® 2A1	0,63	-
KPS	0,313	-
NaHCO ₃	1,035	-
MMA: metacrilato de metilo		
BA : acrilato de butilo		
KPS : persulfato potásico		
DOWFAX® 2A1: disulfonato de dodecildifenilóxido (45% en peso de materia activa, Dow Chemicals)		

Tabla 2: Formulaciones utilizadas en la síntesis de aglutinante de base acuosa para aplicaciones anticorrosión

LÁTEX	Carga inicial Semilla (g)	Alimentación					
		MMA (g)	BA (g)	KPS (g)	Dowfax® 2A1 (g)	Sipomer® PAM-200 (g)	Agua (g)
A	107	119	119	0,313	5	/	149,77
B	107	119	119	0,313	/	5	149,77

MMA: metacrilato de metilo

BA : acrilato de butilo

KPS : persulfato potásico

DOWFAX® 2A1: disulfonato de dodecildifenilóxido (45% en peso de materia activa, Dow Chemicals)

Sipomer® PAM-200: ésteres fosfatados de monometacrilato de polipropilenglicol (Grupo Rhodia Solvay)

Como se ha comentado en la descripción detallada, el proceso consiste en dos etapas principales. En la primera, se prepara una semilla, y en el segundo, la semilla se polimeriza aún de forma adicional mediante polimerización en emulsión semidiscontinua.

5 Preparación de la Semilla

La fase acuosa se obtiene disolviendo el emulsionante (DOWFAX® 2A1) y el tampón de carbonato (NaHCO_3) en agua. A continuación, se transfiere al reactor y se aumenta la temperatura a 70 °C al tiempo que se borbotea nitrógeno y se agita a 130 rpm. Después de alcanzar la temperatura deseada, se añade una adición de iniciador (0,313 g de KPS en 5 g de agua) al reactor y los monómeros se alimentan en forma de preemulsión durante 3 horas. De esta forma se obtiene una semilla con un contenido de sólidos de un 13%. Después de la alimentación, la reacción se mantiene a 70 °C durante 1 hora.

Polimerización en emulsión semidiscontinua seminal

Se introduce una cierta cantidad de semilla (107 g) en el reactor y se aumenta la temperatura a 70 °C mientras se borbotea nitrógeno a 130 rpm de agitación. Se añade una adición de iniciador (0,313 g de KPS en 5 g de agua) y el resto de los monómeros se alimentan en preemulsión durante 3 horas. Esta estrategia se utiliza para aumentar el contenido de sólidos hasta un 50% en peso.

Para el látex A, no se realiza corrección del pH.

Para el látex B, antes de iniciar la alimentación, la preemulsión se corrige a pH neutro para evitar la hidrólisis del enlace de éster fosfato o acrilato.

Después de la alimentación, la reacción se mantiene a 70 °C durante 1 hora.

2. Sistemas de revestimiento de la invención basados en poli(POA/MMA/BA/surfómero fosfatado)

El proceso consiste en las siguientes etapas con los diferentes componentes para el aglutinante de aplicación de revestimiento anticorrosión, que contienen monómero perfluorado (es decir, acrilato de perfluorooctilo = POA). Ejemplo: POA/MMA/BA: 30/40/30)

25 Síntesis de dispersión polimérica de base acuosa (síntesis de látex)

Mezclar la fase acuosa por un lado y la fase orgánica por el otro mediante agitación magnética.

La fase orgánica contiene los monómeros (POA, MMA, BA). La cantidad de POA corresponde a la cantidad total de la formulación, mientras que la cantidad de MMA y BA es un 7,88% en peso del total de la formulación. Esta mezcla se agita durante 15 minutos a 800 rpm de forma magnética. La fase acuosa se prepara mezclando el emulsionante (Dowfax® 2A1) y agua por medio de agitación magnética.

Mezclar tanto la fase acuosa como la fase orgánica inicialmente mediante agitación magnética durante 15 minutos a 800 rpm. A continuación, la emulsión gruesa se somete a tratamiento de ultrasonidos (operando con un control de salida 8 y un ciclo de trabajo de un 80% durante 15 minutos en un baño de hielo y bajo agitación magnética). Esta etapa produce una miniemulsión estable.

Introducir la miniemulsión en el reactor y calentar hasta la temperatura de reacción antes de introducir la adición de iniciador (AIBN) y proceder a la polimerización. De esta manera se produce la semilla inicial. La temperatura de reacción se fija en 70 °C y la polimerización discontinua se lleva a cabo durante 30 minutos.

Utilizar la semilla anterior en una polimerización en emulsión semidiscontinua seminal en la que el resto de los monómeros se añaden en una preemulsión junto con agua y el surfómero fosfatado (Sipomer PAM 200). El pH de la preemulsión se neutraliza mediante la adición de una disolución de amoníaco.

Los monómeros alimentados son MMA/BA y el contenido final de sólidos del látex es de un 50%.

- 5 Se lleva a cabo una pos-polimerización para eliminar el monómero residual. La temperatura se mantiene a 70°C durante 1 hora.

Ejemplo de Síntesis de Poli(POA/MMA/BA/surfómero fosfatado)

En el presente ejemplo, se describe la síntesis de un aglutinante de base acuosa para aplicaciones anticorrosión, que contiene monómero perfluorado. La formulación (Tabla 3) se usa para producir 500 g de látex.

- 10 Tabla 3: Formulaciones utilizadas en la síntesis de aglutinante de base acuosa para aplicaciones anticorrosión

		Miniemulsión (g)	Preemulsión (g)
Fase oleosa	POA	74,95	-
	MAA	9,86	90,07
	BAA	9,86	65,09
	AIBN	0,95	-
Fase acuosa	Agua	220,92	28,93
	Dowfax® 2A1	1,89	-
	Sipomer® PAM-200	-	5

MMA: metacrilato de metilo

BA : acrilato de butilo

POA: acrilato de perfluorooctilo

AIBN: azobisisobutironitrilo

DOWFAX® 2A1: disulfonato de dodecildifenilóxido (45% en peso de materia activa, Dow Chemicals)

Sipomer® PAM-200: ésteres fosfatados de monometacrilato de polipropilenglicol (Grupo Rhodia Solvay)

Como se ha indicado en la descripción detallada, el proceso consta de dos pasos principales. En el primero, la semilla se prepara mediante polimerización en miniemulsión y en el segundo, se polimeriza adicionalmente mediante polimerización en emulsión semidiscontinua.

Preparación de la semilla

- 15 La fase oleosa está compuesta por la mezcla monomérica (POA/MMA/BA: 79,2/10,4/10,4). Esta mezcla se agita durante 15 min a 800 rpm de forma magnética. La fase acuosa se obtiene disolviendo el emulsionante (DOWFAX® 2A1). La emulsión basta se prepara añadiendo la fase orgánica homogénea a la fase acuosa; a continuación se agita durante 15 min a 800 rpm de forma magnética. Usando un dispositivo de alta cizalladura (Digital Branson Sonifier), se somete a tratamiento de ultrasonidos la emulsión basta (operando con un control de salida-8 y un ciclo de trabajo de un 80% durante 15 min en un baño de hielo con agitación magnética). Una vez sometida a tratamiento de ultrasonidos, la miniemulsión resultante se coloca en el reactor y se aumenta la temperatura a 70 °C, al tiempo que se borbotea nitrógeno y se agita a 130 rpm. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se añade al reactor una adición de iniciador (0,95 g de AIBN en 5 g de MMA) y se polimeriza la miniemulsión durante 30 minutos.

Alimentación

- 25 Una vez que se produce la semilla por medio de polimerización en miniemulsión, se lleva a cabo la polimerización en emulsión semidiscontinua seminal. El resto de los monómeros se alimentan en forma de preemulsión durante 3 horas. Esta estrategia se utiliza para aumentar el contenido de sólidos hasta un 50% en peso. Antes de iniciar la alimentación, se neutraliza el pH de la preemulsión para evitar la hidrólisis del enlace de éster fosfato o acrilato. Después de la alimentación, la reacción se mantiene a 70 °C durante 1 h.

- 30 3. Sistemas de revestimiento de la invención sobre la base de Poli(SA/MMA/BA/surfómero fosfatado)

El proceso consiste en las siguientes etapas con los diferentes componentes para el aglutinante de aplicación de revestimiento anticorrosión, que contienen dominios nanocristalinos. Ejemplo: SA/MMA/BA: 40/30/30.

Síntesis de dispersión polimérica de base acuosa (síntesis de látex)

Mantener el acrilato de estearilo (SA) en estado fundido a 60 °C.

Mezclar la fase acuosa por un lado y la fase orgánica por otro, mediante agitación magnética durante 15 min a 800 rpm de agitación.

- 5 La fase orgánica contiene el monómero (SA). La cantidad de SA corresponde a la cantidad total en la formulación. La fase acuosa se prepara mezclando el emulsionante (Dowfax® 2A1), el tampón y agua por medio de agitación magnética; luego se calienta a 40 °C.

- 10 Mezclar tanto la fase acuosa como la fase orgánica inicialmente por medio de agitación magnética durante 15 minutos a 800 rpm. A continuación, se somete la emulsión a tratamiento de ultrasonidos (operando con un control de salida-8 y un ciclo de trabajo de un 80% durante 15 minutos en un baño de hielo y bajo agitación magnética). Esta etapa produce una miniemulsión estable.

- 15 Introducir la miniemulsión en el reactor y calentar a la temperatura de reacción antes de introducir la adición de iniciador (AIBN) y proceder a la polimerización. De esta manera se produce la semilla inicial. La temperatura de reacción se ajusta a 70 °C y la polimerización discontinua se lleva a cabo durante 3 horas hasta la conversión completa de SA.

Utilizar la semilla inicial en una polimerización en emulsión semidiscontinua seminal en la que el resto de los monómeros se añaden en una preemulsión junto con agua y el surfómero fosfatado (Sipomer® PAM-200). El pH de la preemulsión se neutraliza mediante la adición de una disolución de amoníaco.

Los monómeros alimentados son MMA/BA y el contenido final de sólidos del látex es de un 45%.

- 20 Se lleva a cabo una pos-polimerización para eliminar el monómero residual. La temperatura se mantiene a 70 °C durante 1 h.

Ejemplo de Síntesis de Poli(SA/MMA/BA/surfómero fosfatado)

- 25 En el presente ejemplo, se describe la síntesis de un aglutinante de base acuosa para aplicaciones anticorrosión que contiene dominios nanocristalinos. La formulación (Tabla 4) se usa para producir la semilla basada en partículas semicristalinas de SA, mientras que la formulación representada en la Tabla 5 se usa para producir el látex final que contiene dominios nanocristalinos.

Tabla 4. Formulaciones utilizadas en la síntesis de la semilla

SEMILLA		Miniemulsión (g)
Fase oleosa	SA	90
	MAA	3
	AIBN	0,46
Fase acuosa	DOWFAX® 2A1	1,8
	Agua	247,5
	NaHCO ₃	0,144

Tabla 5: Formulaciones utilizadas en la síntesis de aglutinante de base acuosa que contiene dominios nanocristalinos para aplicaciones anticorrosión

ALIMENTACIÓN	MMA (g)	BA (g)	KPS (g)	SIPOMER® PAM-200 (g)	Agua (g)
	62,5	67,5	0,675	4,5	27,5

MMA: metacrilato de metilo

BA : acrilato de butilo

SA : acrilato de estearilo

AIBN: azobisisobutironitrilo

KPS : persulfato potásico

DOWFAX® 2A1: disulfonato de dodecildifenilóxido (45% en peso de materia activa, Dow Chemicals)

SIPOMER® PAM-200: ésteres fosfatados de monometacrilato de polipropilenglicol (Grupo Rhodia Solvay)

Como se ha indicado en la descripción detallada, el proceso consiste en dos etapas principales. En la primera, se prepara una semilla mediante polimerización en miniemulsión discontinua y en la segunda, se polimeriza adicionalmente mediante polimerización en emulsión semidiscontinua seminal.

Preparación de la Semilla

- 5 La miniemulsión gruesa se prepara añadiendo el SA fundido a la fase acuosa precalentada; a continuación se agita durante 15 min a 800 rpm por vía magnética. La fase acuosa se obtiene disolviendo el emulsionante (DOWFAX® 2A1) y el tampón de carbonato (NaHCO_3) en agua. Utilizando un dispositivo de alta cizalladura (Digital Branson Sonifier), se somete la preemulsión basta a tratamiento de ultrasonidos (operando con un control de salida-8 y un ciclo de trabajo de un 80% durante 5 min en un baño de hielo con agitación magnética). Una vez sometida a
- 10 tratamiento de ultrasonidos, la miniemulsión resultante se coloca en el reactor y se aumenta la temperatura a 70 °C mientras se borbotea nitrógeno y se agita a 130 rpm. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se añade al reactor una adición de iniciador (0,46 g de AIBN en 3 g de MMA), y se polimeriza durante 3 horas por lotes hasta alcanzar la conversión completa de SA.

Alimentación

- 15 Una vez que la semilla, que contiene partículas de poli (SA) semicristalino, se produce mediante polimerización en miniemulsión, se lleva a cabo la polimerización en emulsión semidiscontinua seminal. Por tanto, se añade una nueva adición de iniciador (0,675g (SA40) o 0,56 g (SA50) de KPS en 5 g de agua) y el resto de monómeros se alimentan en forma de preemulsión durante 3 horas. Esta estrategia se utiliza para aumentar el contenido de sólidos hasta un 45% en peso. Antes de iniciar la alimentación, se neutraliza el pH de la preemulsión para evitar la hidrólisis del
- 20 enlace de éster fosfato o acrilato. Después de la alimentación, la reacción se mantiene a 70 °C durante 1 h.

Descripción física de la polimerización:

Polimerización en emulsión frente a polimerización en miniemulsión

- La polimerización en emulsión es una emulsión de aceite en agua estabilizada por tensioactivo que se polimeriza utilizando un iniciador de radicales libres. En este proceso, la nucleación de las partículas poliméricas tiene lugar por
- 25 entrada de radicales en las micelas (nucleación heterogénea o micelar) o por medio de precipitación de oligorradicales en crecimiento en la fase acuosa (nucleación homogénea). Aunque la nucleación de las gotas resulta posible (mediante la entrada de oligorradicales en las gotas de tamaño micrométrico), esto es muy poco probable debido a la gran diferencia de área superficial de las micelas monoméricas hinchadas (5-20 nm) con respecto a las gotas de monómero (1-10 μm), lo que favorece la entrada de los oligorradicales en las micelas y, por tanto, la
- 30 nucleación micelar.

- Una vez que se forman las partículas en la polimerización en emulsión, las partículas poliméricas experimentan un crecimiento sustancial por polimerización. El monómero necesario para la polimerización se debe transportar desde las gotas monoméricas por difusión a través de la fase acuosa. Esto representa, en muchos casos, una limitación de la técnica de polimerización en emulsión porque es muy difícil incorporar monómeros muy hidrófobos en las
- 35 partículas poliméricas debido a su difusión limitada o despreciable a través de la fase acuosa.

La necesidad de transporte de masa de monómero a través de la fase acuosa se reduce en gran medida si todas las gotas (o una gran parte de las mismas) se somete a nucleación. La nucleación en gotas de monómero se puede mejorar si se reduce el tamaño de gota y el área superficial de gota es grande en comparación con las micelas y, por tanto, la nucleación de gotas prevalece sobre otros mecanismos de nucleación.

- 40 Lo que se conoce como polimerización en miniemulsión es básicamente una emulsión de aceite en agua en la que el tamaño de gota monomérica se ha reducido considerablemente (50-500 nm) al combinar un emulsionante adecuado y una técnica de emulsión eficiente y estabilizar la nanoemulsión resultante (la denominada miniemulsión en el campo) frente a la degradación por difusión. En esta condición, el tensioactivo se adsorbe en el gran área superficial de las gotas monoméricas y, por tanto (idealmente en una miniemulsión bien formulada), el
- 45 tensioactivo disponible para formar micelas es despreciable y las micelas no están presentes en la dispersión.

- Por tanto, si se agrega un iniciador soluble en agua al sistema y se forman oligorradicales en la fase acuosa, preferentemente penetran en las gotas monoméricas que se convierten en partículas poliméricas; en concreto, el principal mecanismo de nucleación es la nucleación de gotas. La nucleación de gotas es una característica única de la polimerización en miniemulsión (Ugelstad, J., El-Aasser, M.S. y Vanderhoff, J.W., Journal of Polymer Science Part C - Polymer Letters, 1973, 11, 503-513), que permite la producción de polímeros que no se pueden producir por
- 50 ninguna otra técnica de polimerización (Braunecker, W.A. y Matyjaszewski, K., Progress in Polymer Science, 2007, 32, 93-146; Chem, C.S. y Chen, T.J., Colloid and Polymer Science, 1997, 275, 546-554; Diaconu, G., Paulis, M. y Leiza, J.R., Macromolecular Reaction Engineering, 2008, 2, 80-89; Landfester, K., Angewandte Chemie-Edición internacional, 2009, 48, 4488-4507; Qiu, J., Charleux, B. y Matyjaszewski, K., Progress in Polymer Science, 2001, 26, 2083-2134; Rodriguez, R., Barandiaran, M.J. y Asua, J.M., Polymer, 2008, 49, 691-696; Skupov, K.M., Marella, P.R., Hobbs, J.L., McIntosh, L.H., Goodall, B.L. y Claverie, J.P., Macromolecules, 2006, 39, 4279-4281; Tomov, A., Broyer, J.P. y Spitz, R., Macromolecular Symposia, 2000, 150, 53-58; Wang, S.T., Schork, F.J., Poehlein, G.W. y
- 55

Gooch, J.W., J. Appl. Polym. Sci., 1996, 60, 2069-2076; Yu, S.M., Berkefeld, A., Gottker-Schnetmann, I., Muller, G. y Mecking, S., Macromolecules, 2007, 40, 421-428).

5 Si todas las gotas monoméricas presentes en la dispersión original (miniemulsión monomérica) capturan radicales, todas las gotas se convierten en partículas poliméricas. Esto se ha tomado como una característica inherente de la polimerización en miniemulsión, pero en la práctica apenas tiene lugar (Asua, J.M., Progress in Polymer Science, 2002, 27, 1283-1346.); en concreto, además de la nucleación de gotas, también pueden tener lugar otros mecanismos de nucleación tales como nucleación homogénea y micelar, así como coagulación y degradación de gotas.

10 Una formulación típica de miniemulsión incluye agua, monómero(s) y los sistemas de tensioactivo e iniciador. Normalmente, el procedimiento para preparar la miniemulsión es el siguiente: una vez que el sistema de tensioactivo se disuelve en agua, la fase acuosa se homogeneiza con la mezcla monomérica bajo agitación magnética. La emulsión basta resultante se convierte en una nanoemulsión mediante aplicación de energía, generalmente a partir de dispositivos mecánicos (los sistemas de rotor-estator, dispositivos de ultrasonidos y dispositivos de homogeneización de alta presión son los más comunes) (Asua, J.M., Progress in Polymer Science, 2002, 27, 1283-1346) o a partir del potencial químico de los componentes (métodos de emulsionado de baja energía como temperatura de inversión de fase) (Solans, C., Izquierdo, P., Nolla, J., Azemar, N. y García-Celma, M. J., Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2005, 10, 102-110).

Parte B: aplicaciones de sistemas de revestimiento de la invención

Aplicación de revestimiento sobre sustrato metálico para aplicaciones anticorrosión

20 Limpiar el sustrato de acero mediante desengrasado en disolución acuosa UNICLEAN 251 (100 g/l, 5 minutos a 60 °C) y decapado con ácido en disolución de HCl 1 M (1 minuto).

Alternativamente, el sustrato de acero se puede desengrasar en un procedimiento de limpieza rápida usando acetona y secado con aire comprimido.

Aclarar con agua y secar con aire comprimido.

25 Colar el látex sobre sustrato de acero para obtener una película con espesores de 30, 50 o 70 µm.

Secar la película durante 24 horas, en condiciones controladas.

Los revestimientos formados por látex Poli(MMA/BA) y Poli(POA/MMA/BA) se secan a 23 °C y un 60% de humedad (para obtener una alta fosfatación del sustrato).

30 Los revestimientos formado por látex Poli(SA/MMA/BA) se secan a 23 °C y un 60% de humedad (para obtener una alta fosfatación del sustrato) o a 60 °C (para obtener películas más homogéneas).

Con respecto a la limpieza del sustrato, los detalles para la limpieza son los siguientes:

Procedimiento uniclean

Limpiar el sustrato de acero mediante desengrasado en disolución acuosa UNICLEAN 251 (100 g/l, 5 minutos a 60 °C) y decapado con ácido en disolución de HCl 1 M (1 minuto). Aclarar con agua y secar con aire comprimido.

35 Colar el látex sobre el sustrato de acero para obtener películas de 30, 50 o 70 µm de espesor.

Secar la película durante 24 horas en condiciones controladas.

Los revestimientos formados por látex poli(MMA/BA) y poli(POA/MMA/BA) se secan a 23 °C y un 60% de humedad (para obtener una alta fosfatación del sustrato).

40 Los revestimientos formados por látex poli(SA/MMA/BA) se secan a 23 °C y un 60% de humedad (para obtener una alta fosfatación del sustrato) o a 60 °C (para obtener películas más homogéneas).

Limpieza con acetona (procedimiento de limpieza rápida)

Limpiar el sustrato de acero mediante desengrasado en acetona y secar con aire comprimido.

Evaluación de los datos de la aplicación

45 En cuanto a las diferentes técnicas utilizadas para evaluar los datos de la aplicación que se comentan a continuación, los detalles son los siguientes:

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) (aglutinantes)

Las mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se llevaron a cabo utilizando un potenciostato de multicanal BIO-LOGIC VMP3 para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de los sistemas de protección. Se utilizó una celda típica de tres electrodos, con Ag/AgCl saturado (saturado con KCl) como electrodo de referencia, un contraelectrodo de malla de platino y los diferentes revestimientos (fundidos para el látex sintetizado) como electrodo de trabajo. Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo al menos por triplicado utilizando un área de 1 cm². Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en disolución de NaCl al 3,5% en peso a temperatura ambiente. Se midió de forma continua el valor de OCP en el tiempo aunque se interrumpió para realizar las medidas de EIS (una vez por hora). Los barridos de frecuencia se llevaron a cabo aplicando una perturbación de onda sinusoidal de ± 10 mV frente a OCP. El intervalo de frecuencia fue de 1 MHz a 10 MHz, obteniéndose 10 puntos por decena.

Todas las figuras muestran el "diagrama de Bode" (módulo de impedancia ($|Z|$) frente a log frecuencia) de los diferentes sistemas después de la exposición en una disolución de NaCl al 3,5% en peso a temperatura ambiente. Para comparar la protección contra la corrosión, un criterio bien conocido consiste en comparar el módulo de impedancia a baja frecuencia, es decir 10⁻² Hz: una mayor impedancia generalmente indica una mejor protección contra la corrosión. En general, se obtiene una protección de barrera óptima si el módulo de impedancia es de aproximadamente 10⁹-10¹⁰ Ωcm². Por el contrario, la ausencia de protección en un metal desnudo como el acero proporciona valores de impedancia más bajos a baja frecuencia: $\approx 10^3$ Ωcm². Por tanto, si el revestimiento comienza a fallar o no proporciona una protección de barrera óptima, el valor de impedancia a baja frecuencia (10⁻² Hz) pasará de 10⁸ Ωcm² a valores más bajos.

Ensayo de pulverización salina (aglutinantes)

El ensayo de pulverización salina se llevó a cabo según la norma ASTM B117-03. En el presente ensayo, se coloca un panel revestido en una cabina de pulverización salina donde se somete a una niebla salina continua de disolución de cloruro sódico a un 5% en peso a 35 °C. Los paneles se colocan con un ángulo de 15 grados con respecto a la vertical. La corrosión de los paneles se evalúa a las 24 h, 150 h, 400 h y cada 200 h hasta la aparición de fallo mecánico de las muestras de ensayo.

Con respecto a la interpretación de los resultados de los datos de la aplicación que se proporcionan a continuación, los detalles son los siguientes:

Condiciones de secado y composición química del tensioactivo

Figura 1. El diagrama de impedancia muestra un buen comportamiento (10⁹-10¹⁰ Ωcm²) para todos los sistemas independientemente de las condiciones de secado y composición química del tensioactivo. Sin embargo, la principal diferencia se observa debido a la presencia de óxido instantáneo en la interfaz de MB_D y la presencia de una fosfatación en la interfaz de muestra MB_S1.

Exposición a cámara de pulverización salina

Figura 2. Las muestras se exponen al ensayo de pulverización salina siguiendo la norma ASTM B117-03 para acelerar la degradación. Se comparan dos revestimientos bajo las mismas condiciones de secado (23 °C y un 60% de humedad relativa) pero con diferente surfactante en el proceso de síntesis mediante mediciones de impedancia en diferentes tiempos de exposición:

144 horas: Ambos muestran propiedades de barrera similares 10¹⁰ Ωcm²

400 horas: Hay una disminución de impedancia para la muestra de ensayo MB_D2 a 10⁸ Ωcm², lo que indica fallo prematuro del revestimiento debido a la interfaz.

Condiciones de secado y espesor

Figura 3. El diagrama de impedancia muestra un buen comportamiento (10⁹-10¹⁰ Ωcm²) solo para PMB_S1 donde se produce la fosfatación. Sin embargo, independientemente del espesor, si no se produce la fosfatación, los valores de impedancia son bastante bajos: 10⁵ Ωcm² para 90 μm de espesor y 10³ Ωcm² para 30 μm de espesor.

Defectos artificiales

Se lleva a cabo un defecto artificial de forma controlada (rayo láser) con el objetivo de alcanzar la interfaz metal/revestimiento.

Figura 4. Una vez que se presenta un defecto en el sistema, las propiedades de barrera del revestimiento desaparecen y después de 1 hora de exposición, el electrolito puede alcanzar fácilmente la interfaz metal/revestimiento proporcionando un valor de impedancia $\approx 10^5$ Ωcm² que sigue disminuyendo con el tiempo de exposición (6 horas) a valores $\approx 10^4$ Ωcm².

Figura 5. El diagrama de impedancia revela que la protección de PMB_S1 (con fosfatación) más defecto después de 6 horas de exposición en NaCl al 3,5% en peso es similar en comparación con PMB_S3 (sin fosfatación), lo que indica el efecto positivo del proceso de fosfatación.

Cristalinidad

- 5 Figura 6. Segundo barrido DSC para SA40_T60 1D y SA50_T60 1D. Los análisis de DSC presentaron el pico endotérmico a $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ correspondiente a los dominios de poliestearilacrilato cristalino y una transición de segundo orden que corresponde a la fase poli(MMA-co-BA) amorfa a $(15 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Sensibilidad al agua

- 10 Figura 7. Las mediciones de absorción de agua se llevaron a cabo sumergiendo películas secadas a temperatura ambiente en agua destilada y siguiendo el aumento de peso a lo largo del tiempo. La absorción de agua en las películas SA secadas a temperatura ambiente (SA40 y SA50) resultó mayor que en la película MB_S.

- 15 Figura 8. Las mediciones de absorción de agua se llevaron a cabo sumergiendo películas secadas a 60°C en agua destilada y siguiendo el aumento de peso a lo largo del tiempo. La absorción de agua en las películas SA secadas a 60°C se redujo sustancialmente con respecto a las películas SA coladas a temperatura ambiente y también se redujo con respecto a la absorción de agua de la película colada a partir de látex MB_S.

Figura 9. Tasa de transmisión de vapor de agua (WVRT) ($\text{g mm/m}^2 \text{ día}$) de las películas secadas en diferentes condiciones. Todas las películas que contenían nanodominios semicristalinos mostraron una menor permeabilidad a vapor de agua que la película completamente amorfa colada a partir del látex MB_S. El secado a 60°C de las películas SA redujo aún más el valor de WVTR de dichas películas.

- 20 Condiciones de secado con una fase cristalina

Figura 10. El diagrama de impedancia revela que, independientemente de la fosfatación de la interfaz, la presencia de una fase cristalina proporciona una buena protección contra la corrosión (10^9 - $10^{10} \Omega\text{cm}^2$).

Ensayo de pulverización salina

- 25 Figura 11. Las muestras se exponen al ensayo de pulverización salina siguiendo la norma ASTM B117-03 para acelerar la degradación. Dos revestimientos bajo las mismas condiciones de secado (60°C) pero con diferente contenido de SA se comparan mediante mediciones de impedancia en diferentes tiempos de exposición:

24 horas y 200 horas: Ambos revestimientos muestran propiedades de barrera similares con valores de impedancia de aproximadamente $10^{10} \Omega\text{cm}^2$.

- 30 600 horas: Existe una disminución de impedancia para la muestra de ensayo SA50 a $10^6 \Omega\text{cm}^2$, lo que indica el fallo prematuro del revestimiento, mientras que SA40 aún presenta un alto rendimiento.

Parte C: Síntesis y aplicaciones de sistemas de revestimiento de la invención

Polimerización por medio de polimerización en emulsión semidiscontinua seminal de poli(MMA/BA) con surfómero fosfato

LATEX	MB (semilla)	MMA g	BA g	KPS g	Dowfax 2A1 g	Sipomer PAM-200 g	Agua g
semilla MB	-	31,3	31,3	0,313	0,63		436,7
MB_S	107	119	119	0,313	/	5	149,77
MB_D	107	119	119	0,313	5	/	149,77

Síntesis de SEED (Primera etapa)

- 35
- SC = 13% (SC = Contenido de Sólidos)
 - T = 70°C
 - Dp = 65 nm (Dp = Diámetro de partícula)

Síntesis de látex (Segunda Etapa)

- SC = 50%

- $D_p = 180\text{nm}$
- $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 1 h calentamiento a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Poli(MMA/BA) con surfómero fosfatado

5

Tensioactivo total (% wmb)

		DOW		SIP	Tamaño de partícula de semillas (nm)	Tamaño de partícula final (nm)
	semilla	alimento	semilla	alimento		
MB_S	0,11	-	-	2	65	189
MB_D	0,11	2	-	-	65	187

Aplicaciones anticorrosión - serie MB

Condiciones de secado

- $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $H = 60\%$

10 Aplicaciones anticorrosión - serie MB

Espectroscopía de impedancia electroquímica

			Condiciones de secado				
Látex	Etiqueta de muestra de ensayo	Espesor medio (μm)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Humedad relativa (H%)	Fosfatación	óxido instantáneo	IZI ($\Omega\text{ cm}^2$)
	MB_S1	30	23	60	sí	no	$10^9\text{-}10^{10}$
MB_S	MB_S2	30	23	<60	no	no	$10^9\text{-}10^{10}$
	MB_S3	90	23	<60	no	no	$10^9\text{-}10^{10}$
MB_D	MB_D1	30	23	60	no	sí	$10^9\text{-}10^{10}$
Acero desnudo	S	-	-	-	-	-	10^3
500 h; disolución de NaCl a un 3,5%; $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$							

Los resultados obtenidos se ilustran en Figura 1 (Fig. 1).

Figura 1: El diagrama de impedancia muestra un buen comportamiento ($10^9\text{-}10^{10}\text{ }\Omega\text{cm}^2$) para todos los sistemas independientemente de las condiciones de secado y composición química del tensioactivo. Sin embargo, la principal diferencia se observa debido a la presencia de óxido instantáneo en la interfaz MB_D y la presencia de una fosfatación en la interfaz de la muestra MB_S1.

15

Aplicaciones anticorrosión - MB

ASTM B117-03

$T = (35 \pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$

20

NaCl 5%

Aplicaciones anticorrosión – Pulverización salina MB

Etiqueta de muestra	Espesor de la película (μm)	Condiciones de secado		IZI (Ω cm ²) *	
		Temperatura (°C)	Humedad relativa (H%)	144h	408h
MB_S4	58	23	60	10 ¹⁰	10 ¹⁰
MB_D2	60	23	60	10 ¹⁰	10 ⁸

Los resultados obtenidos se ilustran en Figura 2 (Fig. 2).

Figura 2: Las muestras se exponen al ensayo de pulverización salina siguiendo la norma ASTM B117-03 para acelerar la degradación. Se comparan dos revestimientos bajo las mismas condiciones de secado (23 °C y 60% de humedad relativa) pero con diferente tensioactivo en el proceso de síntesis con mediciones de impedancia en diferentes tiempos de exposición:

144 horas: Ambos muestran propiedades de barrera similares 10¹⁰ Ωcm²

400 horas: Hay una disminución de impedancia para la muestra de ensayo MB_D2 a 10⁸ Ωcm², lo que indica el fallo prematuro del revestimiento debido a la interfaz.

Aplicaciones anticorrosión - MB - conclusiones

- El aglutinante de poli(MMA/BA) de base acuosa resiste la corrosión en condiciones moderadas (inmersión de 500 horas en una disolución de NaCl al 3,5% en peso).

- La fosfatación del sustrato tiene lugar cuando el aglutinante se seca a una tasa de secado baja (T = 23 °C, H = 60%).

- La capa de fosfatación del sustrato es fundamental para la protección contra la corrosión en condiciones adversas (T = (35 ± 1) °C NaCl 5%).

Poli(POA/MMA/BA) con surfómero fosfatado

Acrilato de perfluorooctilo (POA)

Polimerización por medio de polimerización en emulsión semidiscontinua seminal

Poli(POA/MMA/BA) con surfómero fosfatado

POA/MMA/BA = 30/40/30

Sipomer = 2% wmb

SC = 50%

		Miniemulsión (g)		Preemulsión, alimentación (g)
Látex		semilla	PMB_S	
Fase oleosa	POA	74,95	-	
	MMA	9,86	90,07	
	BA	9,86	65,09	
	AIBN	0,95	-	
Fase acuosa	Agua	220,92	28,93	
	DOW	1,89	-	
	SIP	-	5	

Contenido inicial de sólidos de la semilla 30%

Poli(POA/MMA/BA) con surfómero fosfatado

Látex	Tamaño de partícula de semilla (nm)	Tamaño de partícula de látex (nm)	Tamaño de partícula teórico (nm)*
	T=30 minutos	T=240 minutos	
PMB_S	348	506	509

Aplicaciones anticorrosión - PMB S

Condiciones de secado						
Etiqueta de muestra de ensayo	Espesor medio (μm)	Temperatura (°C)	Humedad relativa (H%)	Fosfatación	Óxido instantáneo	IZI (Ω cm ²) *
PMB_S1	30	23	60	sí	no	10 ⁹ -10 ¹⁰
PMB_S2	30	23	< 60	no	no	10 ³
PMB_S3	90	23	< 60	no	no	10 ⁵
Acero desnudo (S)	-	-	-	-	-	10 ³

500 h; disolución de NaCl al 3,5%; T = 23 °C

Los resultados obtenidos se ilustran en Figura 3 (Fig. 3).

- 5 Figura 3: El diagrama de impedancia muestra un buen comportamiento (10⁹-10¹⁰Ωcm²) solo para PMB_S1 en la que tiene lugar la fosfatación. Sin embargo, independientemente del espesor, si no se produce la fosfatación, los valores de impedancia son bastante bajos: 10⁵ Ωcm² para 90 μm de espesor y 10³ Ωcm² para 30 μm de espesor.

Aplicaciones anticorrosión - PMB_S

Análisis EIS tras defecto superficial

- 10 Disolución de NaCl al 3,5% en peso

Los resultados obtenidos se ilustran en Figuras 4 y 5 (Figs. 4 y 5).

Defectos artificiales

Se lleva a cabo un defecto artificial de forma controlada (rayo láser) con el objetivo de alcanzar la interfaz metal/revestimiento.

- 15 Figura 4: Una vez que se presenta un defecto en el sistema, las propiedades de barrera del revestimiento desaparecen y después de 1 hora de exposición, el electrolito puede alcanzar fácilmente la interfaz metal/revestimiento proporcionando un valor de impedancia ≈10⁵ Ωcm² que sigue disminuyendo con el tiempo de exposición (6 horas) a valores ≈ 10⁴ Ωcm².

- 20 Figura 5: El diagrama de impedancia revela que la protección de PMB_S1 (con fosfatación) más defecto después de 6 horas de exposición en NaCl al 3,5% en peso es similar, en comparación con PMB_S3 (sin fosfatación), lo que indica el efecto positivo del proceso de fosfatación.

Aplicaciones anticorrosión - PMB_S - Sensibilidad al agua

	WU	WVTR
	Aumento de peso %	gmm/m ² de H ₂ O al día
MB S	18	12
PMB S	7	63

Aplicaciones anticorrosión - PMB_S - resumen

- A pesar de la introducción de POA en la formulación de aglutinante, una formación de película afectada podría afectar ligeramente las propiedades de barrera.

5 • El efecto sinérgico de la fosfatación y naturaleza hidrófoba del revestimiento permiten evitar la corrosión en condiciones moderadas (NaCl 3,5%).

- La fosfatación no siempre es suficiente para evitar la corrosión en condiciones severas, pero siempre en condiciones normalizadas.

Revestimiento de polímero semicristalino de base acuosa

Acrilato de estearilo SA

10 Polimerización en miniemulsión SA

Semilla SA

SC = 30%

Alimentación

MMA/BA+SIPOMER PAM 200

15 SC = 45%

SA40 = SA/MMA/BA = 40/30/30; SA50 = SA/MMMA/BA = 50/25/25

Poli(SA/MMMA/BA) con surfómero fosfatado

Polimerización en emulsión semidiscontinua seminal

LÁTEX	SA40		SA50	
	carga inicial (g)	corriente (g)	carga inicial (g)	corriente (g)
SA	31,5	-	38,25	-
MMA	-	23,6	-	19,12
BA	-	23,6	-	19,12
Agua	82,12	7	84,15	9,35
DOW	0,63	-	0,765	-
SIP	-	1,575	-	1,53
KPS	-	0,236	-	0,19
AIBN	0,16	-	0,19	-

Semilla SA

20 • SC = 30%

- T = 70 °C

- 3 h

Látex final

- SC = 45%

25 • T = 70 °C

- 3 h

Poli (SA/MMA/BA) con surfómero fosfatado

látex	Tamaño de gota (nm)	Tamaño de partícula de semilla (nm)	Tamaño de partícula final (nm)
SA40	199	187	176
SA50	167	173	173

Poli(SA/MMA/BA) con surfómero fosfatado

Condiciones de secado

• T = 23 °C

5 • H = 60%

Cristalinidad teórica

SA40 = 16,6%

SA50 = 20,2%

		Primer calentamiento			
		ΔH_f (J/g)	XC (%)	T _m (°C)	T _g (°C)
SA40	Tamb	34,5	15,7	49,0	14,8
	Tamb/T60 1D	34,9	15,9	48,6	15,0
	T60 1D	35,6	16,2	49,6	13,8
SA50	Tamb	43,5	19,8	50,3	16,3
	Tamb/T60 1D	41,7	19,0	49,9	16,8
	T60 1D	42,0	19,1	49,9	17,3

Los resultados obtenidos se ilustran en Figura (Fig. 6).

10 Figura 6: Segundo barrido DSC para SA40_T60 1D y SA50_T60 1D. Los análisis DSC presentaron el pico endotérmico a (50±1) °C correspondiente a los dominios de poliestearilacrilato cristalino y una transición de segundo orden que corresponde a la fase poli(MMA-co-BA) amorfa a (15±2) °C.

Poli(SA/MMA/BA) con surfómero fosfatado PAM-200: Sensibilidad al agua

Los resultados obtenidos se ilustran en Figuras 7 a 9 (Figs. 7 a 9).

15 Figura 7: Las mediciones de absorción de agua se llevaron a cabo sumergiendo películas secadas a temperatura ambiente en agua destilada y siguiendo el aumento de peso con el tiempo. La absorción de agua en las películas SA secadas a temperatura ambiente (SA40 y SA50) resultó mayor que en la película MB_S.

20 Figura 8: Las mediciones de absorción de agua se llevaron a cabo sumergiendo películas secadas a 60 °C en agua destilada y siguiendo el aumento de peso con el tiempo. La absorción de agua en las películas SA secadas a 60 °C se redujo sustancialmente con respecto a las películas SA coladas a temperatura ambiente y también se redujo con respecto a la absorción de agua de la película colada a partir de látex MB_S.

25 Figura 9: Tasa de transmisión de vapor de agua (WVRT) (g mm/m² día) de las películas secadas en diferentes condiciones. Todas las películas que contenían nanodominios semicristalinos mostraron una menor permeabilidad a vapor de agua que la película completamente amorfa colada a partir del látex MB_S. El secado a 60 °C de las películas SA redujo aún más el valor de WVTR de dichas películas.

Poli(SA/MMA/BA) con surfómero fosfatado - anticorrosión

Condiciones de secado							
Látex	Etiqueta de muestra de ensayo	Espesor medio (µm)	Temperatura (°C)	Humedad relativa (H%)	Fosfatación	Óxido instantáneo	IZI (Ω cm²) *
SA40	SA40 SA40-T60		23	60	sí	no	10 ⁹ -10 ¹⁰
			60	N / A	no	no	10 ⁹ -10 ¹⁰
SA50	SA50 SA50-T60		23	60	sí	no	10 ⁹ -10 ¹⁰
			60	N / A	no	no	10 ⁹ -10 ¹⁰
Acero desnudo	S	-	-	-	-	-	10 ³

500 h; disolución de NaCl al 3,5%; T = 23 °C

Los resultados obtenidos se ilustran en Figura 10 (Fig. 10).

5 Figura 10: El diagrama de impedancia revela que, independientemente de la fosfatación de la interfaz, la presencia de una fase cristalina proporciona una buena protección contra la corrosión (10⁹-10¹⁰ Ωcm²).

Aplicaciones anticorrosión – Poli(SA/MMA/BA) con surfómero fosfatado

Pulverización salina

Los resultados obtenidos se ilustran en Figura 11 (Fig. 11).

10 Figura 11: Las muestras se exponen al ensayo de pulverización salina siguiendo la norma ASTM B117-03 para acelerar la degradación. Se comparan dos revestimientos bajo las mismas condiciones de secado (60 °C) pero con diferente contenido de SA a través de mediciones de impedancia en diferentes tiempos de exposición: 24 horas y 200 horas: Ambos revestimientos muestran propiedades de barrera similares con valores de impedancia de aproximadamente 10¹⁰ Ωcm². 600 horas: hay una disminución de impedancia para la muestra de ensayo SA50 a 10⁶ Ωcm², lo que indica el fallo prematuro de revestimiento, mientras que SA40 aún presenta un rendimiento elevado.

15 Aplicación anticorrosión - SA

- La dispersión homogénea de dominios cristalinos dentro de la matriz polimérica se obtiene mediante la síntesis de polímeros semicristalinos con estructura de núcleo/cubierta introduciendo SA en las formulaciones.
- La presencia de dominios cristalinos reduce la permeabilidad y absorción de H₂O a través del revestimiento.
- Se obtienen excelentes propiedades anticorrosivas.

20 Formulaciones de pintura – patrón de formulación

		MB, SA40, SA50	
función	componente	Composición %	Peso (gramos)
disolvente	Agua	28,7	85,8
dispersante	Dispex AA 4140	0,4	1,2
aglutinante	Polímero	5,0	15,0
pigmento	TiO ₂ tipy R706	15,0	45,0
material de relleno	Talco CHB2 (de Sartal 5B)	5,0	15,0
coalescente	butilglicol	2,0	6,0
aglutinante	Polímero	42,0	126,0
antiespumante	Tego foamex 810	0,3	0,9
base	Amoníaco 25%	0,3	0,9
agente humectante	Agente de aplanado tego 410	0,3	1,2
espesante	Tafigel pur44	1,0	3,0
		100,0	300,0

- Capa de 50 µm de espesor sobre un acabado liso Q-panel.

- Pintura MB secada a 23 °C y 60% de HR

- Pinturas SA secadas a 60 °C

- Sin signos de oxidación instantánea y buena formación de película.

5 • Ensayo de corrosión a alta humedad (40 °C y 99% de HR) iniciado con control visual después de 72 h y 250 horas

Formulaciones de pintura - Ensayo de corrosión de alta humedad

T = 40 °C, H = 99%, 250 h

espesor de revestimiento de 70 µm

Las pinturas sin inhibidores superan con éxito 250 h de ensayo de corrosión de alta humedad.

10 Conclusiones

- Se obtienen buenas propiedades anticorrosión gracias a la fosfatación del sustrato mediante la introducción de surfómero de fosfato en la composición de látex.

- La fosfatación de sustrato tiene lugar cuando el revestimiento se seca a bajas tasas de secado.

15 • Cuando se utilizan látex basados en MMA/BA, el efecto beneficioso de la fosfatación del sustrato se observa incluso cuando la muestra de ensayo se somete a condiciones corrosivas severas.

- Debido a la disminución de la coalescencia, las propiedades de barrera de los revestimientos basados en POA se ven ligeramente comprometidas.

- La introducción de nanodominios cristalinos en la matriz polimérica mediante la incorporación de SA en la formulación de aglutinante mejora las propiedades de barrera del revestimiento y su naturaleza hidrófoba.

20 • Las pinturas a base de MMA/BA y SA/MMA/BA no requieren inhibidores adicionales para proporcionar buenas propiedades anticorrosivas.

Parte D: datos experimentales adicionales y evaluación general y conclusión

Abreviaturas

25 MMA, metacrilato de metilo; BA, acrilato de butilo; KPS persulfato potásico; DOW, Dowfax 2A1; SIP, Sipomer PAM200; DLS dispersión de luz dinámica; EIS, espectroscopia de impedancia electroquímica; SEM, microscopía eléctrica de barrido; EDX espectroscopia de rayos X de dispersión de energía; HR, humedad relativa.

1. Parte Experimental

1.1 Materiales

30 Se usan metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de n-butilo (BA) (Quimidroga) tal como se reciben. Se usa disulfonato de difenilóxido de dodecilo (Dowfax 2A1 45%, empresa Dow Chemical, DOW) como emulsionante aniónico. Se usan ésteres de fosfato de monometacrilato de polipropilenglicol (Sipomer® PAM200, Solvay, SIP) como surfómero. Sipomer® PAM 200 es un surfómero caracterizado por una cadena corta de polipropilenglicol (Mn = 500 g/mol) con un grupo terminal acrílico polimerizable y un grupo fosfato como terminal de cadena polar. El iniciador de radicales de persulfato potásico (KPS, Fluka) se usa tal como se recibe. En todas las reacciones se utiliza agua desionizada (calidad MiliQ). Los sustratos de acero (acero al carbono medio con un 0,5% de C) se adquieren en Urduri S.L. Se usa UniClean 251 (Atotech) como agente desengrasante para los sustratos de acero. La disolución de HCl 1 M (Aldrich) se utiliza en el tratamiento de limpieza de los sustratos de acero.

1.2 Síntesis de dispersiones de base acuosa de poli(MMA-co-BA) fosfatadas

40 Todos los látex se sintetizan mediante polimerización en emulsión semidiscontinua seminal y las recetas se resumen en las siguientes tablas. La síntesis de la semilla (marcada como MB) con un contenido de sólidos de un 13%, se lleva a cabo en un reactor con camisa de vidrio de 1 l (equipado con condensador de reflujo, salida de alimentación y toma de muestras e impulsor de acero inoxidable que gira a 200 rpm) bajo una atmósfera de N₂ a 70 °C en condiciones semidiscontinuas alimentando el monómero durante 4 horas y dejando reaccionar el látex durante una hora más en condiciones discontinuas. La polimerización en emulsión semidiscontinua seminal se lleva a cabo en el mismo reactor con camisa de vidrio. En detalle, el procedimiento experimental para lograr un látex con un contenido de sólidos de un 50% es el siguiente: la semilla se añade al reactor y se calienta hasta la temperatura de reacción objetivo de 70 °C. Una vez que se alcanza la temperatura, se añade el iniciador (KPS) y se alimenta al

- 5 reactor una preemulsión monomérica (que contiene los monómeros, agua y Sipomer PAM200 (SIP) o Dowfax 2A1 (DOW)) durante 4 horas. Es necesaria una neutralización de pH, mediante adición de una disolución de amoníaco, de la preemulsión que contiene SIP, para incorporar el surfómero al sistema, ya que condiciones muy ácidas o muy básicas se produce la hidrólisis del enlace éster del grupo fosfato. Al finalizar la alimentación, la reacción se somete a pos-polimerización durante una hora para reducir la cantidad de monómeros sin reaccionar. El látex sintetizado con SIP se etiqueta como MB_S y el que tiene DOW como MB_D (véase la tabla siguiente).

Tabla: formulación de semillas MB

Reactivo	Carga inicial (g)	Corriente (g)
MMA	-	31,3
BA	-	31,3
Agua	436,7	-
DOW	0,630	-
KPS	0,313	-
NaHCO ₃	1,035	-

Tabla: Formulación utilizada para sintetizar los aglutinantes MB_S y MB_D de base acuosa

LÁTEX	MB (semilla)(g)	MMA(g)	BA(g)	KPS(g)	DOW(g)	SIP(g)	Agua(g)	S.C.(%)
MB_S	107	119	119	0,313	-	5	149,77	50
MB_D	107	119	119	0,313	5	-	149,77	50

1.3 Métodos de caracterización

- 10 La conversión del monómero se determina por gravimetría. Las distribuciones de tamaño de partícula polimérica se miden mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS) usando un Zetasizer Nano Series (instrumento Malvern). Para el presente análisis se diluye una fracción de látex con agua desionizada. Los valores de tamaño promedio de partícula presentados representan un promedio $\bar{z}$ de dos mediciones repetidas. En cuanto a las películas de látex, se investigan diferentes propiedades. Los látex se vierten sobre sustratos de acero y se estudian sus propiedades anticorrosión.
- 15 Antes de colar el látex, los sustratos de acero se someten a desengrasado con una disolución UniClean 251 a 70 °C en un baño de agitación durante 5 minutos, seguido de 1 minuto de decapado en disolución de HCl (1:1). A continuación, se aplican uniformemente los látex de base acuosa sobre sustratos de acero obteniéndose espesores de aproximadamente 40 μm . Las películas se aplican con un aplicador de película cuadrupolar (Khushbooscientific).
- 20 Los ensayos de secado de látex sobre los sustratos de acero se llevan a cabo en cámara de temperatura y humedad (ESPEC SH-641), manteniendo la temperatura a 23 °C y controlando la tasa de secado modificando la humedad relativa (HR: 30, 43, 50, 60%). Los ensayos electroquímicos se llevan a cabo utilizando un potenciostato de multicanal BIO-LOGIC VMP3 para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de los sistemas. Se utiliza una celda típica de tres electrodos, con Ag/AgCl saturado (saturado con KCl) como electrodo de referencia, un contraelectrodo de malla de platino y los diferentes revestimientos (colados a partir del látex sintetizado) como electrodo de trabajo. Los experimentos electroquímicos se llevan a cabo al menos por triplicado utilizando un área de 1 cm^2 . Los ensayos electroquímicos se llevan a cabo en disolución de NaCl al 3,5% en peso a temperatura ambiente. El valor de OCP se mide de forma continua en el tiempo aunque se interrumpe para realizar las mediciones de EIS (una vez por hora). Los barridos de frecuencia se llevan a cabo aplicando una perturbación de onda sinusoidal de ± 10 mV frente a OCP. El intervalo de frecuencias es de 100 Hz a 10 mHz, obteniéndose 10 puntos por decena. Se utilizan tres muestras de ensayo para llevar a cabo los ensayos de pulverización salina neutra (NSS) de cada sistema. Los experimentos se llevan a cabo usando una cámara de pulverización salina DYCOMETAL MODELO SCC-400 durante 800 h. Los parámetros de ensayo se establecen según la norma ASTM B117. La evaluación visual se lleva a cabo según la norma ISO 10289:1999.
- 30
- 35 Se utiliza SEM con difracción de rayos X (SEM-EDX) para visualizar la morfología de los revestimientos y analizar la interfaz entre el revestimiento y el sustrato en términos de su composición química. El revestimiento se separa de la superficie del acero por inmersión en nitrógeno líquido después de haber sido aplicado en diferentes condiciones de secado. Todas las mediciones se llevan a cabo utilizando un SEM 3030 Hitachi de sobremesa que opera a 15 kV y bajo vacío. Además, el perfil de composición del revestimiento aplicado sobre el sustrato de acero se obtiene
- 40 utilizando un Quantax EDS Bruker.

2. Resultados y discusión

2.1 Síntesis de dispersiones de poli(MMA-co-BA) fosfatadas de base acuosa

Se sintetiza con éxito el látex seminal de poli(MMA-co-BA) estable con un 13% de contenido de sólidos y un tamaño de partícula promedio de 65 nm mediante polimerización en emulsión semidiscontinua y a continuación se usa para la síntesis de las dispersiones acrílicas MB finales de base acuosa. Se sintetizan los látex de poli(MMA-co-BA) con un 50% de contenido de sólidos y un tamaño de partícula objetivo de aproximadamente 190 nm (189 nm y 187 nm para MB_S y MB_D, respectivamente) mediante polimerización en emulsión semidiscontinua seminal utilizando tensioactivos convencionales o polimerizables (látex etiquetados como MB_D y MB_S).

Aunque el uso de un surfómero puede tener como resultado la eliminación del surfactante o la formación de oligómeros en la fase acuosa con la consiguiente desestabilización de la emulsión, SIP se incorpora con éxito en el látex final, obteniéndose tamaños de partícula próximos al objetivo. Además, esta es una prueba indirecta de que el número de partículas poliméricas permanece constante a lo largo de la polimerización; en concreto, no se producen fenómenos de nucleación secundaria ni de coagulación durante la reacción. Además, el uso de tensioactivo polimerizable (SIP) no tiene efectos notables sobre la cinética de polimerización.

2.2 Propiedades de revestimiento y prestaciones anticorrosión

Para evaluar el desempeño anticorrosivo, se aplican los látex MB_D y MB_S, a 23 °C y 60% de humedad relativa (HR), sobre sustratos de acero, previamente limpios. Cuando se somete a colada MB_D, aparecen en la superficie del acero manchas marrones no homogéneas, típicas de la oxidación instantánea. De hecho, los grupos sulfonato (pertenecientes al tensioactivo aniónico Dowfax), en presencia de agua, pueden interactuar con el sustrato metálico formando complejos de hierro que se denominan normalmente óxido verde. Por otro lado, cuando se utiliza el aglutinante MB_S, aparece una mancha amarillenta homogénea sobre la superficie del acero, presumiblemente debida a la interacción entre los grupos fosfato del látex y la superficie del acero. La explicación probable de este efecto es la fuerte interacción ácido-base interfacial de grupos PO_4^{m-} con Fe^{n+} . De hecho, en condiciones de pH neutro, los iones ortofosfato (RHPO_4^- y RPO_4^{2-}) puede interactuar con los grupos hidroxilo presentes sobre la superficie del metal formando una capa de pasivación de fosfato de hierro densa y fina (véase Figura 12).

La Figura 12 muestra un dibujo esquemático del mecanismo de fosfatación in situ durante la formación de película de látex según la presente invención. Sin embargo, hay que señalar que este fenómeno está controlado por las condiciones de secado. Dependiendo de las condiciones de secado, se obtienen diferentes revestimientos cuando el látex se somete a colada sobre sustratos de acero en diferentes condiciones de secado, en concreto, manteniendo constante la temperatura de secado a 23 °C y modificando la humedad relativa (% de HR) de un 30% a un 60%.

MB_S se somete a colada sobre sustratos de acero en diferentes condiciones de secado; T=23 °C (constante), a) HR = 30%, b) HR = 43%, c) HR = 50%, d) HR = 60%.

Según el mecanismo de formación de película, durante la evaporación del agua, las partículas de látex se empaquetan, se deforman y finalmente se unen. Dependiendo de la composición del látex (por ejemplo, monómeros y tensioactivos), el sustrato, la temperatura de secado y la tasa a la que se produce la evaporación del agua, se pueden obtener diferentes calidades de película. La temperatura de secado se mantiene en un valor constante de 23 °C, lo suficientemente bajo para evitar la formación de defectos superficiales, relacionados con una evaporación drástica de agua, y para evitar la formación de una capa superficial debido a la evaporación más rápida de agua, en comparación con la difusión de partículas. La tasa de secado se modifica mediante variaciones de la humedad relativa (HR). La fosfatación in situ con una buena formación de película se ve favorecida por la disminución de la tasa de secado (las mejores capas se obtienen a un 60% de HR). A tasas de secado más altas ($\text{HR} < 60\%$), no existe tiempo suficiente para que se produzca la fosfatación. Además, si HR se reduce a un 30%, la formación de película se ve afectada, tal como queda confirmado por la presencia de fracturas en la superficie de la película. Esta observación puede ser indicativa de que por encima de un 60% de HR (es decir, buena formación de película) se produce una deformación por sinterización húmeda o capilar, que se evita cuando la evaporación de agua es demasiado rápida (30% de HR).

Para investigar la composición del revestimiento formado cuando se seca a diferentes tasas, se llevan a cabo análisis SEM-EDX del revestimiento (en la interfaz revestimiento/acero). La Figura 13 muestra que, cuando se seca el látex a bajas tasas ($\text{HR} = 60\%$, Figura 13A) en el revestimiento desprendido, los picos característicos de hierro, centrados en 6,2 y 7,0 KeV, resultan claramente visibles. Esto sugiere que el hierro superficial está unido covalentemente al revestimiento y cuando el revestimiento se separa de la superficie del acero, los fosfatos de hierro permanecen unidos al revestimiento polimérico. Para el látex colado a tasas de secado más altas ($\text{HR} = 43\%$) (Figura 13B), no se detectan picos de hierro en la interfaz del revestimiento, lo que confirma que las condiciones de secado tienen un papel importante en la generación de la capa de fosfato de hierro. Según estos resultados, es evidente que tasas de secado más bajas permiten la formación de películas más homogéneas y favorecen una fuerte interacción de los grupos fosfato del tensioactivo con el sustrato.

La Figura 13 muestra los espectros EDX de la capa MB_S desprendida del sustrato de acero después de someter el látex a colada a una tasa de secado baja (Fig. 13A, HR = 60%) y a una tasa de secado elevada (Fig. 13B, HR < 60%).

Se usa espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para evaluar la protección contra la corrosión de los látex sintetizados en el acero revestido; se investiga el efecto de la fosfatación (mediada por interacción entre las partículas poliméricas y la superficie del acero), el espesor del revestimiento y las condiciones de secado. La tabla siguiente resume los valores de módulo de impedancia ($|Z|$ a 10^{-2} Hz, recogidos después de 500 h de inmersión en una disolución de NaCl al 3,5% en peso), en la que MB_D y MB_S se secan en diferentes condiciones. MB_S2 y MB_S3 son películas secadas en las mismas condiciones de secado pero con diferente espesor. Se usa acero desnudo (etiquetado Acero) como referencia. Cabe señalar que valores de módulo de impedancia de $10^9 \Omega \text{cm}^2$ o mayores representan los valores máximos alcanzables por el instrumento.

Tabla: Propiedades y prestaciones anticorrosión de los revestimientos de la serie MB

Látex	Etiqueta de muestra de ensayo	Espesor medio (μm)	Condiciones de secado		Ph*	Óxido instantáneo	IZI (Ωcm^2) **
			T ($^{\circ}\text{C}$)	RH (%)			
	MB_S1	30	23	60	sí	no	10^9 - 10^{10}
MB_S	MB_S2	30	23	< 60	no	no	10^9 - 10^{10}
	MB_S3	90	23	< 60	no	no	10^9 - 10^{10}
MB_D	MB_D1	30	23	60	no	sí	10^9 - 10^{10}
Ninguno	Acero	-	-	-	-	-	10^3

* Fosfatación

** Valores recogidos a los 10^{-2} Hz después de 500 horas de inmersión en una disolución de NaCl al 3,5% en peso

A primera vista, todos los revestimientos muestran una gran protección contra la corrosión debido al comportamiento capacitivo, con valores de módulo de impedancia superiores a $10^9 \Omega \text{cm}^2$, en comparación con el acero desnudo a $10^3 \Omega \text{cm}^2$. Los sistemas revestidos muestran una sola constante de tiempo, mientras que el acero desnudo muestra dos constantes de tiempo; aunque el segundo no está bien definido a bajas frecuencias (véase Figura 14). Normalmente, la ventana de frecuencia media-baja (de 1 a 10^{-3} Hz) proporciona información de la interfaz revestimiento/metal (por ejemplo, resistencia de transferencia de carga y capacitancia de doble capa relacionada con el proceso de corrosión, resistencia a óxido y capacitancia relacionada con la pasivación de la interfaz, etc.), al tiempo que el intervalo de alta frecuencia (de 10^5 a 1 Hz) proporciona información de la respuesta de barrera del revestimiento. Teniendo en cuenta el intervalo de baja frecuencia, el módulo de impedancia es similar para todos los revestimientos y sustancialmente más alto que el sustrato de referencia (más de 6 órdenes de magnitud más alto que el acero desnudo). Ni el revestimiento colado a baja humedad relativa (sin capa de fosfatación MB_S2) ni el revestimiento de mayor espesor (MB_S3) presentan ninguna diferencia apreciable en todo el intervalo de frecuencias del diagrama de Bode; en concreto, en las condiciones de exposición moderadas (500 h en una disolución de un 3% en peso de NaCl) el rendimiento de los revestimientos es muy similar. El revestimiento elaborado con el tensioactivo convencional también presentó el mismo comportamiento. Esto es indicativo del buen rendimiento de barrera del sistema copolimérico empleado en todos los revestimientos en condiciones de exposición moderadas.

Para obtener información sobre el efecto de la capa de fosfatación, se llevan a cabo experimentos en un entorno hostil (por ejemplo, ensayos de pulverización salina acelerada). Los resultados de las muestras de ensayo de acero revestidas con estos látex se resumen en la tabla siguiente.

Tabla: Rendimiento de ensayo de pulverización salina para MB_S y MB_D

Látex	Etiqueta de muestra de ensayo	Espesor de la película (μm)	Condiciones de secado		IZI (Ωcm^2) *	
			T ($^{\circ}\text{C}$)	RH (%)	144 h	408 h
MB_S	MB_S4	58	23	60	10^9 - 10^{10}	10^9 - 10^{10}
MB_D	MB_D2	60	23	60	10^9 - 10^{10}	10^8

* Valores de módulo de impedancia a 10^{-2} Hz después de 144 y 408 horas en ensayo de pulverización salina

La impedancia se mide después de diferentes períodos de exposición en la cámara NSS. Aunque la barrera de protección permanece intacta después de 144 h de exposición para ambos revestimientos, la influencia de la

fosfatación del sustrato se manifiesta después de 408 h. De hecho, el módulo de impedancia de MB_D2 (en el intervalo de baja frecuencia) disminuye a $\approx 10^8 \Omega \text{ cm}^2$ mientras que MB_S4 mantiene el valor elevado de $\approx 10^{10} \Omega \text{ cm}^2$.

- 5 Los resultados de NSS confirman la protección mejorada contra la corrosión del revestimiento MB_S por un efecto sinérgico de buenas propiedades de barrera junto con la fosfatación del sustrato. De hecho, la permeabilidad de agua e iones a través de MB_D2 comienza a ser más efectiva y, debido a la ausencia de una capa pasiva en la interfaz revestimiento/sustrato, se produce el mecanismo de corrosión para esta muestra.

3. Conclusiones

- 10 Las dispersiones de nanopartículas de poli(MMA-co-BA) con funcionalidades fosfatadas (MB_S) se sintetizan con éxito mediante polimerización en emulsión semidiscontinua seminal mediante el uso de un tensioactivo de fosfato polimerizable (SIP).

Cuando se aplica el látex MB_S sobre acero con bajo contenido de carbono, se encuentra que las funcionalidades fosfatadas, provenientes de SIP, son capaces de fosfatar la superficie del acero con tasas de secado lentas (por ejemplo, $T = 23^\circ \text{C}$ y $\text{HR} = 60\%$); mediante análisis de rayos X de dispersión de energía (EDX), se confirma la formación de una fina capa pasiva de fosfato de hierro en la superficie del revestimiento metálico.

- 15 Los revestimientos preparados con estos látex producen una fina capa de fosfatación sobre sustratos de acero cuando se secan a una humedad relativa superior a un 60% a temperatura ambiente. Esta capa juega un papel muy importante en las propiedades anticorrosivas de estos revestimientos. Se encuentra que en condiciones de exposición severas, los revestimientos que contienen la capa de fosfatación producida in situ son capaces de presentar una corrosión excelente después de 400 h en una cámara de pulverización salina, mientras que se produce fallo en los látex comparativos (es decir, que no son de la invención) producidos con la misma composición pero utilizando un grupo convencional no polimerizable que no contiene fosfato, y aparece corrosión en los sustratos de acero. Esto abre la posibilidad de usar la dispersión acuosa funcional de la presente invención en formulaciones de pintura.
- 20

REIVINDICACIONES

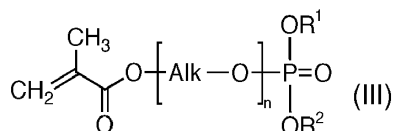
1.- Un método para producir un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplica a superficies metálicas, en particular en forma de una composición de base acuosa, preferentemente una dispersión,

5 en el que el método comprende producir, mediante polimerización en emulsión en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, un copolímero que comprende restos (i), (ii) y (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno diferente entre sí:

(i) un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía entre 30 °C y 200 °C, especialmente entre 40 °C y 150 °C,

10 (ii) un segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(ii)}$ que varía entre -100 °C y -10 °C, especialmente entre -60 °C y -20 °C, y

(iii) un monómero metacrílico que contiene un grupo fosfato (PAM), en el que el monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM) está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol y corresponde a la siguiente fórmula general (III):



15 en la que en la fórmula (III)

- R^1 y R^2 , independientemente entre sí, representan hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo- C_1 - C_{10} , preferentemente en el que ambos R^1 y R^2 representan hidrógeno al mismo tiempo,

- "Alk" representa un resto de propileno;

20 • "n" es un número entero positivo dentro del intervalo de 2 a 200, especialmente dentro del intervalo de 2 a 100, preferentemente dentro del intervalo de 2 a 50, más preferentemente dentro del intervalo de 2 a 25;

en la que:

(a) en una primera etapa (paso), se lleva a cabo una prepolimerización en emulsión de al menos parte de al menos uno de los monómeros (i) y (ii) en ausencia de monómero (iii), para generar un producto de prepolimerización en emulsión para ser utilizado como semilla en la segunda etapa subsiguiente (paso) (b); y a continuación

(b) en una segunda etapa (paso), el producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a) y el resto de los monómeros (i) y (ii), si los hubiera, se polimerizan comúnmente junto con y en presencia de monómero (iii), para producir una composición, preferentemente una dispersión, que contiene un copolímero que comprende restos de (i), (ii) y (iii) con una relación en peso (i)/(ii)/(iii) de (40-60)/(40-60)/(1-5), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas de peso sea 100.

2.- El método según la reivindicación 1,

en el que el resto (i) y/o (i) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ dentro del intervalo de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, es metacrilato de metilo (MMA); y/o

35 en el que el resto (ii) y/o (ii) el segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(ii)}$ que varía entre -100 °C y -10 °C, especialmente entre -60 °C y -20 °C, es acrilato de butilo (BA).

3.- El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2,

40 en el que el método comprende producir, mediante polimerización en emulsión en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, un copolímero que comprende restos (i), (ii), (iii), como se ha definido anteriormente, y (iv) según la siguiente definición, y siendo cada uno diferentes entre sí:

(iv) un monómero seleccionado entre (1) (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA), (2) (met)acrilatos de alquilo- C_{12} - C_{22} , especialmente (met)acrilatos de alquilo- C_{12} - C_{22} que forman homopolímeros semicristalinos, preferentemente (met)acrilatos de estearilo (SMA), y (3) monómeros mesogénicos que comprenden restos monoméricos etilénicamente insaturados, especialmente monómeros mesogénicos que comprenden unidades monoméricas de (met)acrilato que comprenden cadenas laterales y/o grupos éster que portan funcionalidades mesogénicas, especialmente grupos mesogénicos de bifenilo;

en el que:

(a) en una primera etapa (paso), se lleva a cabo una prepolimerización en emulsión de al menos una parte de al menos uno de los monómeros (i), (ii) y/o (iv) en ausencia de monómero (iii), para generar un producto de prepolimerización en emulsión para ser utilizado como semilla en la segunda etapa subsiguiente (paso) (b); y a continuación

(b) en una segunda etapa (paso), el producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a) y el resto de monómeros (i), (ii) y (iv), si los hubiera, se polimerizan comúnmente junto con y en presencia de monómero (iii), para producir una composición, preferentemente una dispersión (emulsión), que contiene un copolímero que comprende restos de (i), (ii), (iii) y (iv) con una relación en peso (i)/(ii)/(iii)/(iv) de (30-45)/(25-35)/(1-5)/(25-35) o de (25-35)/(25-35)/(1-5)/(30-50), sin embargo, con la condición de que la suma de las cuotas en peso sea de 100.

4.- El método según la reivindicación 3,

en el que el resto (iv) y/o el monómero adicional opcional (iv) está seleccionado entre (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA) y (met)acrilatos de estearilo (SMA).

5.- El método según la reivindicación 3 o la reivindicación 4,

en el que el resto (i) y/o (i) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ dentro del intervalo de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, es metacrilato de metilo (MMA); y/o

en el que el resto (ii) y/o (ii) el segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(ii)}$ que varía dentro del intervalo de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C, es acrilato de butilo (BA); y/o

en el que el resto (iv) y/o el monómero adicional opcional (iv) está seleccionado entre (met)acrilatos de perfluoroalquilo (PFA) y (met)acrilatos de estearilo (SMA).

6.- El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo en presencia de al menos un iniciador de polimerización, especialmente un iniciador de polimerización por radicales, preferentemente seleccionado entre el grupo que consiste en iniciadores de polimerización térmica, iniciadores de polimerización redox y combinaciones de los mismos, en particular persulfatos orgánicos y/o inorgánicos, peróxidos, hidroperóxidos, perbenzoatos, peralcanoatos, azoiniciadores y combinaciones de los mismos, más preferentemente seleccionados entre el grupo que consiste en persulfatos orgánicos y/o inorgánicos y azobisisobutironitrilo (AIBN), en particular seleccionados entre el grupo que consiste en persulfatos inorgánicos de metales alcalinos o alcalinotérreos y azobisisobutironitrilo (AIBN); y/o

en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo en presencia de al menos un tensioactivo (emulsionante), especialmente un tensioactivo aniónico o no iónico, especialmente seleccionado entre el grupo que consiste en sulfatos y sulfonatos orgánicos aniónicos y óxidos de alquileo no iónicos, especialmente óxidos de etileno y/o propileno, y combinaciones de los mismos, preferentemente seleccionados entre el grupo que consiste en sulfonatos orgánicos, en particular disulfonatos de dodecildifenilóxido; y/o

en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo en presencia de al menos un tampón, especialmente un tampón de hidrogenocarbonato o carbonato inorgánico o; y/o

en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo en condiciones neutras o ácidas, preferentemente en condiciones ácidas; y/o

en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo en un medio o vehículo líquido basado en agua (de base acuosa), especialmente en el que el medio o vehículo líquido basado en agua (de base acuosa) comprende adicionalmente al menos un iniciador de polimerización y/o al menos un tensioactivo y/o al menos un tampón, preferentemente cada uno de ellos como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y/u opcionalmente al menos otro aditivo; y/o

en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo a temperaturas elevadas y/o en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 40 °C a 200 °C, especialmente dentro del intervalo de 50 °C a 150 °C, preferentemente dentro del intervalo de 55 °C a 130 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 60 °C a 100 °C; y/o

en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa), a presión reducida o a presión elevada, preferentemente a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa); y/o

en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo con una duración dentro del intervalo de 0,01 a 24 horas, especialmente dentro del intervalo de 0,1 a 12 horas, preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 6 horas, más preferentemente dentro del intervalo de 0,75 a 4 horas; y/o

5 en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo hasta alcanzar un contenido de sólidos, basado en el peso total de producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a), de al menos un 5% en peso, especialmente al menos un 7,5% en peso, preferentemente al menos un 10% en peso, más preferentemente al menos un 12,5% en peso, incluso más preferentemente al menos un 15% en peso, lo más preferentemente al menos un 20% en peso, y/o en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo hasta alcanzar un contenido de sólidos, basado en el peso total de producto de prepolimerización en emulsión resultante de la etapa (a), dentro del intervalo de un 5 a un 80%
10 en peso, especialmente dentro del intervalo de un 7,5 a un 60% en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 10 a un 50% en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 12,5 a un 40% en peso, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 15 a un 35% en peso, lo más preferentemente dentro del intervalo de un 20 a un 30% en peso; y/o

15 en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo en una atmósfera al menos esencialmente inerte, especialmente seleccionada entre nitrógeno y gases nobles, especialmente nitrógeno; y/o

en el que la primera etapa (paso) (a) se lleva a cabo en forma de polimerización en emulsión, en particular en forma de polimerización en emulsión por radicales, especialmente en forma de polimerización en miniemulsión, preferentemente con tamaños de diámetro de la fase dispersa de 50 nm a 1 micrómetro.

7.- El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,

20 en el que la segunda etapa (paso) (b) se lleva a cabo en presencia de al menos un iniciador de polimerización, especialmente un iniciador de polimerización por radicales, preferentemente seleccionado entre el grupo que consiste en iniciadores de polimerización térmica, iniciadores de polimerización redox y combinaciones de los mismos, en particular persulfatos orgánicos y/o inorgánicos, peróxidos, hidroperóxidos, perbenzoatos, peralcanoatos, azoiniciadores y combinaciones de los mismos, más preferentemente seleccionados entre el grupo
25 que consiste en persulfatos orgánicos y/o inorgánicos y azobisisobutironitrilo (AIBN), en particular seleccionados entre el grupo que consiste en persulfatos inorgánicos de metales alcalinos o alcalinotérreos y azobisisobutironitrilo (AIBN); y/o

30 en el que la segunda etapa (paso) (b) se lleva a cabo en presencia de al menos un tensioactivo (emulsionante), especialmente un tensioactivo aniónico o no iónico, especialmente seleccionado entre el grupo que consiste en sulfatos y sulfonatos orgánicos aniónicos y óxidos de alquileno no iónicos, especialmente óxidos de etileno y/o propileno, y combinaciones de los mismos, preferentemente seleccionados entre el grupo que consiste en sulfonatos orgánicos, en particular disulfonatos de dodecildifenilóxido; y/o

en el que la segunda etapa (paso) (b) se lleva a cabo en condiciones neutras o ligeramente alcalinas, preferentemente en condiciones al menos esencialmente neutras; y/o

35 en el que la segunda etapa (paso) (b) se lleva a cabo en un medio líquido o vehículo basado en agua (de base acuosa), especialmente en el que el medio líquido o vehículo basado en agua (de base acuosa) comprende adicionalmente al menos un iniciador de polimerización y/o al menos un tensioactivo, preferentemente cada uno como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y/u opcionalmente al menos un aditivo adicional; y/o

40 en el que la segunda etapa (paso) (b) se lleva a cabo a temperaturas elevadas y/o en el que la segunda etapa (paso) (b) se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 40 °C a 200 °C, especialmente dentro del intervalo de 50 °C a 150 °C, preferentemente dentro del intervalo de 55 °C a 130 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 60 °C a 100 °C; y/o

en el que la segunda etapa (paso) (b) se lleva a cabo a presión ambiente (1 bar o 101.325 kPa), a presión reducida o a presión elevada, preferentemente a presión ambiente (1 bar o 101.325 kPa); y/o

45 en el que la segunda etapa (paso) (b) se lleva a cabo durante un intervalo de 0,01 a 24 horas, especialmente dentro del intervalo de 0,1 a 12 horas, preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 6 horas, más preferentemente dentro del intervalo de 0,75 a 4 horas; y/o

50 en el que la segunda etapa (paso) (b) se lleva a cabo hasta alcanzar un contenido de sólidos, basado en el peso total del producto de polimerización resultante de la etapa (b), de al menos un 25% en peso, especialmente al menos un 30% en peso, preferentemente al menos un 35% en peso, más preferentemente al menos un 40% en peso, incluso más preferentemente al menos un 45% en peso, lo más preferentemente al menos un 50% en peso, y/o en el que la segunda etapa (paso) (b) se lleva a cabo hasta alcanzar un contenido de sólidos, basado en el peso total de producto de polimerización resultante de la etapa (b), dentro del intervalo de un 25 a un 80% en peso, especialmente dentro del intervalo de un 30 a un 75% en peso, preferentemente dentro del intervalo de un 35 a un
55 70% en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 40 a un 65% en peso, aún más preferentemente

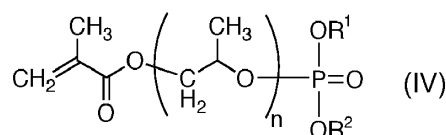
dentro del intervalo de un 45 a un 60% en peso, lo más preferentemente dentro del intervalo de un 45 a un 55% en peso; y/o

en el que la segunda etapa (paso) (b) se lleva a cabo en una atmósfera al menos esencialmente inerte, especialmente seleccionada entre nitrógeno y gases nobles, especialmente nitrógeno; y/o

- 5 en el que la segunda etapa (paso) (b) se lleva a cabo en forma de polimerización en emulsión, en particular en forma de polimerización en emulsión por radicales, preferentemente con tamaños de diámetro de la fase dispersa de 50 nm a 1 micrómetro.

8.- El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

- 10 en el que (iii) el monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM), que está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol, corresponde a la siguiente fórmula general (IV):



en la que en la fórmula (IV)

- R^1 y R^2 , independientemente entre sí, representan hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, preferentemente en el que ambos R^1 y R^2 representan hidrógeno al mismo tiempo,

- 15 • "n" es un número entero positivo dentro del intervalo de 2 a 200, especialmente dentro del intervalo de 2 a 100, preferentemente dentro del intervalo de 2 a 50, más preferentemente dentro del intervalo de 2 a 25;

y/o

- 20 en la que (iii) el monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM), que está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilato de polialquilenglicol, es una mezcla de ésteres de monoalquilfosfato de monometacrilato de polipropilenglicol y ésteres de dialquilfosfato de monometacrilato de polipropilenglicol, especialmente una mezcla de ésteres de mono(alquil- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$)fosfato de monometacrilato de polipropilenglicol y ésteres de di(alquil- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$)fosfato de monometacrilato de polipropilenglicol, especialmente según la fórmula (IV);

y/o

- 25 en la que (iii) el monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM) es un fosfato de monometacrilato de polipropilenglicol, especialmente un fosfato según la fórmula (IV), en la que tanto R^1 y R^2 representan hidrógeno al mismo tiempo;

y/o

en la que (iii) el monómero metacrílico que contiene grupo fosfato (PAM), que está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol, es Sipomer® PAM-200 de Rhodia Solvay Group; y/o

- 30 en la que (iii) el monómero metacrílico que contiene grupos fosfato (PAM), que está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol, se caracteriza por un peso molecular, especialmente un peso molecular promedio M_w , dentro del intervalo de 250 a 3.000 g/mol, especialmente dentro del intervalo de 300 a 600 g/mol, de forma preferida de aproximadamente 500 g/mol; y/o

- 35 en el que (iii) el monómero metacrílico que contiene grupos fosfato (PAM), que está seleccionado entre fosfatos y ésteres de fosfato de monometacrilatos de polialquilenglicol, se caracteriza por una viscosidad a 23 °C de ≤ 4.700 cP y/o una viscosidad a 25 °C de ≤ 5.500 cP y/o una temperatura de transición vítrea T_g de 0 °C y/o un índice de acidez total dentro del intervalo de 50 a 200 mg KOH/g.

9.- El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,

en el que la segunda etapa (paso) (b) va seguida por una etapa de pos-polimerización; especialmente

- 40 en el que la pos-polimerización se lleva a cabo para eliminar los monómeros residuales; y/o

en el que el método se lleva a cabo en ausencia de disolventes orgánicos y/o en ausencia de compuestos orgánicos volátiles (COV).

- 45 10.- Un sistema de revestimiento que proporciona propiedades protectoras contra la corrosión cuando se aplica a superficies metálicas, en particular en forma de una composición basada en agua, preferentemente en forma de dispersión,

en el que el sistema de revestimiento se puede obtener por medio de un método como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

5 11.- Uso de un sistema de revestimiento como se define en la reivindicación 10 para proporcionar protección contra la corrosión a superficies metálicas, especialmente superficies metálicas de hierro o aleaciones que contienen hierro, en particular acero, superficies metálicas de aluminio y aleaciones que contienen aluminio y superficies metálicas de magnesio y aleaciones que contienen magnesio, preferentemente hierro o superficies metálicas que contienen hierro, más preferentemente superficies de acero.

10 12.- Uso de un sistema de revestimiento como se define en la reivindicación 10 en pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes y acabados para proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas.

13.- Pinturas, lacas, barnices, colores, impregnaciones, vidriados, esmaltes y acabados con propiedades protectoras contra la corrosión, que comprenden un sistema de revestimiento según se define en la reivindicación 10.

15 14.- Un método para proporcionar propiedades protectoras contra la corrosión a superficies metálicas, en el que el método comprende una etapa de aplicar un sistema de revestimiento como se define en la reivindicación 10 a las superficies metálicas a las que se va a dotar de protección contra la corrosión.

15.- Una superficie metálica de un artículo, provista de propiedades protectoras contra la corrosión, en la que la superficie metálica ha sido tratada con un sistema de revestimiento como se define en la reivindicación 10, especialmente por medio del método de la reivindicación 14.

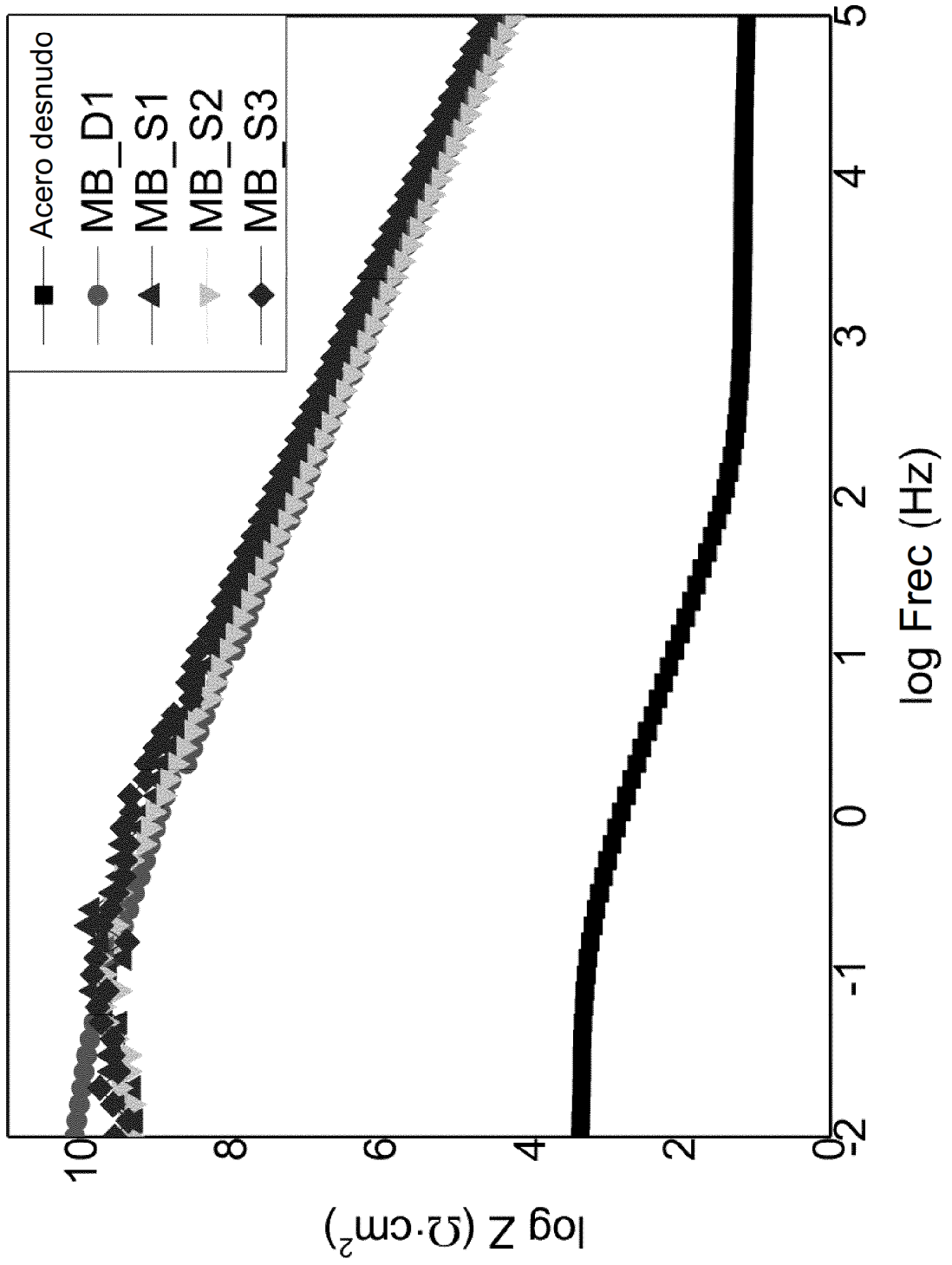


Fig. 1

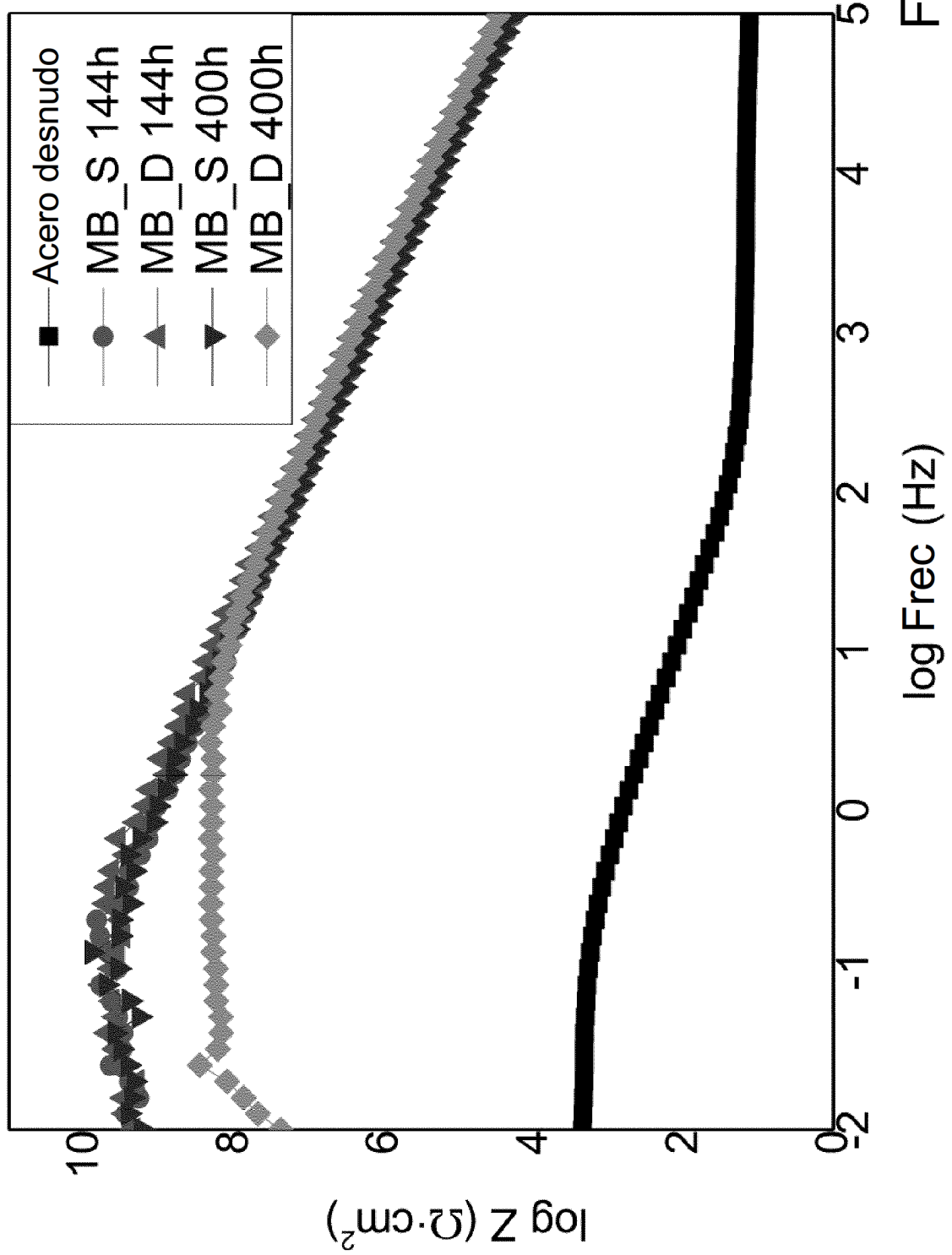


Fig. 2

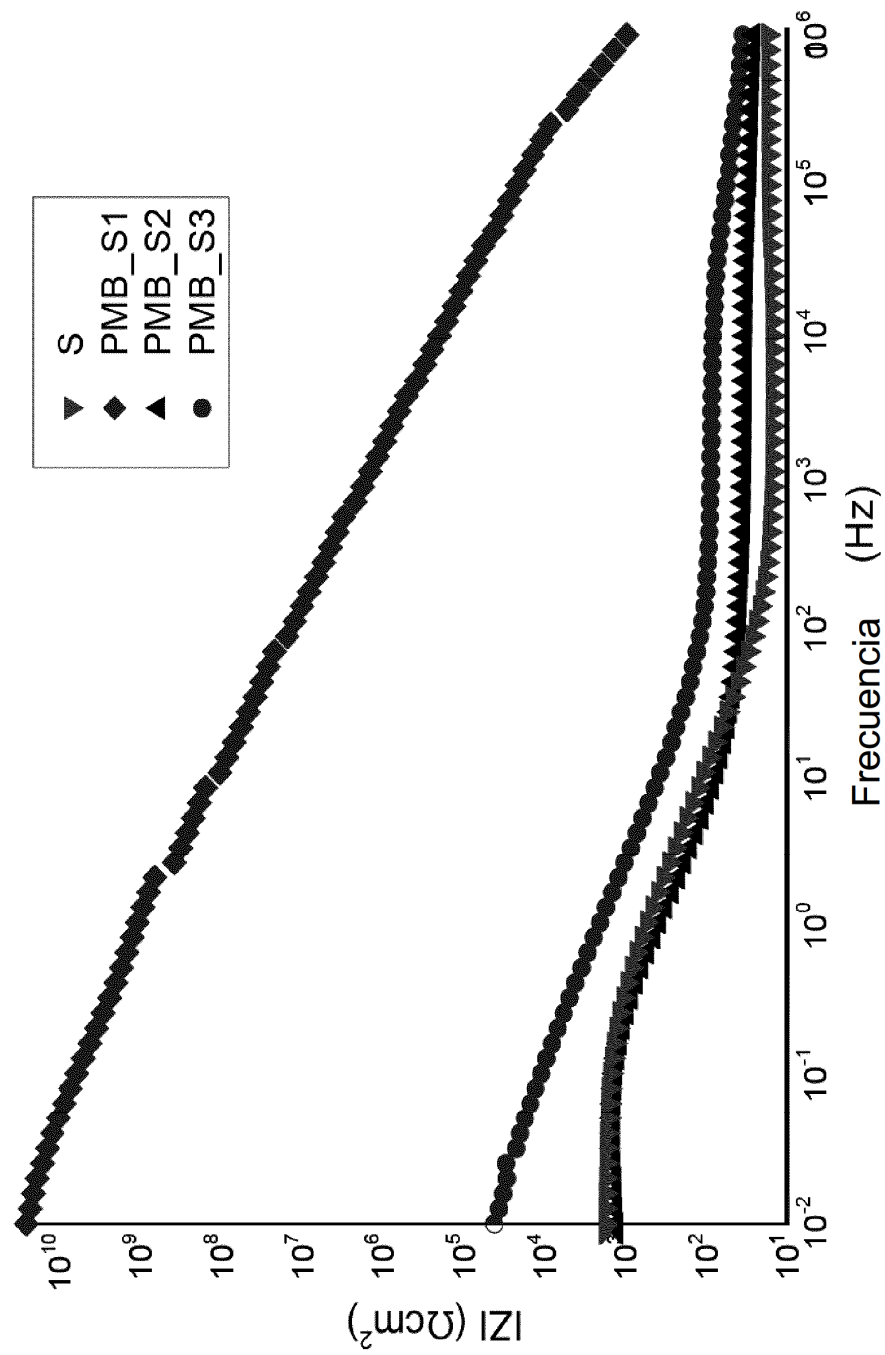


Fig. 3

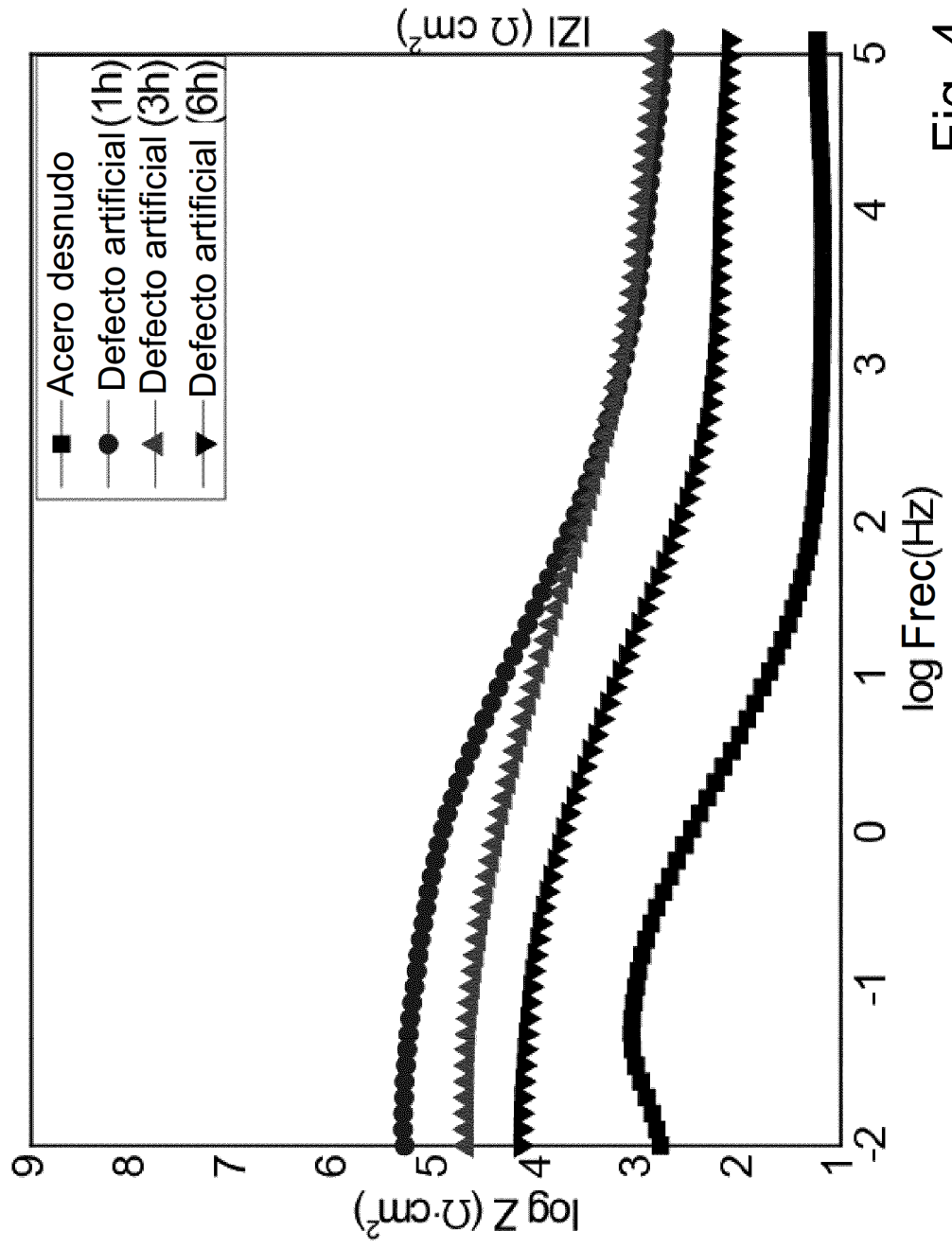


Fig. 4

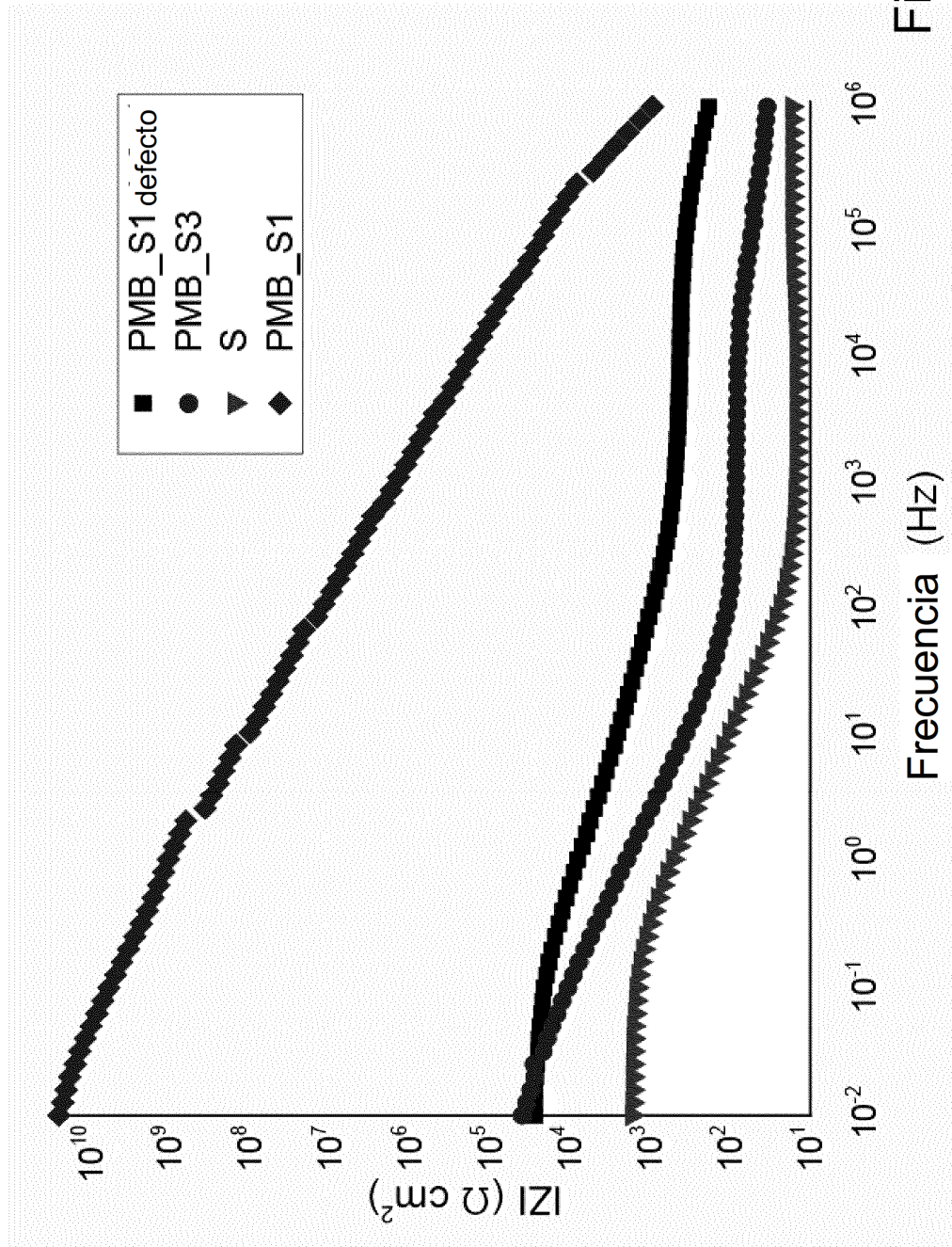


Fig. 5

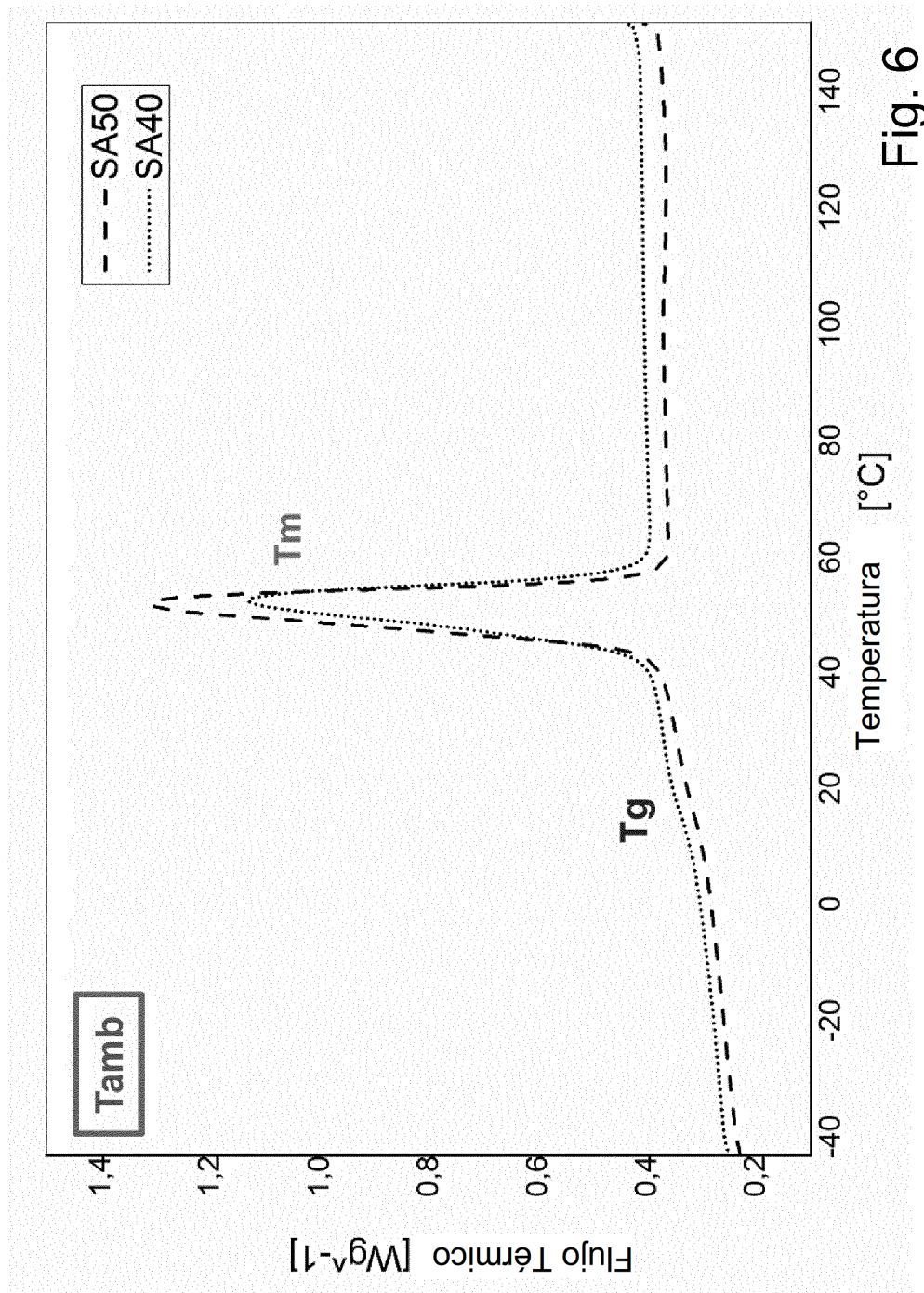


Fig. 6

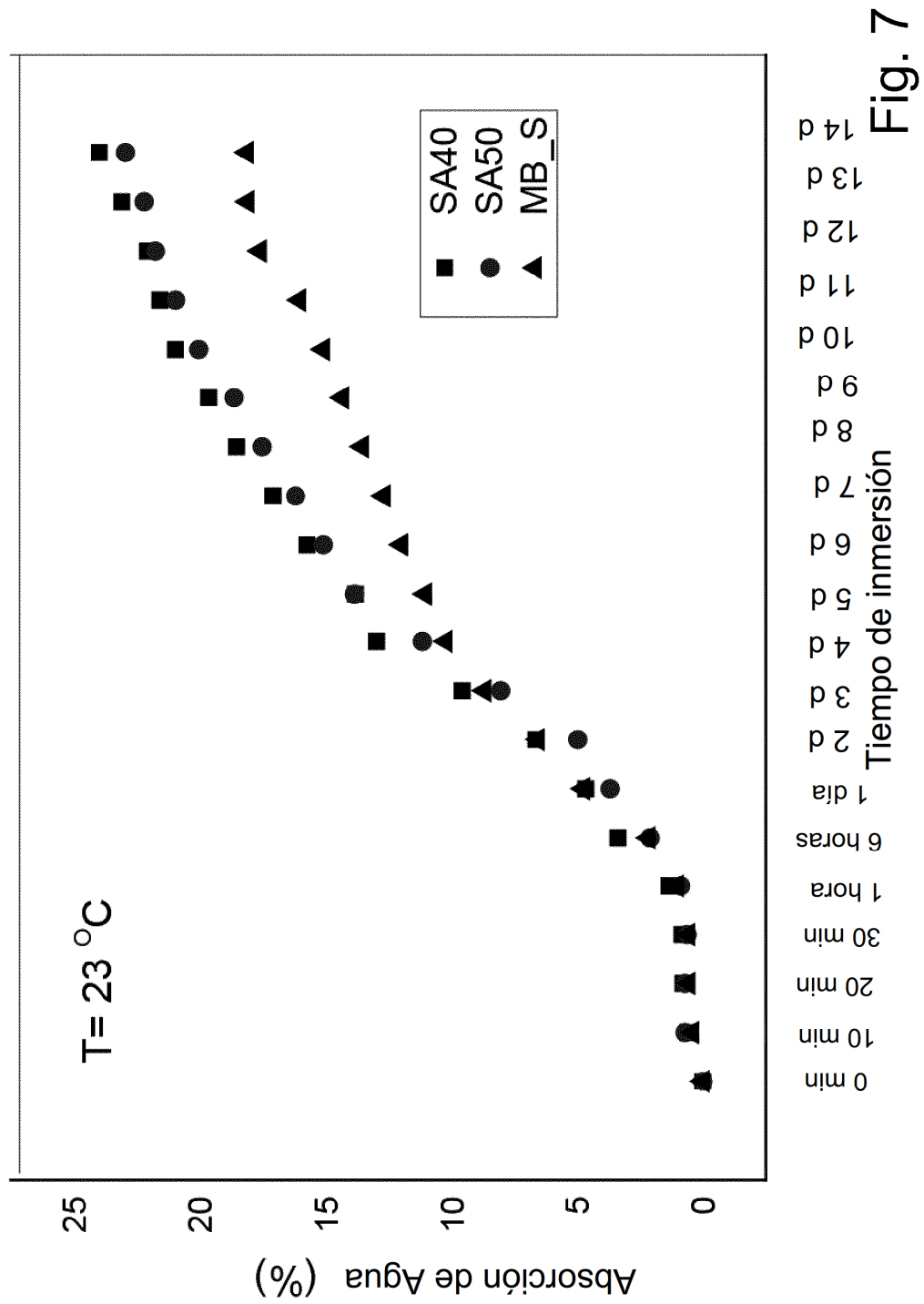


Fig. 7

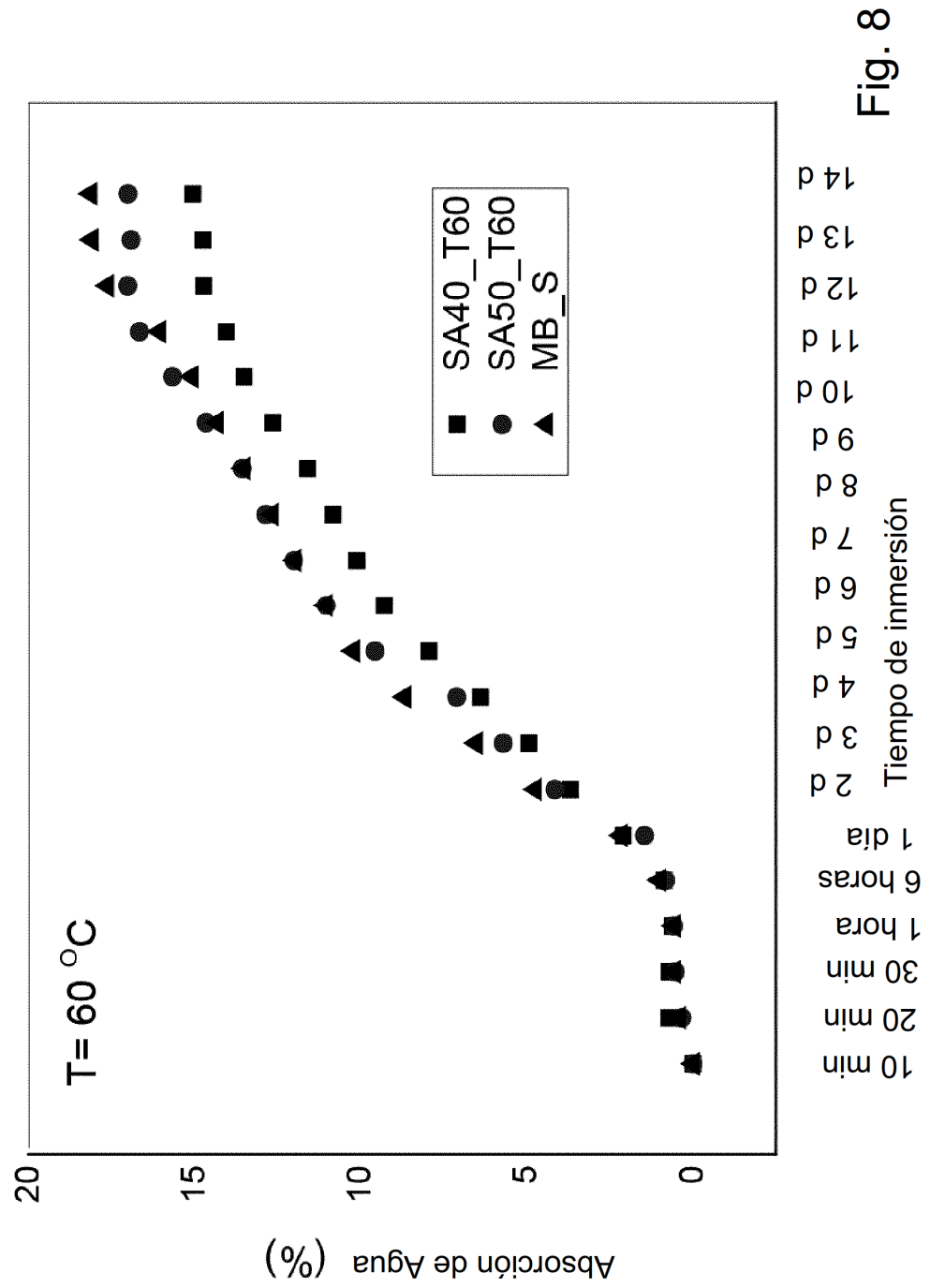


Fig. 8

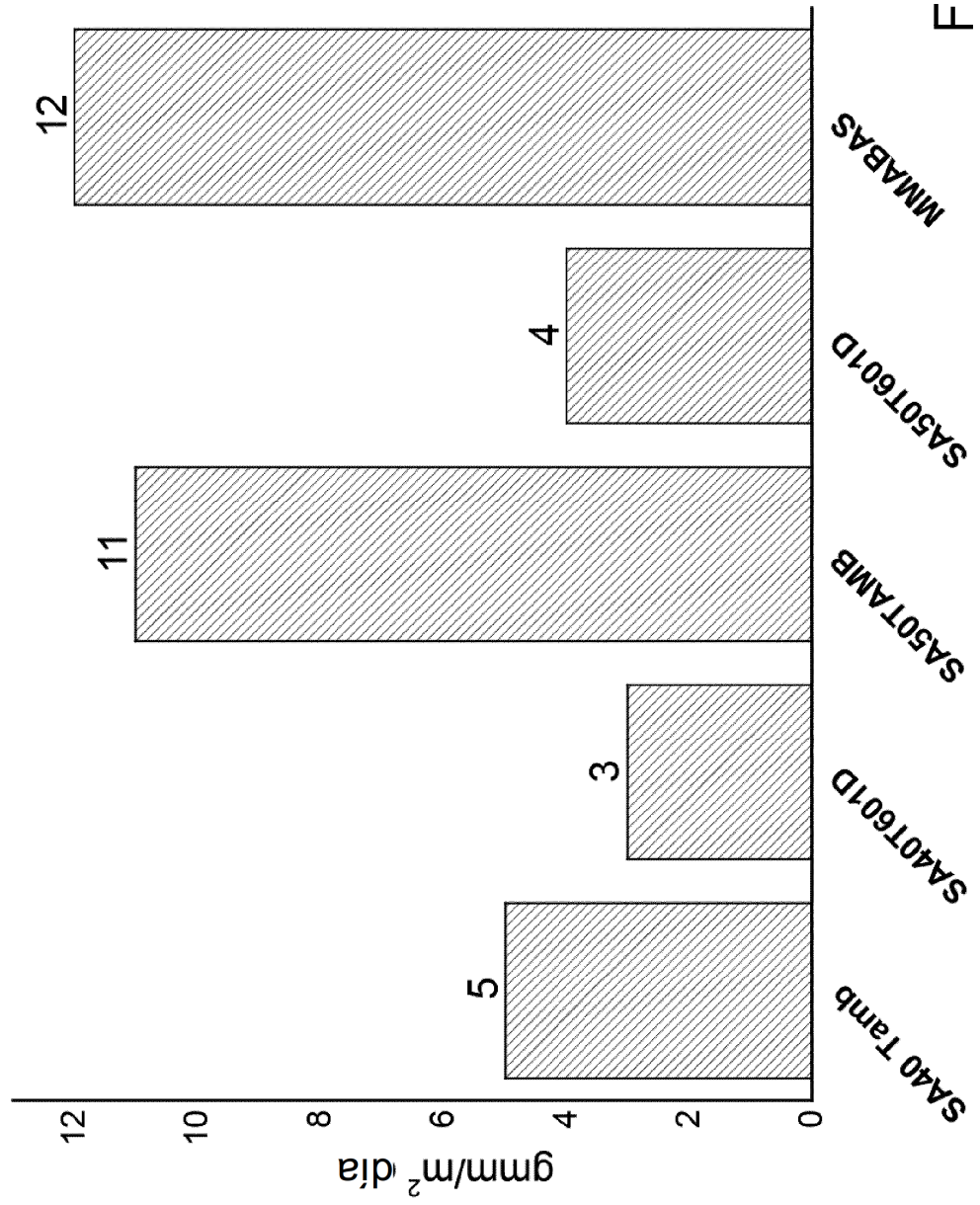


Fig. 9

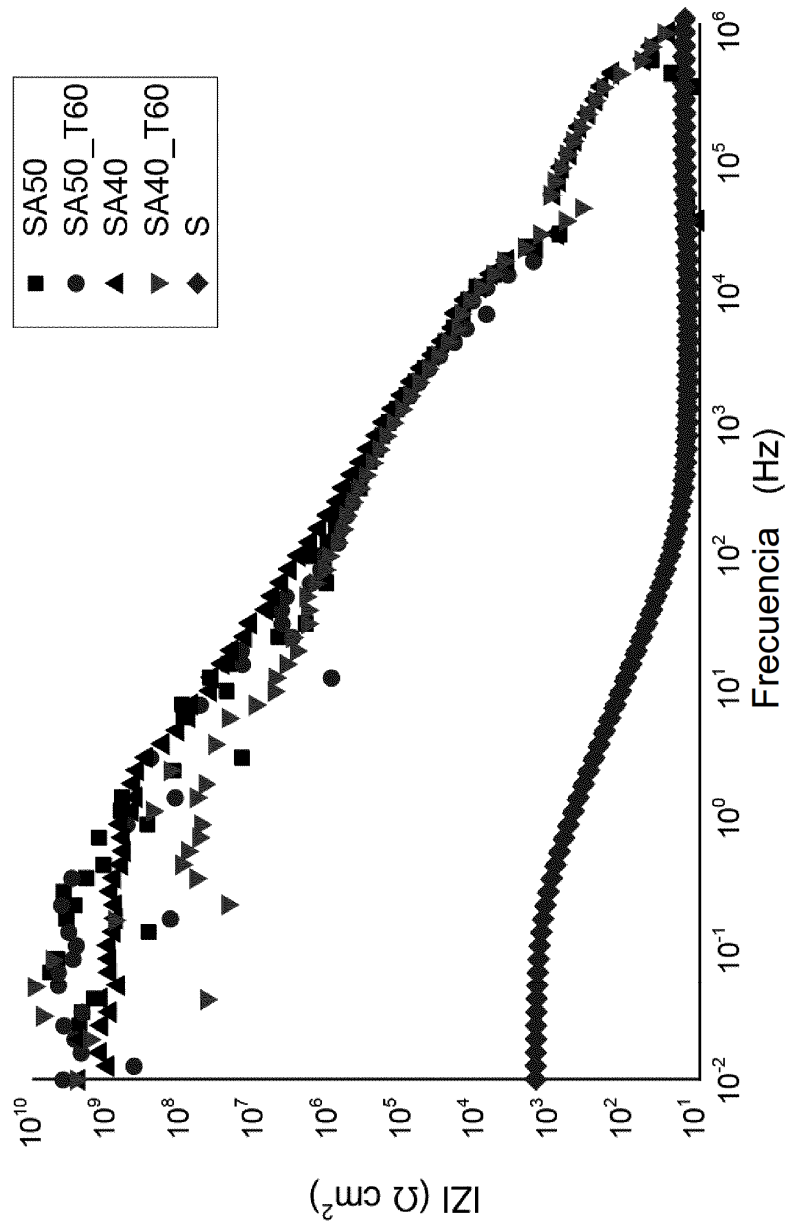


Fig. 10

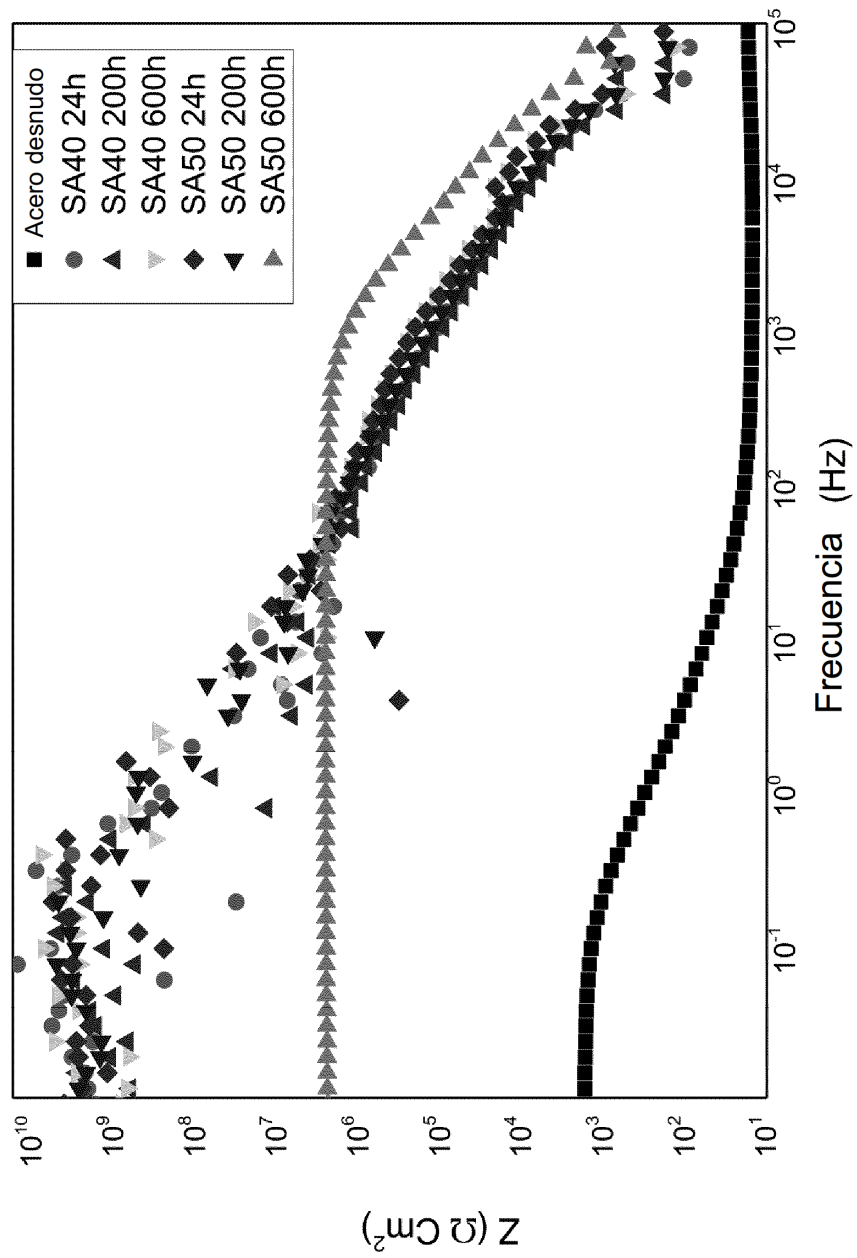


Fig. 11

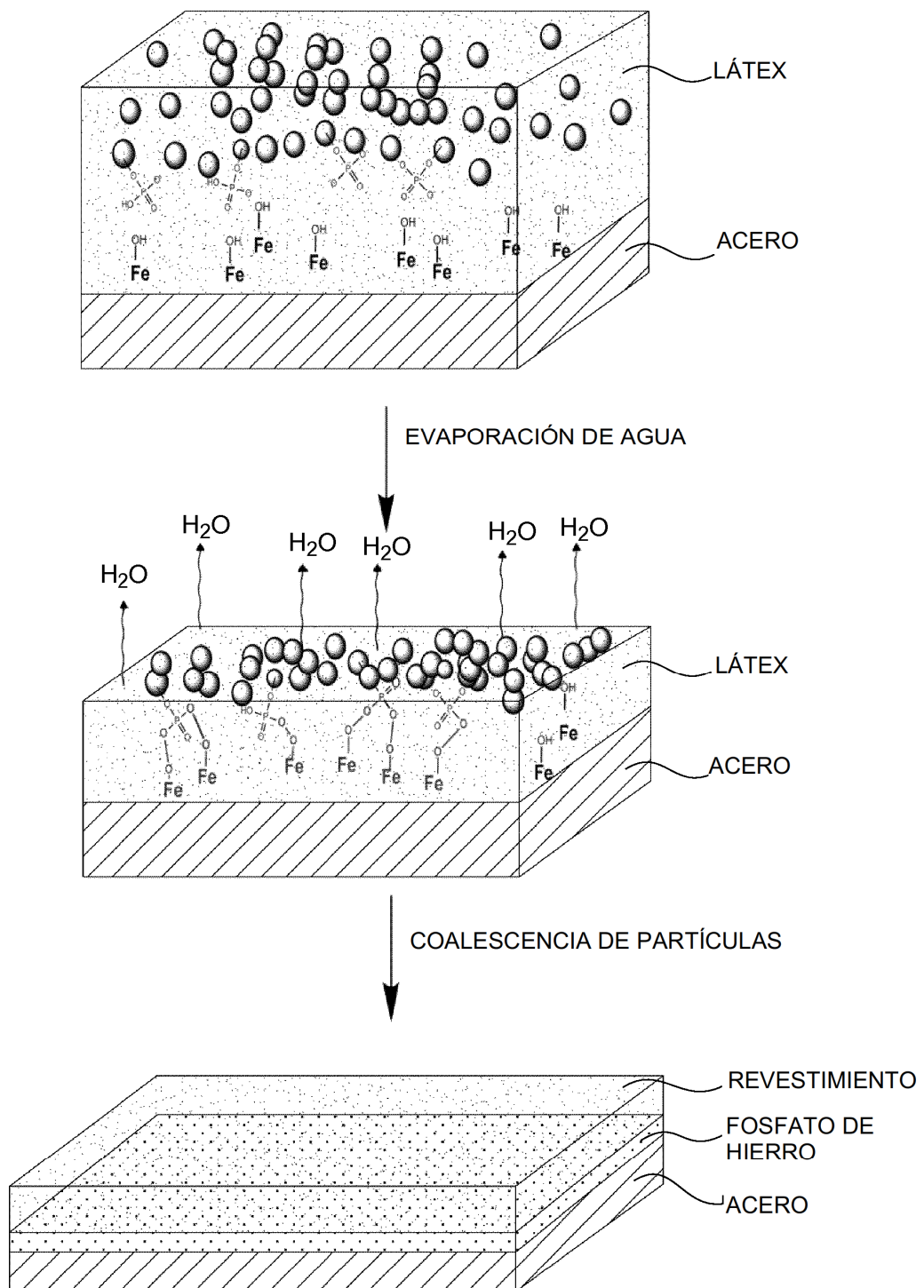


Fig. 12

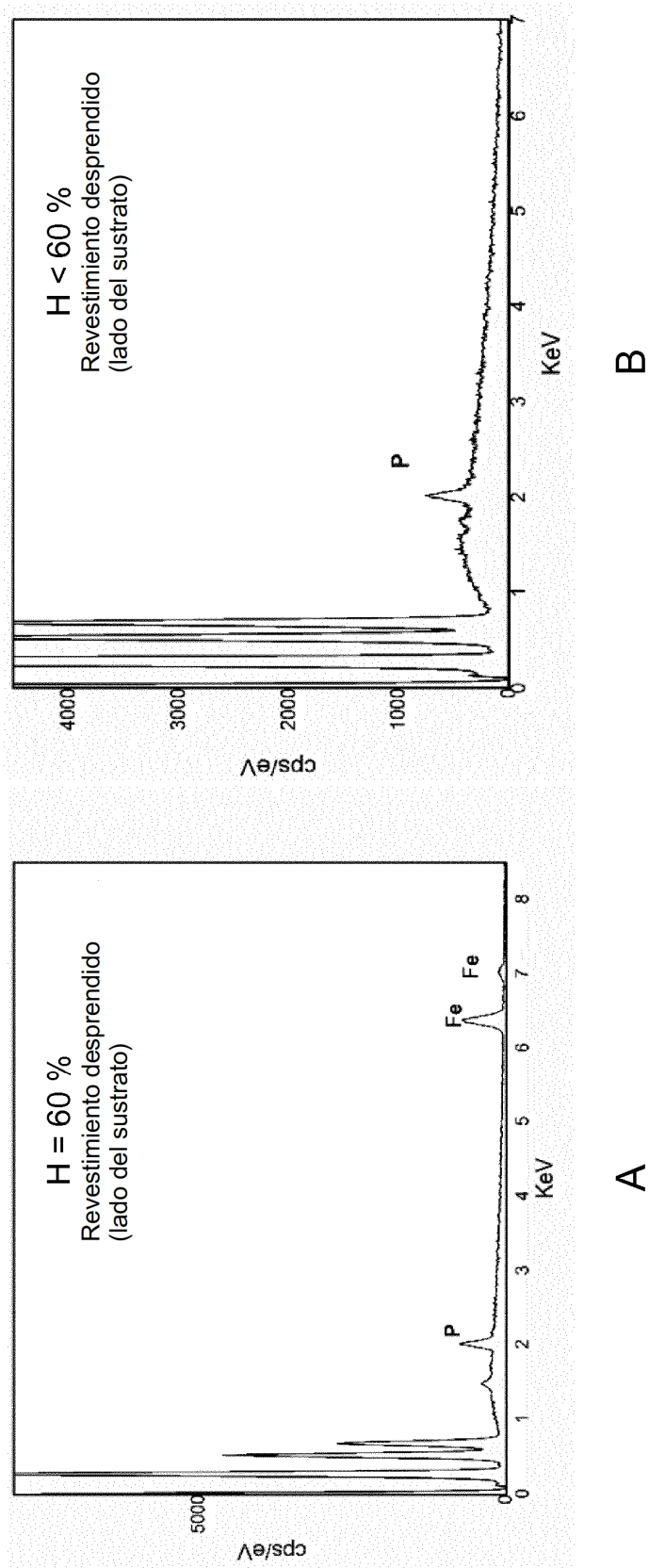


Fig. 13

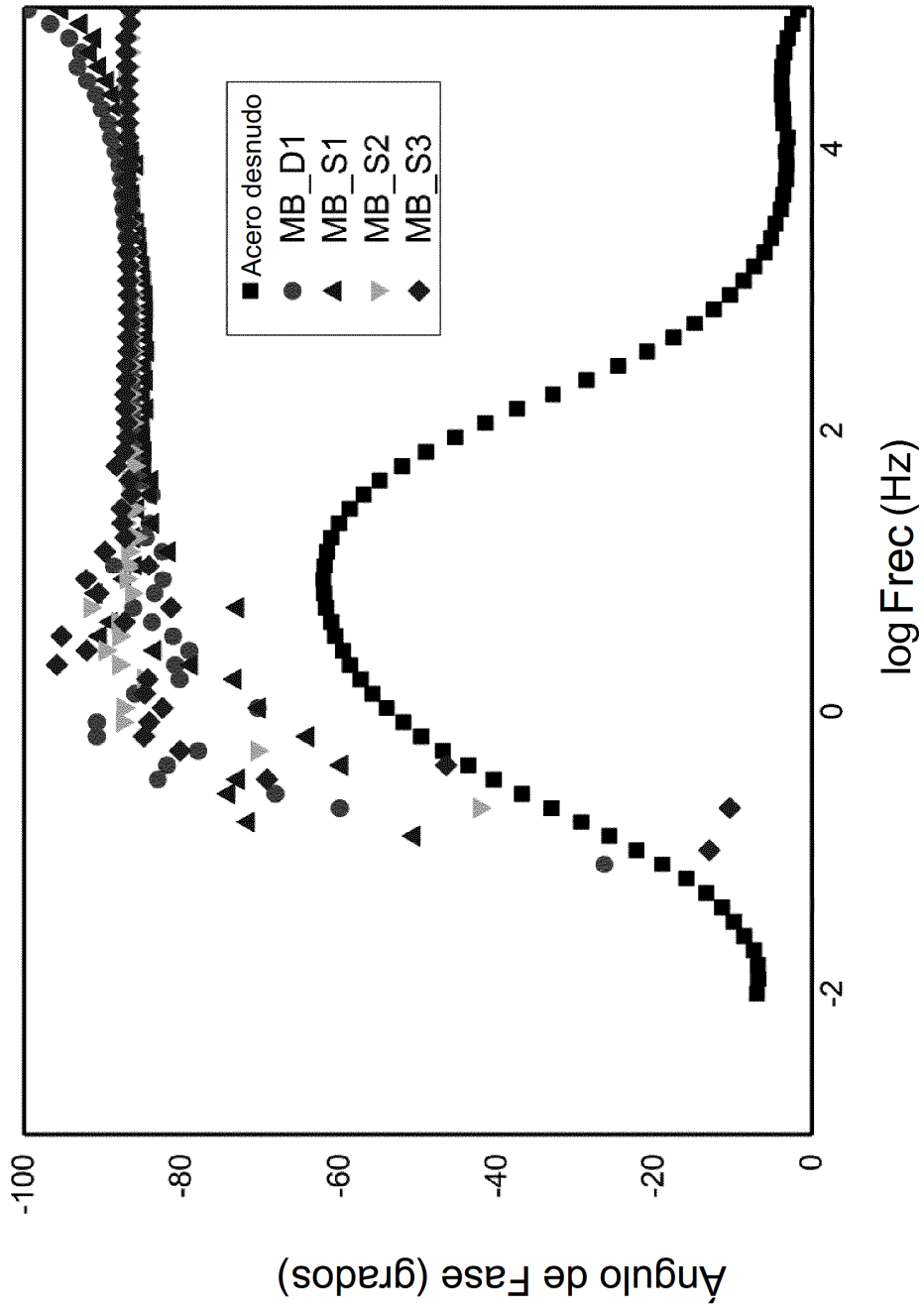


Fig. 14