

(11) Número de Publicação: **PT 1163297 E**

(51) Classificação Internacional:
C09D 4/00 (2006.01) **C09D 183/14** (2006.01)
C23C 22/02 (2006.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2000.02.04	(73) Titular(es): CHEMETALL PLC	
(30) Prioridade(s): 1999.02.05 US 245601	65 DENBIGH ROAD DENBIGH	
(43) Data de publicação do pedido: 2001.12.19	WEST,BLETCHLEY MK1 1PB	GB
(45) Data e BPI da concessão: 2007.08.08 118/2007	(72) Inventor(es): KEVIN BROWN ERWIN BARRY BINES JUN SONG NIE TANG	GB GB US US
	(74) Mandatário: ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA R DAS FLORES 74 4 AND 1249-235 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **MÉTODO PARA TRATAMENTO DE METAIS UTILIZANDO AIMINOSSILANOS SILANOS MULTI-SILIL-FUNCIONAIS EM MISTURA**

(57) Resumo:
MÉTODO PARA TRATAMENTO DE METAIS UTILIZANDO AIMINOSSILANOS SILANOS MULTI-SILIL-FUNCIONAIS EM MISTURA

RESUMO

"Método para tratamento de metais utilizando aminossilanos e silanos multi-silil-funcionais em mistura"

O invento refere-se a um método para melhorar a resistência à corrosão de um metal. O método compreende a aplicação de uma solução contendo um ou mais aminossilanos em mistura com um ou mais silanos multi-silil-funcionais a um substrato metálico de modo a formar um revestimento resistente à corrosão a longo prazo. O método é particularmente adequado para utilização em superfícies de aço laminado a frio, zinco, ferro, alumínio e liga de alumínio.

DESCRIÇÃO

"Método para tratamento de metais utilizando aminosilanos e silanos multi-silil-funcionais em mistura"

Antecedentes do invento

O presente invento refere-se a um método para o tratamento de metal. Mais particularmente, o invento refere-se a um método para melhorar a resistência à corrosão de um metal. O método possui uma utilidade particular quando o metal é subsequentemente pintado, ou em operações tais como a ligação de borracha a metais ou ligação de metais a metais que vão ser efectuadas ou são subsequentes ao tratamento do silano. O método compreende a aplicação de uma solução contendo um ou mais aminosilanos em mistura com um ou mais silanos multi-silil-funcionais a um substrato metálico de modo a formar um revestimento resistente à corrosão. O método é particularmente adequado para utilização para utilização em superfícies de aço laminado a frio, zinco, ferro, alumínio e liga de alumínio.

Descrição da arte relacionada

A maior parte dos metais é susceptível a alguma forma de corrosão, em particular, corrosão atmosférica, incluindo a formação de vários tipos de ferrugem. Tal corrosão pode afectar significativamente a qualidade de tais substratos metálicos, assim como a dos produtos produzidos a partir destes. Embora a corrosão possa ser frequentemente removida de tais substratos metálicos, estes processos são, frequentemente, onerosos a nível do tempo gasto e podem ainda diminuir a integridade do metal. Adicionalmente, quando são aplicados revestimentos de polímeros, tais como tintas, adesivos ou borrachas aos substratos metálicos, a corrosão do material metálico base pode provocar uma perda de adesão entre o revestimento de polímero e o metal base. Uma tal perda da adesão entre a camada de revestimento e o metal base pode, do mesmo modo, conduzir à corrosão do metal.

Uma folha metálica de aço revestido, tal como aço galvanizado, por exemplo, é utilizada em muitas indústrias,

incluindo a indústria automóvel, de construção e de equipamento. Na maioria dos casos, o aço galvanizado é pintado ou de outro modo revestido com uma camada de polímero para se conseguir um produto durável e esteticamente agradável. O aço galvanizado, contudo, desenvolve frequentemente "ferrugem branca" durante o armazenamento e o transporte. A ferrugem branca (também designada "mancha de armazenamento") é, tipicamente, provocada pela condensação da humidade sobre a superfície do aço galvanizado que reage com o revestimento de zinco. A ferrugem branca é esteticamente desagradável e confere ao aço galvanizado a capacidade de sofrer passos do processo subsequentes, tal como o de ser pintado ou de outro modo revestido com um polímero. Deste modo, antes de tal revestimento, a superfície de zinco do aço galvanizado deve ser pré-tratada de modo a remover a ferrugem branca que está presente, e evitar que esta se volte a formar por baixo da camada de polímero. Vários métodos são correntemente empregues para não apenas evitarem a formação da ferrugem branca durante o transporte e o armazenamento, mas também para evitar a formação da ferrugem branca por baixo de um revestimento de polímero (e.g. pintura).

Está bem estabelecido que a prevenção da formação da ferrugem branca em aço galvanizado tratado a quente durante o armazenamento e o transporte pode ser conseguida tratando a superfície do aço com um filme de cromato de estanho. Embora tais revestimentos de cromato proporcionem resistência à formação de ferrugem branca, o crómio é altamente tóxico e ambientalmente indesejável.

É também conhecido o emprego de um revestimento de conversão de fosfato em conjugação com um enxaguamento de cromato de modo a melhorar a aderência da tinta e a proporcionar protecção contra a corrosão. Acredita-se que o enxaguamento com cromato cobre os poros no revestimento de fosfato melhorando, deste modo, a resistência à corrosão e o desempenho de adesão. Novamente, contudo, é altamente desejável eliminar a utilização de cromato em conjunto. Infelizmente, contudo, o revestimento de conversão de fosfato não é, geralmente, eficaz sem o enxaguamento com cromato.

As ligas de alumínio que são particularmente susceptíveis à corrosão, tal como os elementos de liga utilizados para melhorar as propriedades mecânicas dos metais (e.g. cobre, magnésio e zinco) diminuirão a resistência à corrosão.

Recentemente, foram propostas várias técnicas para eliminar a utilização do cromato. Estas incluem os passos de proporcionar uma solução alcalina aquosa compreendendo um silicato inorgânico e um sal de um metal numa quantidade para revestir uma folha de aço, seguido por tratamento do revestimento de silicato com um silano organofuncional (Patente U.S. N.º 5108793).

A patente U.S. N.º 5292549 descreve o enxaguamento de uma folha metálica com uma solução aquosa contendo baixas concentrações de um silano organofuncional e um agente de reticulação de modo a proporcionar uma protecção temporária contra a corrosão. O agente de reticulação reticula o silano organofuncional para formar um filme de siloxano mais denso. A gama de razões de silano em relação ao agente de reticulação é de 20:1-2:1.

Em WO 98/30735 descreve-se um método para evitar a corrosão utilizando 2 soluções de tratamento, aplicadas separadamente. A primeira solução emprega um agente de reticulação multi-silil-funcional enquanto que a segunda solução emprega um silano organofuncional.

A patente U.S. N.º 5433976 descreve o enxaguamento de uma folha metálica com uma solução alcalina contendo um silicato ou aluminato dissolvido, um silano organofuncional e um agente de reticulação de modo a formar uma camada de compósito insolúvel contendo siloxano.

Em WO 98/19798 refere-se um método para evitar a corrosão de uma folha metálica efectuado pela aplicação de uma solução contendo um ou mais silanos vinílicos hidrolisados à folha metálica. O método é particularmente útil como um passo de pré-tratamento anterior à pintura do aço galvanizado dado que as funcionalidades vinílicas provêm a adesão entre a superfície metálica e o revestimento de tinta. Uma desvantagem, contudo, é a de que os silanos vinílicos não se

ligam particularmente bem à superfície metálica.

Em U.S. Re. 34675 (re-publicação de US 4489085) descreve um agente de ligação e composições de primário que compreende um agente de ligação de silano convencional e um composto bis(trialcoxi)organo e produtos parcialmente hidrolisados de tais misturas.

Sumário do invento

É um objecto do presente invento proporcionar um método para proporcionar resistência à corrosão a longo prazo a um substrato metálico.

É outro objecto do presente invento proporcionar um método para proporcionar um revestimento para conferir resistência à corrosão a longo prazo a um substrato metálico que emprega essencialmente um processo de tratamento com um único passo.

É ainda um objecto do presente invento proporcionar uma solução de tratamento para proporcionar um revestimento para conferir resistência à corrosão a longo prazo a um substrato metálico em que a composição de tratamento não necessita de ser removida antes da pintura.

É ainda um objecto do presente invento proporcionar um revestimento de tratamento e uma solução para promover a ligação de borracha ao metal.

É ainda um objecto do presente invento proporcionar uma solução de tratamento para promover a ligação de metal a metal utilizando adesivos.

Os objectos precedentes podem ser conseguidos, de acordo com um aspecto do presente invento, proporcionando a utilização de uma solução consistindo de um ou mais aminossilanos hidrolisados ou parcialmente hidrolisados, uma ou mais folha de silanos multi-silil-funcionais hidrolisados ou parcialmente hidrolisados, um solvente e, opcionalmente, um ácido para melhorar a resistência à corrosão de um substrato metálico, utilizando um método consistindo dos

passos:

- (a) limpeza de um substrato metálico através de um solvente e/ou uma solução alcalina;
- (b) aplicação directa à superfície limpa do substrato de um revestimento de longo prazo através do contacto do substrato metálico com a solução e remoção substancial do solvente, e
- (c) aderência do revestimento de polímero directamente ao referido revestimento a longo prazo de silanos.

O substrato metálico é, preferencialmente, seleccionado do grupo constituído por

- aço;
- aço revestido com um metal escolhido do grupo constituído por: zinco, liga de zinco, alumínio e liga de alumínio;
- ferro;
- zinco e ligas de alumínio;
- alumínio;
- e
- liga de alumínio.

Descrição detalhada das concretizações preferidas

Os requerentes verificaram que a resistência à corrosão do metal, particularmente aço laminado a frio, aço revestido com um metal escolhido do grupo constituído por zinco, liga de zinco, alumínio e liga de alumínio, alumínio e liga de alumínio per se e ferro, pode ser melhorada por aplicação de uma solução de tratamento contendo um ou mais aminossilanos hidrolisados ou parcialmente hidrolisados ao referido metal, em que a solução de tratamento contém, adicionalmente, um ou mais silanos multi-silil-funcional, possuindo quer 2 quer 3 grupos sililo trissubstituídos ao metal, em que o(s) silano(s) multi-silil-funcional foi pelo menos parcialmente hidrolisado(s). A solução de tratamento forma um revestimento resistente à corrosão a longo termo após cura.

A provisão de um revestimento para conferir resistência à corrosão a longo prazo é surpreendentemente superior aos tratamentos à base de cromato convencionais. Adicionalmente,

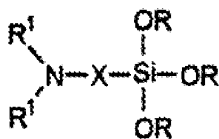
o revestimento proporciona uma adesão superior do substrato metálico à tinta, borracha, adesivo ou outras camadas de polímero.

Adicionalmente às propriedades de prevenção da corrosão acima mencionadas do método de tratamento do presente pedido de patente, o autor do pedido de patente verificou também que os revestimentos acima mencionados apresentam uma utilidade particular na promoção da ligação da borracha ao metal e da ligação de metal a metal utilizando adesivos.

Os métodos de tratamento do presente invento podem ser utilizados em qualquer um de uma variedade de substratos metálicos incluindo, particularmente, aço laminado a frio, aço revestido com um metal escolhido do grupo constituído por zinco, liga de zinco, alumínio e liga de alumínio, alumínio e liga de alumínio *per se* e ferro. O método do presente invento é realizado por aplicação ao metal de uma solução de tratamento contendo um ou mais aminossilanos hidrolisados ou parcialmente hidrolisados ao referido metal, em que a solução de tratamento contém, adicionalmente, um ou mais silanos multi-silil-funcionais possuindo quer 2 quer 3 grupos sililo trissubstituídos, em que em que o(s) silano(s) multi-silil-funcional foi, pelo menos, parcialmente hidrolisado.

Tal como aqui utilizado, o termo alifático ou aromático "substituído" significa um grupo alifático ou aromático em que o esqueleto de carbono pode ter um heteroátomo localizado dentro do esqueleto ou um heteroátomo ou um grupo contendo um heteroátomo ligado ao esqueleto de carbono.

Os aminossilanos preferidos que podem ser empregues no presente invento possuem cada um único grupo sililo trissubstituído, em que os substituintes são individualmente escolhidos do grupo constituído por alcoxi, aciloxi e ariloxi. Deste modo, os aminossilanos que podem ser utilizados no presente invento podem ter uma estrutura geral

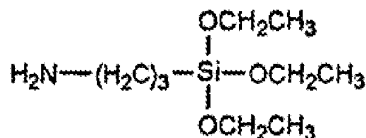


em que R é escolhido do grupo constituído por hidrogénio, alquilo C₁-C₂₄, preferencialmente alquilo C₁-C₆, acilo C₂-C₂₄, preferencialmente acilo C₂-C₄, e cada R pode ser o mesmo ou diferente. Preferencialmente R é individualmente escolhido do grupo constituído por hidrogénio, etilo, metilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo e acetilo.

X é um grupo seleccionado do grupo constituído por uma ligação, um grupo alifático, olefínico ou aromático substituído ou não substituído. Preferivelmente X é seleccionado do grupo constituído por uma ligação, alquileno C₁-C₆, alcenileno C₂-C₆, alquileno C₁-C₆, substituído com pelo menos um grupo amino, alcenileno C₂-C₆ substituído com pelo menos um grupo amino, arileno e alquilarileno.

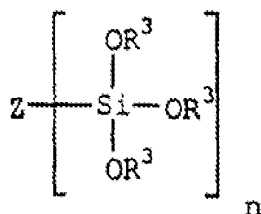
R¹ é um grupo individualmente seleccionado do grupo constituído por alquilo C₁-C₆, alcenilo C₂-C₆, alquilo C₁-C₆ substituído com pelo menos um grupo amino, alcenilo C₂-C₆ substituído com pelo menos um grupo amino, arileno e alquilarileno. Preferivelmente, R¹ é individualmente seleccionado do grupo constituído por hidrogénio, etilo, metilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo e acetilo.

O particular aminossilano preferido empregue no método do presente invento é o γ-aminopropiltriethoxissilano, que será referido como γ-APS, e tem a estrutura:



Pode ser empregue mais do que um silano multi-silil-funcional na solução de tratamento. O ou cada um dos silanos multi-silil-funcionais possui, pelo menos, 2 grupos sililo

trissubstituídos, em que os substituintes são individualmente escolhidos do grupo constituído por alcoxi e aciloxi. Preferencialmente, o silano multi-silil-funcional do presente invento possui a estrutura geral

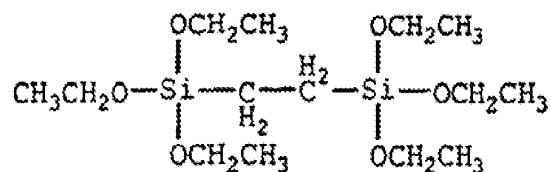


em que Z é seleccionado do grupo constituído por quer uma ligação, quer um grupo alifático ou aromático; cada R^3 é um grupo alquilo ou acilo e n é 2 ou 3.

Cada R^3 é escolhido do grupo constituído por hidrogénio, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, preferencialmente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, acilo $\text{C}_2\text{-C}_{24}$, preferencialmente acilo $\text{C}_2\text{-C}_4$ e podem ser o mesmo ou diferentes. Preferencialmente cada R^3 é individualmente seleccionado do grupo constituído por hidrogénio, etilo, metilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo e acetilo.

Preferivelmente, Z é seleccionado do grupo constituído por uma ligação, alquileno $\text{C}_1\text{-C}_6$, alcenileno $\text{C}_2\text{-C}_6$, alquileno $\text{C}_1\text{-C}_6$ substituído com pelo menos um grupo amino, alcenileno $\text{C}_2\text{-C}_6$ substituído com pelo menos um grupo amino, arileno e alquilarileno. No caso em que Z é uma ligação, o silano multifuncional compreende dois grupos sililo trissubstituídos que estão ligados directamente um ao outro.

O silano multi-silil-funcional preferido é o 1,2-bis-(triethoxysilil)etano, referido como BTSE e possuindo a estrutura:



Outros silanos multi-silil-funcionais incluem o 1,2-bis-(trimetoxisilil)etano (TMSE) e o 1,6-bis-(trialcaxisilil)-hexanos (incluindo os 1,6-bis-(trimetoxisilil)-hexanos), 1,2-bis-(triethoxisilil)etileno, 1,4-bis-(trimetoxisililetil)-benzeno, e bis-(trimetoxisililpropil)amina.

O aminossilano e os silanos multifuncionais acima descritos devem ser, pelo menos parcialmente e, preferencialmente, completamente hidrolisados de modo a que os silanos se liguem à superfície metálica. Durante a hidrólise, os grupos alquilo ou acilo (*i.e.* as porções "R" e "R³") são substituídos com um átomo de hidrogénio. Tal como aqui utilizado, o termo "parcialmente hidrolisado" significa simplesmente que apenas uma porção dos grupos alquilo ou acilo no silano foram substituídos com um átomo de hidrogénio. Os silanos devem ser preferencialmente hidrolisados numa extensão em que, pelo menos, dois dos grupos alquilo ou acilo foram substituídos com um átomo de hidrogénio. A hidrólise dos silanos pode ser conseguida meramente por mistura dos silanos com água e incluindo opcionalmente um solvente, tal como um álcool, de modo a melhorar a solubilidade.

Uma vantagem significativa do presente invento é a de que a solução de tratamento pode ser directamente aplicada sobre a superfície do metal sem necessidade de uma camada subjacente de silicatos, aluminato ou outro revestimento. Outra vantagem significativa é a utilidade e a conveniência para o utilizador de um tratamento de um passo.

O presente invento é particularmente adequado se, subsequentemente ao tratamento do substrato metálico ter sido feito, o substrato metálico for pintado ou revestido com um polímero, tal como um adesivo ou uma borracha. Isto pode ocorrer após um ou mais tratamentos com silano, e com vantagem após cura do(s) referido(s) tratamento(s) com silano.

O pH da solução é também, preferencialmente, mantido abaixo de cerca de 7 e, muito preferencialmente, entre cerca de 3 e cerca de 6, de modo a melhorar a hidrólise. O pH pode ser ajustado, por exemplo, por adição de um ácido, tal como o ácido acético, oxálico, fórmico ou propiónico. Se for

permitido que o pH aumente acima de cerca de 7, o silano multifuncional hidrolisado pode começar a polimerizar através de uma reacção de condensação. Se for permitido que isto ocorra, a resistência à corrosão será significativamente reduzida uma vez que o silano pode não se ligar fortemente à superfície metálica.

A concentração dos silanos multi-silil-funcionais, tais como o BTSE, na solução deve estar entre cerca de 0,1% e cerca de 10%, preferencialmente maior do que 0,1%. Mais preferencialmente, é preferida uma concentração entre cerca de 0,4% e cerca de 3%, muito preferencialmente cerca de 2%.

A concentração dos aminosilanos na solução deve estar entre 0,1 e 10%. Mais preferencialmente, uma concentração entre cerca de 0,2% e cerca de 2%, muito preferencialmente é preferido cerca de 1%.

A razão entre os aminosilanos e os silanos multi-silil-funcionais é essencial para a eficácia do presente invento para proporcionar resistência à corrosão a longo prazo. O termo "longo prazo", tal como aqui utilizado, é em relação ao revestimento "protecção temporária contra a corrosão", tal como a descrita na patente U.S. 5292549, em que é reivindicado que "o filme de siloxano pode ser removido por enxaguamento da folha de aço revestida metálica com uma solução alcalina antes de revestir a folha com um revestimento de conversão de fosfato e uma tinta." No contexto da resistência à corrosão "longo prazo" significa um revestimento que resiste a ser lavado ou removido. O presente invento apresenta propriedades superiores na superfície do metal e resiste a ser removido por uma solução alcalina. Este aspecto pode ser avaliado utilizando uma solução alcalina de enxaguamento, tal como apresentada no Exemplo 9, para tentar remover os revestimentos do presente invento. As razões de aminosilanos em relação aos silanos multi-silil-funcionais utilizadas no presente invento estão na gama de 4:1-1:8, preferencialmente 2:1-1:4, mais preferencialmente uma razão superior a 1:2.

Embora uma solução mais concentrada venha a proporcionar uma maior espessura de filme sobre o metal, isto aumenta os

custos. Além disso, filmes mais espessos são frequentemente fracos e frágeis. A espessura do filme está geralmente na gama de 0,05-0,2 μm .

Deve notar-se que a concentração dos silanos aqui discutida e reclamada é toda medida em termos de razão entre a quantidade de silanos multi-silil-funcionais não hidrolisados empregues (*i.e.* antes da hidrólise), e o volume total dos componentes da solução de tratamento (*i.e.* silanos, água, solventes opcionais e ácidos para ajuste do pH). Adicionalmente, as concentrações referem-se à quantidade total de silanos multi-silil-funcionais não hidrolisados adicionados, como silanos múltiplos que podem ser opcionalmente empregues nesta solução de tratamento.

A temperatura da solução não é crítica. Temperaturas até 0°C devem ser satisfatórias. Não existe necessidade de aquecer a solução mas uma temperatura entre 15 e 60°C para o banho durante o tratamento será satisfatória. Temperaturas mais altas podem provocar polimerização do silano (*i.e.* estas podem encurtar a duração no banho) e não trarão benefício.

Dado que a solubilidade em água de alguns dos silanos utilizados pode ser limitada, a solução de tratamento pode, opcionalmente, incluir um ou mais solventes, tais como álcoois, de modo a aumentar a solubilidade do silano. O álcool pode também aumentar a estabilidade da solução de tratamento, assim como a molhabilidade do substrato metálico. A utilização de álcoois ou outros solventes não aquosos, tais como a acetona é também particularmente útil para substratos metálicos que são propensos à corrosão após contacto com água (tal como a corrosão galvânica de certas ligas, incluindo CRS). Álcoois particularmente preferidos incluem: metanol, etanol, propanol, butanol e isómeros destes. A quantidade empregue dependerá da solubilidade dos silanos multi-silil-funcionais particulares na solução de tratamento e, deste modo, a gama de concentração do álcool na água na solução de tratamento do presente invento está na razão de 1:99 a 99:1 (em volume). Deve haver álcool suficiente para assegurar, pelo menos, uma hidrólise parcial do silano e, deste modo, é preferido que, pelo menos, 5 partes de água sejam empregues por cada 95 partes de álcool. Os álcoois podem, contudo, ser

inteiramente omitidos se o(s) silano(s) for solúvel em água. Quando são empregues álcoois, metanol e etanol são os álcoois preferidos.

A preparação da própria solução de tratamento é fácil de compreender. Os aminossilanos não hidrolisados são pré-hidrolisados diluindo com água para obter uma concentração desejada. O pH pode ser ajustado utilizando um ácido, tal como descrito atrás. O BTSE é pré-hidrolisado utilizando um método semelhante e as soluções são misturadas e o pH é ajustado utilizando ácido. O álcool pode, opcionalmente, ser empregue para auxiliar a solubilidade ou a estabilidade, tal como requerido. Na prática, os banhos serão reabastecidos com os silanos utilizados no invento. Estes podem ser fornecidos pré-hidrolisados e pré-misturados como um concentrado diluível em água.

O substrato metálico a ser tratado é, preferencialmente, limpo com solvente e/ou solução alcalina (através de técnicas bem conhecidas na arte precedente) antes da aplicação da composição de tratamento acima descrita do presente invento. A solução de tratamento pode ser então aplicada ao metal limpo quer mergulhando o metal na solução (também referido como "enxaguamento"), quer pulverizando a solução sobre a superfície do metal, ou mesmo esfregando ou escovando a solução de tratamento sobre o substrato metálico. Na verdade, pode ser empregue qualquer método que deixe um filme substancialmente uniforme sobre a superfície. Quando o método de aplicação preferido de mergulho é empregue, a duração da imersão não é crítica, dado que geralmente não afectará a espessura do filme resultante. É preferido que o tempo de mergulho seja entre cerca de 2 segundos e cerca de 50 minutos, preferencialmente entre cerca de 0,5 minutos e 2 minutos para assegurar um completo revestimento do metal.

O revestimento de tratamento com silano pode ser curado a uma temperatura entre cerca de 40°C e 180°C. O tempo de cura é dependente da temperatura de cura embora este tempo não seja crucial. É suficiente secar apenas o artigo no tempo mais curto possível. Após a cura, uma segunda solução de tratamento pode ser aplicada ou a primeira solução de tratamento pode ser reaplicada e curada, se desejado. Os

tempos de cura podem ser entre 0,5 minutos e 1 hora mas preferencialmente é utilizado um tempo de cura entre cerca de 0,5 minutos e 3 minutos. A cura ocorrerá eventualmente mesmo à temperatura ambiente ao longo de um período de tempo suficiente. O substrato metálico pode ser imediatamente pintado mas isto não é essencial.

Os exemplos abaixo demonstram alguns dos resultados superiores e inesperados obtidos empregando os métodos do presente invento.

Os pré-tratamentos correntes, pré-tratamentos comparativos e os testes utilizados na avaliação da eficácia do presente invento, são os seguintes:

Testes

Os testes de corrosão acelerada são o da norma BS 6496 Pulverização de Sal de Ácido Acético para o alumínio o da norma BS 6497 Pulverização de Sal de Ácido Acético para o zinco, o da norma ASTM B117 Pulverização de Sal Neutro para aço e zinco. Ambos estes métodos foram aplicados para testes de 1000 horas.

Um teste mais curto foi introduzido para acelerar o processo de selecção e verificou-se que originava uma correlação próxima dos resultados em conjuntos de substratos de teste com o método de pulverização de sal. Este teste mais curto compreendeu a imersão de painéis classificados numa solução de cloreto de sódio a 2% em peso a 55°C, pH 7±0,25, durante 5 dias e examinou-se a extensão da tinta solta.

A adesão da tinta foi avaliada utilizando o impacto inverso de acordo com a norma BS 3900 parte E3 e um método de empeno modificado em que o filme de tinta é classificado ao longo do substrato metálico com um padrão reticulado de linhas ortogonais espaçadas de 1,5 mm para gerar 100 quadrados individuais de tinta seguido de encurvamento de acordo com a norma BS 3900 parte E4 até uma certa profundidade. Após o embutimento, aplica-se fita adesiva para estabelecer o grau de tinta que se destaca induzido pela distorção do metal. A perda é expressa como o número de

quadrados que se separam (= percentagem do padrão reticulado).

Painéis de alumínio com uma pintura de revestimento em pó foram também sujeitos a um teste de cozedura sob pressão de acordo com a norma BS 6496 parte 17.

Concentrados

Os produtos químicos de pré-tratamento são normalmente fornecidos sob a forma de concentrado que é diluído com água para gerar a solução de trabalho. Foram até agora preparadas duas soluções de concentrado que apresentavam características de armazenamento estáveis:

- 1) BTSE 4% vol + APS 2% vol em etanol + água
- 2) BTSE 8% vol + APS 4% vol em etanol + água

Verificou-se que uma mistura de BTSE 20% vol + APS 10% vol não era utilizável porque a solução gelificava após ~4 dias. Embora o gel se disperse para formar uma solução límpida uniforme quando se agita na água, o fornecimento de um concentrado sob a forma de gel não seria prático para a maioria dos utilizadores finais.

Um exemplo à escala industrial de uma solução de pré-tratamento é apresentada abaixo:

Componentes da Composição:

(a) BTSE	94,8 kg
(b) APS	46,5 kg
(c) Ácido acético glacial	12,6 kg
(d) Mistura de solventes metilados industrial a 99%	38,8 kg
(e) Água desmineralizada	807,3 kg

1. O BTSE é pré-hidrolisado por mistura de BTSE com (d) seguido de adição de 146,5 kg de água desmineralizada e de 0,3 kg de ácido acético glacial com agitação. A solução é agitada continuamente num vaso de mistura tapado para suprimir a perda de IMS. A solução torna-se límpida e de fase única após agitação durante 6 horas a 20-25°C, tempo após o qual a agitação pode ser parada. O tempo decorrido para ocorrer

hidrólise completa pode variar dependendo da razão isomérica no BTSE pelo que, de modo a assegurar uma hidrólise completa, esta pré-mistura é preferencialmente armazenada durante 3 dias.

2. Adicionam-se 400 kg de água desmineralizada ao vaso de mistura principal em conjunto com APS e agitação.

3. Após 30 minutos, adiciona-se 11,8 kg de ácido acético glacial a '2' com agitação. O pH está na gama de 7,0-7,5 embora possa ainda ser adicionado ácido acético glacial se necessário.

4. 260,8 kg de água desmineralizada é adicionada a um vaso separado e o hidrolisado de '1' é adicionado com agitação.

5. '4' é adicionado a uma solução de '3' com agitação. Isto produz uma solução límpida com um pH de cerca de 6,3.

6. Uma porção suficiente de ácido acético glacial remanescente é adicionada a '5' de modo a levar o pH até à gama de 6,0 a 6,1.

Após limpeza o metal deve ser exaustivamente enxaguado com água. A introdução de um agente de limpeza na solução de tratamento de silano pode destruir o seu equilíbrio químico e pode resultar numa utilização excessiva de silanos. Preferencialmente é utilizada água desmineralizada para enxaguar imediatamente antes do tratamento com silano para prolongar a vida da solução de trabalho.

O volume de trabalho do tanque deve ser determinado e preenchido com água desmineralizada até estar 70% cheio.

A solução de tratamento de silano é adicionada com um caudal de 200 litros por 1000 litros de solução de trabalho seguido de seguido da água desmineralizada remanescente necessária para levar a solução até ao volume de trabalho e a solução é vigorosamente misturada. O pH da solução pode ser verificado para ver se está dentro da gama.

Tipos particularmente preferidos de aplicação são a pulverização e a imersão. Em ambos os tipos a aplicação de silano é seguida por um tempo de escoamento que permite que a solução em excesso escorra. Isto resulta num revestimento

mais fino que origina revestimentos menos frágeis, uma melhor aparência cosmética nas extremidades e utiliza menores quantidades dos componentes da composição de tratamento. A solução de tratamento escorrida é então preferencialmente reciclada de volta para o banho de tratamento, reduzindo deste modo o efluente e evitando uma perda desnecessária dos componentes da composição. Para aplicações de pré-lacagem são preferidas técnicas por rolo ou por revestimento químico.

O tempo de cura para estes revestimentos não é crucial e, como mencionado atrás, é dependente da temperatura de cura. Os tempos de cura podem ser tão longos como 5 horas, embora sejam preferíveis tempos mais curtos por razões económicas.

Dado que o tanque de tratamento está geralmente em utilização constante e é reutilizável, é usual manter a concentração da solução de tratamento BTSE/APS de modo a que a solução proporcione resultados óptimos. A utilização de procedimentos de titulação correntes deve ser efectuada para controlar a concentração da solução de tratamento.

Um exemplo de um tal procedimento é apresentado abaixo:

- 1) Obter aproximadamente 50 ml de solução de BTSE/APS tal como produzido atrás.
- 2) Pipetar 20 ml do banho para um balão e adicionar 5-10 gotas de solução indicadora (indicador BDH '4,5')
- 3) Titular com uma solução de ácido sulfúrico 0,1 N até a solução mudar de cor de azul para cinzento. Registrar o número de ml de solução de ácido sulfúrico utilizada como "A".
- 4) Utilizar a equação seguinte para determinar a concentração da solução de BTSE/APS

$$\text{Concentração de BTSE/APS (\% v/v)} = 2,2 \times A$$

É também importante que o pH seja monitorizado numa base frequente e regular.

O pH da solução de trabalho pode ser medido utilizando um medidor de pH. O pH deve ser geralmente mantido na gama de 4,0 a 6,5 mas quando se processa aço o pH é, preferivelmente,

mantido na gama de 5,8 a 6,5.

Teste de fadiga cíclico

Um teste de fadiga cíclico será de 500000 ciclos com uma força cíclica aplicada de +/- 1200 N com uma frequência de 8 Hz. Todas as variantes passaram este teste sem falhar.

Exemplo 1: Electropintura

Painéis de teste de 0,15 m x 0,10 m (6" x 4") foram limpos por pulverização com Pyroclean® 1055 (um agente de limpeza multi-metal silicatado) durante 3,5 minutos a 55°C. Os painéis foram então processados como se segue segundo normas em relação aos quais os pré-tratamentos de silano foram aferidos:

Aço: Este foi condicionado em Parcolene® X a 2 g/l durante 30 segundos, à temperatura ambiente, imerso em Bonderite® 26SF (fosfato de zinco tricatiónico) durante 3 minutos, a 50°C, para produzir um revestimento de fosfato de zinco cristalino fino de ~2,1 g/m². Após enxaguamento em Parcolene® 86 (uma solução de crómio III) a 1,5 g/l seguido de enxaguamento e secagem.

Zinco: (electro galvanizado (EZ) e galvanização a quente (HDG)). Foram utilizadas as mesmas condições do processo acima.

A mistura de silano mostrada na Tabela 1 é como se segue:

(1) BTSE 2% vol + γ -APS 1% vol

Tabela 1

Electropintura	Corrosão (perda de mm de tinta x % estria)			
	Aço		Electro galvanizado	
	Bonderite® 26SF	Silano misto (1)	Bonderite® 26SF	Silano misto (1)
1000 h pulverizar sal	0	1-3 x 100	-	-
120 h embeber sal a quente	0	0	2 x 75	1-4 x 100

Exemplo 2: Pintura por revestimento com pó

Aço: Foi utilizado um sistema de limpeza-revestimento que simultaneamente limpava e fosfatava a superfície metálica. Os

painéis foram pulverizados com Pyrene® 2-68, a 60°C, durante 3 minutos, para produzir um peso do revestimento de fosfato de ferro de 1,1 g/m². Este revestimento foi pós-enxaguado com Pyrene Eco Seal® 800 a 5 g/l.

Zinco: (EZ & HDG): Foi utilizado um sistema de limpeza-revestimento, tal como acima mas formulado para zinco e alumínio. Os painéis foram pulverizados com Pyrene® 2-69, a 60°C, durante 3 minutos, para produzir um peso de revestimento sobre o aço de 0,65 g/m². O revestimento de fosfato foi pós-enxaguado com Pyrene Eco Seal® 800 a 5 g/l.

Alumínio: O mesmo processamento que para o zinco acima.

A Tabela 2 mostra os resultados de um teste de pulverização de sal de 1000 horas em aço revestido com pó, galvanizado a quente e alumínio.

A mistura de silano mostrada na Tabela 2 é como se segue:

(1) BTSE 2%vol + γ -APS 1%vol

Tabela 2: Teste de pulverização de sal de 1000 horas em aço revestido com pó, galvanizado a quente e alumínio

Tipo de revestimento com pó	Resultados de pulverização de sal Corrosão (perda de mm de tinta × % estria)					
	Aço		Galvanizado a quente		Alumínio	
	Pyrene® 2-68	Silano misto(1)	Pyrene® 2-68	Silano misto(1)	Pyrene® 2-68	Silano misto(1)
Poliéster/epoxi	5-6×100	1,2×100	Perda total de pintura	2×10	-	-
Poliéster	-	-	1-8×100	2-6×20	0	0

A Tabela 3 mostra os resultados do teste de adesão de filmes de revestimento com pó. A mistura de silano mostrada na Tabela 3 é como se segue:

(1) BTSE 2% vol + γ -APS 1% vol

Tabela 3: Teste de adesão de filmes de revestimento com pó

	Aço	Galvanizado a quente		Alumínio	
Revestimento de pó de poliéster		Pyrene® 2-68	Silano misto(1)	Pyrene® 2-68	Silano misto(1)
Perda de tinta (%)	N/A	100	0	36074	0

A Tabela 4 mostra os resultados de diferentes razões de BTSE/APS num embebimento de 120 horas em sal a quente sobre zinco.

Tabela 4: Embebimento de 120 h em sal a quente sobre zinco

Composição de silano	Embebimento de 120 em sal a quente h sobre zinco (perda de mm de tinta × % estria)
BTSE 2% + APS 2%	1-2 × 80
BTSE 2% + APS 1%	1 × 100
BTSE 2% + APS 0,5%	1-3 × 90
BTSE 2% + APS 0,25%	>10 × 100
BTSE 2% + APS 0,3%	1 × 100
BTSE 1% + APS 2%	1 × 90
BTSE 0,5% + APS 2%	1 × 40

Exemplo 3: Pré-tratamento de silano

A preparação da solução de silano (BTSE 2% v/v + γ -APS 1% v/v e BTSE 2% v/v + γ -APS 0,5% v/v) foi como se segue:

3 partes em volume de BTSE foi misturado com 4 partes em volume de água desmineralizada e 17 partes em volume de mistura industrial de solventes metilados. Esta mistura foi deixada durante 7 dias. O γ -APS foi hidrolisado antes da utilização por adição de água 5% v/v, misturando e deixando em repouso durante 24 horas. Esta solução foi então diluída com água desmineralizada para originar 0,5 e γ -APS 1% v/v e o pH foi ajustado a 6 com ácido acético. Suficiente BTSE hidrolisado foi então adicionado ao γ -APS neutralizado para originar BTSE 2%.

Para aplicação ao aço como pré-tratamento verificou-se que o pH da solução de silano pode afectar inversamente alguns graus e/ou os acabamentos superficiais do aço, provocando enferrujamento. Verificou-se que aplicações da solução com pH 6 foram consistentemente fiáveis para todas as variantes encontradas até agora. Para facilitar a operação este pH foi também adoptado para o zinco e alumínio, embora pH's inferiores possam ser tolerados quando se aplicam silanos a estes substratos.

Os substratos são imersos durante 30 segundos na solução, deixa-se a escorrer durante um período curto e então seca-se numa estufa a 85°C.

Os painéis de electropintura foram revestidos com uma camada de 30 μm de espessura enquanto os componentes revestidos com pó deram origem a filmes de tinta de 60 a 90 μm . Os painéis foram então sujeitos a testes de corrosão acelerada e a testes de adesão do filme de tinta.

Exemplo 4: Aplicações de lacagem em três substratos

Utilizou-se γ -APS/BTSE para tratar painéis de Aço Galvanizado a Quente Baycoat ACT CRS (HDG) e Galvalume[®]. Os painéis de controlo foram os B100 P60 DIW da CRS, tratamento com cromato na linha de produção Baycoat de HDG e Galvalume. Os painéis de Galvalume foram pintados com primário (m856-016) e revestimento superior (22-20752); os painéis de HDG foram pintados com primário (PMY 0154) e revestimento superior (SPG 0068), produzido pela Lilly Industries; os painéis de CRS foram pintados com 80G Newell White Polyester (408-1-w976), produzido pela Specialty Coating Company. Estes são todos uma tinta base de poliéster.

A Tabela 5 mostra os resultados do teste de corrosão (Resultados do Teste de Pulverização de Sal (mm) (Lacagem de Poliéster) para as composições seguintes.

1. + γ -APS 0,5%vol + BTSE 2% vol. pH = 5
2. + γ -APS 1%vol + BTSE 2% vol. pH = 5
3. + γ -APS 2%vol + BTSE 0,5% vol. pH = 5
4. Tratamento de controlo

Tabela 5: Resultados do teste de pulverização de sal (mm)

Solução de tratamento	Galvalume [®] 744 horas		HDG 1080 horas	CRS 336 horas
	Bordo	Riscado	Bordo	Riscado
1	2,0 \pm 0,3	0	4,4 \pm 0,2	3,6 \pm 0,4
2	1,6 \pm 0,1	0	4,1 \pm 0,3	0,9 \pm 0,1
3	3,5(0,7)	0	9,6(1,6)	6,5(0,5)
4	4,1(1,1)	0,1(0,1)	12,3(2,3)	28,9(12,4)
5	3,4 \pm 0,6	0	7,0 \pm 1,0	4,4 \pm 0,4

Exemplo 5: Tratamento de CRS

O tratamento utilizado para tratar painéis de aço laminado a frio ACT foi com uma solução composta de γ -APS

2-6%, BTSE 0,5-2%, ácido acético 0,01-0,1%, álcool 5-15% e água desionizada 80-90%. A tinta River Valley (à base de poliéster) foi o revestimento superior dos painéis tratados com silano e tratados com fosfato de zinco/crómio (adquirido na ATC). Os painéis foram testados numa câmara de pulverização de sal durante 216 horas. A Tabela 6 mostra os resultados do teste.

Tabela 6: Resultados do teste de pulverização de sal de painéis de CRS pintados com River Valley

Tratamento	Deslocamento, mm
γ -APS/BTSE	0,7 \pm 0,3
Fosfato de zinco/crómio	1,0 \pm 0,2

Exemplo 6

Painéis de teste em liga de alumínio da classe 5251 foram processados utilizando γ -APS/BTSE como se segue:

1. As folhas de alumínio foram limpas por imersão em Pyroclean 630 (25 g/l, 70°C, 5 minutos). (Pyroclean® 630 é um agente de limpeza não cáustico, alcalino silicatado).

2. As folhas foram enxaguadas com água fria.

Nota: BTSE foi hidrolisado antes de utilização como segue:

Misturaram-se 3 partes em volume de BTSE com 4 partes em volume de água desmineralizada e 17 partes em volume de mistura industrial de solventes metilados. Esta mistura foi deixada durante 7 dias.

3. O γ -APS foi hidrolisado antes de utilização adicionando 5% v/v de água, misturando e deixando em repouso durante 24 horas. Esta solução foi então diluída com água desmineralizada para originar γ -APS 0,5 e 1% v/v e o pH foi ajustado ao γ -APS neutralizado para originar BTSE 2%. As folhas limpas e enxaguadas foram imersas nestas soluções γ -APS/BTSE durante 30 segundos.

4. Os painéis foram então secos a 80°C.

Como comparação os painéis 5251 foram processados com um pré-tratamento de cromato como se segue:

1. Limpeza por imersão em Pyriclean 71 (25 g/l, 70°C, 5 minutos). (Pyroclean 71 é um agente de limpeza não cáustico, alcalino silicatado).
2. Enxaguamento em água fria.
3. Imersão em Aluma Etch 701 (aditivo Aluma Etch[®] 701 a 40 g/l, 50°C, 2 minutos).
4. Enxaguamento em água fria.
5. Imersão em ácido nítrico 10% v/v (para remover a sujidade deixada pelo ataque cáustico).
6. Enxaguamento em água fria.
7. Imersão em Bonderite 711[®] (15 g/l, 40°C, 4 minutos, peso do revestimento 0,74 g/m²). (Bonderite 711 é um processo projectado para originar revestimentos de conversão de cromato amarelos adequados para sobreposição).
8. Enxaguamento em água fria.
9. Enxaguamento com água desmineralizada.
10. Secagem numa corrente de ar comprimido.

Ambos os painéis cromado e tratado com silano foram pintados com:

(a) Tinta líquida de dois componentes (que se pensa ser de poliuretano) utilizada na indústria de alumínio para fins de arquitectura foi preparada misturando 6 partes de tinta com 1 parte de endurecedor e colocada numa estufa a 120°C durante 3 minutos para produzir uma espessura de filme de tinta de 50 µm.

(b) Uma tinta em pó de poliéster foi colocada numa estufa para uma temperatura de metal de 200°C, durante 10 minutos, para produzir uma espessura de filme de tinta de 60 µm.

Os painéis foram sujeitos a um ensaio de Pulverização de Sal de Ácido Acético de 1000 horas segundo a norma BS 6496, os painéis pintados com a tinta líquida de dois componentes foram sujeitos a testes de impacto inverso de 4 mm e um teste Erichsen de indentação de 3 mm e 7 mm/teste de adesão por

arranque de película de 1,5 mm. Os resultados dos testes são mostrados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7: Teste de pulverização de sal de ácido acético de 1000 horas

	Tinta líquida 2 componentes		Revestimento em pó	
	Remoção de tinta		Remoção de tinta	
	mm × %	mm × %	mm × %	mm × %
Bonderite® 711 (cromato)	2,5 × 5	2,5 × 20	0	0
BTSE 2%/γ-APS 1%	0	0	0	0
BTSE 2%/γ-APS 0,5%	0	2 × 10	0	0

Tabela 8: Testes de impacto inverso e teste Erichsen de indentação de 3 mm e 7 mm/teste de adesão por arranque de película de 1,5 mm

	Tinta líquida de 2 componentes		
	Impacto inverso	Erichsen/adesão	
		Indentação 3 mm	Indentação 7 mm
		% adesão	% adesão
Bonderite® 711 (cromato)	Remoção parcial 10 mm	100	100
BTSE 2%/γ-APS 1%	Remoção parcial 10 mm	100	95
BTSE 2%/γ-APS 0,5%	Remoção parcial 10 mm	100	100

Exemplo 7: Pré-tratamento para lacagem de alumínio

Painéis de teste de alumínio (ligas das classes 3005 e 3105) foram processados como se segue:

1. Imersão em Pyroclean 630 (25 g/l, 70°C, 5 minutos).
2. Enxaguamento com água fria.
3. Imersão na solução de silano durante 10 segundos, passagem através em rolos com rodos de borracha para remover o líquido em excesso e secagem em estufa a 80°C.

Soluções de silano utilizadas:

BTSE 2% + γ-APS 1%, pH 4,9

BTSE 2% + γ-APS 0,5%, pH 5,0

Como controlo, os painéis de teste 3005 e 3105 foram limpos e enxaguados tal como acima e revestidos com um processo de enxaguamento de revestimento de crómio como se segue. Accomet C® (um processo sem enxaguamento contendo crómio fornecido pela Albright and Wilson) foi diluído a 12,5% v/v, deitado sobre os painéis que foram então rodados

para remover o líquido em excesso e secos a 105°C. O peso do revestimento de crómio sobre os painéis foi de 45 mg Cr/m².

Os painéis foram pintados com uma tinta de poliéster Polycoat fornecida pela Bollig and Kemper. Os painéis foram curados a uma temperatura pico de metal de 243°C durante 40 segundos. A espessura do filme de tinta seca foi de 17 µm.

Os painéis foram sujeitos a um teste BS 6496 de pulverização de Sal de Ácido Acético de 1000 horas e um teste de adesão de flexão T (especificação ECCA-T20 [1992]). Os resultados são mostrados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9. Pulverização de sal de ácido acético 1000 horas

	Remoção de tinta	
	Liga 3005	Liga 3105
	mm × %	mm × %
Accomet C (Cr sem enxaguamento)	1 × 10	1 × <5
BTSE 2%/γ-APS 1%	1 × 5	0
BTSE 2%/γ-APS 0,5%	1 × 10	1 × 5

Tabela 10. Flexão T

	Liga 3005		Liga 3105	
	OT	1/2T	OT	1/2T
Accomet C (Cr sem enxaguamento)	Rachamento apenas	Sem remoção	Rachamento apenas	Sem remoção
BTSE 2%/γ-APS 1%	Rachamento apenas	Sem remoção	Rachamento apenas	Sem remoção
BTSE 2%/γ-APS 0,5%	Rachamento apenas	Sem remoção	Rachamento apenas	Sem remoção

Exemplo 8: Ligação com borracha

A prática corrente na ligação do metal à borracha, tal como extensivamente utilizado na indústria automóvel nas montagens dos amortecedores ou dos blocos antivibráticos, é a de fosfatar as peças metálicas, aplicar então um revestimento primário seguido de um revestimento superior ao qual se liga a borracha. A partir de peças processadas fornecidas por vários fornecedores os inventores verificaram que uma aplicação de silano na superfície do metal seguido de um revestimento superior (sem revestimento de primário) produz uma ligação metal-borracha com uma resistência e durabilidade

iguais às do sistema corrente.

As peças metálicas foram processadas com duas misturas diferentes de silano (BTSE 2% + APS 0,5% pH 5,5, BTSE 2% + APS 1% pH 5,5) ambas à temperatura ambiente, durante 30 segundos, seguido de secagem a 100°C e sujeitas a testes de fadiga cíclica para determinar a resistência e a rotura da estrutura compósita.

Medições de resistência à rotura:

BTSE 2% + APS 0,5%	7834 N
BTSE 2% + APS 1,0%	8635 N

Em todos os casos a rotura ocorria na borracha e não na interface metal-borracha. Para a prática corrente é requerido um valor de >3500 N.

Exemplo 9: Avaliação da resistência à corrosão a longo prazo

CRS, HDG 70G e alumínio 3003 foram seleccionados como substratos para teste. O agente de limpeza alcalino Brent Chem clean 1111 (AC1111), que é semelhante ao Parker 338, foi seleccionado como um agente de limpeza para o CRS e o HDG. Os substratos foram enxaguados em AC 1111 (a 15 g/l) durante 2 minutos a 140°F. Dado que um agente de limpeza forte, não restringido, alcalino como o AC 1111, atacará e dissolverá o alumínio, foi seleccionado o AC 1220 para limpar o alumínio 3003. O AC 1220 foi utilizado a 5% em volume a 130°F. Os substratos foram tratados com a solução de APS/BTSE, tal como preparada no Exemplo 3, e então curada a 220°F durante 30 minutos. A espectroscopia de infravermelhos foi considerada como sendo uma das ferramentas mais poderosas para o estudo da composição da estrutura molecular durante anos. Está bem documentado que o grupo siloxano tem uma banda de absorção única a cerca de 1000 cm⁻¹ no espectro de IV. Em consequência foi utilizado um equipamento Nicolet AVATAR-360 FTIR para caracterizar os filmes depositados na superfície metálica pelo APS/BTSE antes e após a limpeza alcalina. Após os espectros de IV terem sido registados, estes substratos foram lavados com o agente de limpeza especificado acima. Os espectros de IV foram registados novamente. Os espectros

antes e após a limpeza para o mesmo tratamento e o mesmo substrato foram comparados. Se a absorção do grupo siloxano desaparecer após a limpeza, isso indica que o filme de siloxano é removido.

Avaliação de resultados:

Os espectros de IV indicam que o agente de limpeza alcalina não pode remover aqueles filmes de siloxano sobre o CRS e o HDG e o agente de limpeza de silicato não pode também remover os filmes de siloxano sobre alumínio. Os resultados são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Aparecimento da absorção de siloxano no espectro de IV

	Alumínio		HDG		CRS	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
γ -APS/BTSE	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

Lisboa,

REIVINDICAÇÕES

1. Utilização de uma solução que consiste em um ou mais aminosilanos hidrolisados ou parcialmente hidrolisados, um ou mais silanos multi-silil-funcionais hidrolisados ou parcialmente hidrolisados, um solvente e, opcionalmente, um ácido para aumentar a resistência à corrosão de um substrato metálico, usando um método que consiste nos passos de:

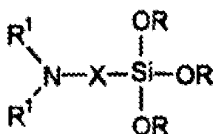
- (a) limpeza de um substrato metálico com um solvente e/ou um agente limpeza alcalino;
- (b) aplicação directa na superfície do substrato limpo de um revestimento a longo prazo, por contacto do substrato metálico com a solução e remoção substancial do solvente; e
- (c) aderência de um revestimento de polímero directamente ao referido revestimento a longo prazo de silanos.

2. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que o substrato metálico é seleccionado do grupo constituído por:

- aço;
- aço revestido com um metal escolhido do grupo constituído por: zinco, liga de zinco, alumínio e liga de alumínio;
- ferro;
- zinco e ligas de alumínio;
- alumínio;
- e
- liga de alumínio.

3. Utilização de acordo com a reivindicação 1, que compreende ainda o passo de cura do revestimento de silano após o passo (b) a uma temperatura entre 40°C e 180°C.

4. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que os aminosilanos possuem a estrutura



em que R é escolhido do grupo que consiste em hidrogénio, alquilo C_1-C_{24} , acilo C_2-C_{24} , e cada R pode ser igual ou diferente;

X é um grupo alifático C_1-C_{24} ou aromático C_6-C_{24} substituído ou não substituído; e

cada R^1 é individualmente seleccionado do grupo que consiste em hidrogénio, um grupo alifático C_1-C_{24} , olefínico C_2-C_{24} ou aromático C_6-C_{24} , substituído ou não substituído.

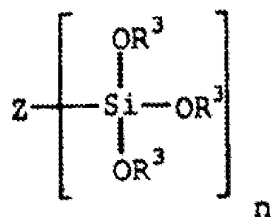
5. Utilização de acordo com a reivindicação 4, em que cada R é um grupo alquilo C_1-C_6 ou acilo C_2-C_4 , preferencial e individualmente seleccionado do grupo constituído por hidrogénio, etilo, metilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo e acetilo.

6. Utilização de acordo com a reivindicação 4, em que X é seleccionado do grupo constituído por uma ligação, alquileno C_1-C_6 , alcenileno C_2-C_6 , alquileno C_1-C_6 substituído com pelo menos um grupo amino, alcenileno C_2-C_6 substituído com pelo menos um grupo amino, arileno e alquilarileno.

7. Utilização de acordo com a reivindicação 4, em que cada R^1 é um grupo individualmente seleccionado do grupo constituído por hidrogénio, alquilo C_1-C_6 , alcenilo C_2-C_6 , alquilo C_1-C_6 substituído com pelo menos um grupo amino, alcenilo C_2-C_6 substituído com pelo menos um grupo amino, arileno e alquilarileno.

8. Utilização de acordo com a reivindicação 4, em que cada R^1 é individualmente seleccionado do grupo constituído por hidrogénio, etilo, metilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo e acetilo.

9. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que o silano multi-silil-funcional possui a estrutura geral



em que Z é seleccionado do grupo constituído por uma ligação, alquileno C₁-C₆, alcenileno C₂-C₆, alquileno C₁-C₆ substituído com pelo menos um grupo amino, alcenileno C₂-C₆ substituído com pelo menos um grupo amino, arileno e alquilarileno; R³ é seleccionado do grupo constituído por hidrogénio, alquilo C₁-C₂₄, acilo C₂-C₂₄, e pode ser o mesmo ou diferente; e n é 2 ou 3.

10. Utilização de acordo com a reivindicação 9, em que R³ é seleccionado do grupo constituído por hidrogénio, alquilo C₁-C₆, acilo C₂-C₄, e pode ser o mesmo ou diferente.

11. Utilização de acordo com a reivindicação 10, em que cada R³ é seleccionado do grupo constituído por hidrogénio, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo e acetilo.

12. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que o aminossilano é γ -aminopropiltriethoxissilano.

13. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que o silano multifuncional é o 1,2-bis-(triethoxysilil)etano.

14. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que a solução compreende adicionalmente um ácido.

15. Utilização de acordo com a reivindicação 14, em que o ácido é seleccionado do grupo constituído por ácido acético, oxálico, fórmico ou propiónico.

16. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que o solvente compreende um solvente orgânico.

17. Utilização de acordo com a reivindicação 16, em que o solvente é um álcool.

18. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que o solvente compreende água.

19. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que o revestimento de polímero é seleccionado do grupo constituído por tinta, borracha e adesivo.

20. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que a concentração dos silanos multi-silil-funcionais na solução está entre 0,1% e 10%.

21. Utilização de acordo com a reivindicação 20, em que a concentração está entre 0,4 e 3%.

22. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que a concentração de aminosilanos na solução está entre 0,1 e 10%.

23. Utilização de acordo com a reivindicação 22, em que a concentração está entre 0,2% e 2%.

24. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que a razão de aminosilanos em relação a silanos multi-silil-funcionais está na gama de 4:1-1:8.

25. Utilização de acordo com a reivindicação 24, em que a razão está na gama de 2:1-1:4.

26. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que o substrato metálico é imerso na solução de tratamento que está presente num recipiente.

27. Utilização de acordo com a reivindicação 26, em que o tempo de imersão do substrato metálico na solução de tratamento está entre 2 segundos e 50 minutos.

28. Utilização de acordo com a reivindicação 26, em que a solução de tratamento em excesso é deixada escorrer do substrato metálico e é retornada para o recipiente.

29. Utilização de acordo com a reivindicação 26, em que o banho é reabastecido com componentes da solução de tratamento de modo a manter uma solução de tratamento substancialmente consistente.

30. Utilização de acordo com a reivindicação 1, em que o pH da solução está na gama de 3 até abaixo de 7.

Lisboa,