M 4616 P+A
D-232

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE TANINO "MANNICH" PARA MELHORAR A RESISTENCIA DOS METAIS A CORROSÃO"

para que

HENKEL CORPORATION pretende obter privilégio de invenção em Portugal.

O presente invento refere-se à técnica de tratamento de superfícies metálicas. Mais especialmente, o presente invento refere-se ao tratamento de superfícies metálicas com uma solução de um ácido solúvel derivado de tanino vegetal para melhorar a resistência do metal à corrosão.

A necessidade de aperfeiçoamentos e de revestimentos protectores para superfícies metálicas, tendo em vista melhorar a resistência à corrosão e as características de adesão da pintura dos metais é bem conhecida. Tradicionalmente, as superfícies metálicas são tratadas com produtos químicos que formam um revestimento por conversão de fosfato metálico e/ou óxido metálico na superfície metálica para melhorar a resistência à corrosão e a adesão da pintura à mesma. Também tradicionalmente, as superfícies metálicas revestidas por conversão têm sido lavadas ou posteriormente tratadas com uma solução contendo um composto de crómio hexavalente para uma maior resistência à corrosão e aderência de pintura.

Em anos recentes, tem havido grandes pesquisas e desenvolvimentos dirigidos à descoberta de alternativas eficazes à utilização de compostos de crómio hexavalentes. A utilização de taninos em composições para o tratamento de superfícies metálicas usadas ou corroídas foi descrita, por exemplo, nas Patentes dos E.U.A. Nºs. 3.975.214 de 17 de Agosto de 1976 de Kulick e outros e 4.174.980, de 20 de Novembro de 1979 de Howell, Jr. e outros e em referências aqui mencionadas.

De acordo com o presente invento, proporciona-se um novo produto que pode ser tornado solúvel em água através da neutralização completa ou parcial com ácidos, fazendo-se reagir um tanino vegetal como o "Quebracho" com um aldeído ou formaldeído e uma amina primária ou secundária. O produto é solúvel em água quando neutralizado com um ácido ou com uma base e é útil para o tratamento de alumínio, de metal galvanizado e outros metais para melhorar a sua resistência à corrosão. Ter-se-á uma melhor compreensão do presente invento a partir da descrição, em que todas as partes e percentagens são por peso, a menos que se indique de modo diferente.

De acordo com o presente invento, condensa-se um tanino vegetal com um aldeído e amónia ou uma amina primária ou secundária para se proporcionar um produto solúvel em água, cuja solução é útil como solução para o tratamento de metal. De acordo com o processo do presente invento, faz-se

contactar uma superfície metálica com a solução acima referida para se aumentar a resistência à corrosão e as características de adesão à pintura da superfície metálica.

O presente invento tem como objecto melhorar a resistência das superfícies metálicas à corrosão e à humidade, de preferência, as superfícies metálicas revestidas por conversão. Uma vasta gama de superfícies metálicas pode ser eficazmente tratada de acordo com o proceso do presente invento, tais como, por exemplo, aço, incluindo aço rolado a frio, aço polido, sedimentado, conservado, rolado a quente, aço galvanizado, alumínio e superfícies metálicas contendo zinco, ferro ou alumínio. O presente invento é útil com metais que possuam superfícies previamente revestidas por conversão ou superfícies metálicas não tratadas.

Os revestimentos por conversão são bem conhecidos na técnica e foram descritos, por exemplo, em Metal Handbook Volume II, 8ª edição, pp 529-547 da American Society of Metals, e em Metal Finishing Guidebook and Directory, pp 590-603 (1972), sendo o conteúdo de ambos incorporado aqui especificamente a título de referência. Numa operação típica de tratamento de metal que utiliza uma composição e um processo de acordo com o presente invento, o metal a ser tratado é limpo inicialmente por meio de um processo químico ou físico e, em seguida, lavado com água para se remover a gordura e sujidade da superfície. Em seguida, a superfície metálica é trazida para contacto com uma solução de revestimento por conversão

para nela formar um revestimento de conversão. Exemplos de soluções de revestimento por conversão incluem soluções que compreendem fosfato de ferro, fosfato de manganês, fosfato de zinco, fosfato de zinco modificado com iões de cálcio, de níquel ou de magnésio.

Em seguida a superfície metálica é lavada com água.

De acordo com o presente invento, uma superfície metálica, de preferência uma superfície metálica que tenha sido revestida por conversão, é levada ao contacto com uma solução de tratamento de metal, de acordo com o presente invento. A solução de tratamento compreende uma quantidade eficaz de uma composição de tratamento de metal.

A composição de tratamento de metal é um produto de reacção obtido através da condensação de tanino vegetal com um aldeído, de preferência, formaldeído e amoníaco e uma amina primária ou secundária, para proporcionar um produto que é solúvel em água quando feito reagir, parcial ou completamente com ácidos, tais como ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fluorídrico, ácido boridrico e semelhantes. O produto solúvel é, em seguida, empregue na solução de tratamento de metal para tratar metais para aumentar a sua resistência à corrosão. A recção de condensação do tanino vegetal, de amoníaco ou de uma amina primária ou secundária e um aldeído será reconhecida como uma reacção do tipo "Mannich". Crê-se que os átomos de hidrogénio orto- e para- para a

hidrólise fenólica nos taninos vegetais revelam uma pronunciada reactividade para reagir numa reacção de condensação com o amoníaco ou com a amina primária ou secundária e formaldeído numa reacção do tipo "Mannich". Em geral combina-se um mole de aldeído e um mole de amina (1 mole de azoto) com cerca de 200 a cerca de 450 gramas (equivalentes 2/3 a 3/2) de tanino no caso de Quebracho.

Taninos vegetais apropriados incluem os taninos vegetais condensados, crus, solúveis em água vulgar ou em água quente. O Quebracho ou a Acácia são os taninos vegetais condensados preferidos. Outros taninos vegetais incluem Mangueira, Abeto Vermelho, Cicuta, Gabien, Cato, Uranday, Chá, Lariço e semelhantes. Compreender-se-á que estes taninos vegetais não são componentes químicos puros com estruturas conhecidas, mas, pelo contrário, contêm numerosos componentes que incluem metades fenólicas tais como catecol, pirogalol e outros condensados numa estrutura polimérica complicada. Estas metades fenólicas são aqui referidas colectivamente como o polifenol no tanino.

Aminas apropriadas compreendem metiletilamina, dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, dipropilamina, di-n-butilamina, diisoamilamina, dibenzilamina, metildietiletilenodiamina, metilanilina, piperidina, 1,2,3,4,-tetra-hidroisoquinolina, 6-metoxi-1,2,3,4,-tetra-hidroisoquinolina, morfolina, piperazina, ω-metilaminopropiofenona, β-acetiletilbenzil-amina; benzil-(2-ciclo-hexanonilmetil)-amina, 3,4-

-metilenodioxibenzil-(2-ciclo-hexanonilmetil)-amina, N-metil-glucamina, glucosamina, e t-butilamina.

Embora possam empregar-se outros aldeídos na reacção, prefere-se o formaldeído e é, de preferência, utilizado na forma de uma solução aquosa a 20-40% ou como paraformaldeído.

Um perito no ramo estará familiarizado com a reacção de "Mannich" e com as condições para efectuar a reacção. O tempo necessário para a reacção depende da natureza dos reagentes específicos empregues e das condições de reacção, tais como temperatura e concentração dos reagentes. De um modo geral, empregam-se na reacção 1,0 de equivalente molecular do polifenol, 1,00 a 1,10 de equivalente molecular da amina e 1,0 a 2,0 de equivalentes moleculares de formaldeído. Após se ter completado a reacção, o produto de reacção é recuperado e neutralizado com ácido para um pH desde cerca de 1 a cerca de 8 para se proporcionar uma solução de tratamento concentrada de acordo com o presente invento. Tipicamente o concentrado contem desde 25 gramas por litro a 400 gramas por litro de sólidos. Para efeitos de transporte, o produto de reacção pode ser armazenado numa forma de elevada concentração, tal como referido acima. A solução de tratamanto de acordo com o presente invento, compreende uma quantidade eficaz do produto de reacção acima referido. A solução de tratamento pode ter qualquer pH ao qual se obtenham resultados eficazes. Tipicamente, o pH varia amplamente desde cerca de 0,5 a cerca de 13. A solução

de tratamento pode ser obtida a partir do concentrado por meio da diluição com água para proporcionar uma solução de tratamento de trabalho que possui uma fraca concentração desde cerca de 0,01 gramas por litro a cerca de 50 gramas por litro. De preferência, emprega-se uma concentração de cerca de 0,1 gramas por litro a cerca de 20 gramas por litro na solução de trabalho. É evidente que a solução pode variar e está dependente da duração do tratamento, da temperatura do tratamento e do metal tratado.

A aplicação da solução de tratamento de acordo com o presente invento a uma superfície metálica, pode ser efectuada por qualquer método convencional. A superfície metálica pode ser uma superfície metálica previamente revestida por conversão, ou pode, em alternativa, ser uma superfície metálica não tratada. A solução de tratamento pode ser aplicada por revestimento através de aspersão, revestimento por rolo, ou por imersão. A temperatura da solução pode variar numa vasta gama, mas de preferência situa-se entre cerca de 17,3ºC a cerca de 65,5ºC quando aplicada à superfície metálica. Após a aplicação da solução de tratamento à superfície metálica, a superfície pode opcionalmente ser lavada, embora possam obter-se bons resultados sem a lavagem após o tratamento. Para determinadas utilizações é preferível a lavagem. Após a fase de tratamento, a superfície metálica tratada é seca, por exemplo, fazendo circular o ar ou por secagem em forno. Pode empregar-se a temperatura ambiente para a secagem, mas é preferível utilizar temperaturas elevadas para diminuir o

tempo de secagem requerido. Após a secagem, a superfície metálica tratada está pronta para uma pintura subsequente, ou algo semelhante. Pode utilizar-se a pintura padrão ou outra técnica de aplicação de revestimento, tais como pintura com pincel, pintura por aspersão, revestimento electrostático, imersão, revestimento por rolo, bem como electro-revestimento. Como consequência da fase de tratamento de acordo com o presente invento, a superfície terá características melhoradas de adesão à pintura e resistência à corrosão.

É evidente que a solução de tratamento de acordo com o presente invento pode também compreender ingredientes para além do composto de tratamento. Por exemplo, a solução de tratamento pode compreender em opção, para além do composto de tratamento, desde cerca de 0,001% a cerca de 1,0% de um ião metálico. Os iões metálicos úteis para o tratamento de metal em combinação com polifenóis do presente invento incluem, geralmente, uma primeira gama de metais de transição, metais de Grupo IV-B, em geral ferro, níquel, cobalto, vanádio, crómio, titânio, zircónio, háfnio, scandio, itério, lantano e os seus metais respectivos lantanoide e actinoide, assim como molibdénio e tungsténio. Além disso, podem utilizar-se compostos de estanho e de silicone, em combinação com os polifenóis do presente invento para melhorar tanto a eficácia ou o desempenho da solução de tratamento que se está a utilizar, como para reduzir o tempo de aplicação da solução de tratamento à superfície metálica

para um período tão pequeno quanto cerca de 2 a 5 segundos, como pode ser necessário para numa linha de revestimento em espiral. Obter-se-á uma melhor compreensão do presente invento, a partir dos exemplos ilustrativos que se seguem:

EXEMPLO 1

Produto de Reacção

Fez-se uma solução aquosa dos componentes do Quadro I, do seguinte modo. Fez-se uma pasta, misturando água com Quebracho, na forma de um pó de aspersão seco, numa taça aberta, à temperatura ambiente (cerca de 25ºC), enquanto se agitava. Adicionou-se dietanolamina, uma amina secundária, e o tanino foi dissolvido até formar uma solução opaca, castanho escuro. Durante cerca de uma hora adicionou-se, gota a gota, formaldeído na forma de uma solução aquosa a 37%. As gotas de formaldeído provocaram uma alteração local na cor para púrpura esbranquiçado.

A proporção de equivalentes de tanino fenólico para formaldeído para amina, foi de 1:1:1. Não foi necessário ácido catalisador para este tipo de reacção "Mannich".

QUADRO I

Componente	Gramas	P.E.	Eqv.	g.N.V.
Agua desionizada	3.028	--	--	
Tanino Quebracho	600	300*	2,0	600
Dietanolamina	210	105	2,0	210
Formaldeído a 37%	162	81	2,0	60
	4.000			870

*calculado

"P.E." = peso equivalente em gramas; "Eqv." = número de equivalentes de aldeído ou amina; g = gramas; "N.V." = não--voláteis após a reacção, ou como componente activo.

Obteve-se um produto de reacção que possuia uma suspensão com uma percentagem em peso de 21,75, sendo o pH próximo de 9. O produto era solúvel em ácidos, tais como o ácido nítrico, ortofosfórico, fluorídrico, clorídrico, oxálico e semelhantes. A solubilização teve lugar a um pH próximo de 4 ou menos. O critério para avaliar a solubilização foi o de uma alteração da aparência visual e a falta de uma quantidade significativa de precipitado após a centrifugação. O produto foi diluído para 10 g/L (gramas por litro) e neutralizado com HF para pH 4,0 para proporcionar uma solução de tratamento para alumínio arquitectural. Tendo em vista testar este produto, primeiramente revestiram-se por conversão painéis de alumínio arquitectural com uma formulação isenta de cromo, Bonderite^{TM} 787 (comercializado por Parker Chemical Co.), que tinha sido neutralizado com NH_4OH para um pH entre 4 e 5 e

que foi aspergido em cada painel durante 5 segundos a 60°C. Os resultantes painéis de alumínio revestidos por conversão foram, em seguida, testados com a solução pós-tratamento isenta de cromo acima referida ou com uma solução de pós--tratamento isenta de cromo convencional, ou com um controlo de água desionizada.

Estes painéis foram pintados a seguir com três tintas diferentes, riscadas e testadas com aspersão de sal (ASTM-B--117) de um modo convencional. Os resultados do teste demonstraram que para os três painéis, a solução de tratamento acima indicada proporcionou resultados superiores aos da água desionizada de controlo e foi ligeiramente superior ao controlo de cromo.

EXEMPLO 2

NEUTRALIZÇÃO HF

A reacção do Exemplo 1 foi repetida com não-voláteis sólidos finais a 26,3% para proporcionar um produto do Exemplo 2 que foi testado como se segue. Neutralizaram-se amostras do produto do Exemplo 2 com vários ácidos, diluídas para cerca de 4 a 8 g/L para proporcionar soluções de tratamento e testadas quanto à eficácia como tratamentos de inactividade para aço galvanizado. O critério para a inactividade é o bem conhecido teste de mancha, utilizando uma solução de $CuSO_4$ a

3%. Pedaços, cortados de aço laminado temperado e galvanizado por imersão a quente, foram limpos até se libertarem de água, lavados e deixados secar. Cada pedaço foi parcialmente mergulhado durante cerca de dez segundos num recipiente com a solução de tratamento. Colocou-se uma gota da solução de teste azul na parte tratada do pedaço e outra gota da solução de teste azul foi colocada na parte não tratada do pedaço como um controlo interno. Como um segundo controlo foram também usados painéis limpos de modo semelhante e que sabe que foram tornados inactivos utilizando cromo. A medida da inactividade foi calculada comparando-se a medida de escurecimento após o mesmo tempo (cerca de cinco segundos) para as gotas nos três substratos. O escurecimento surge porque o painel reduz activamente os iões de cobre azul para metal de cobre que se deposita como um precipitado negro que indica que o substrato não está inactivo.

Verificou-se que uma solução de tratamento do produto do Exemplo 2 neutralizada com HF para um pH próximo de 2,8 a cerca de 5 g/L, a 52,5ºC, proporciona uma inactividade significativa tal como se pensou pelo teste de mancha. A solução proporcionou mais inactividade do que o controlo não tratado e quase tanta inactividade como o controlo de cromo. A solução de tratamento foi utilizada com uma imersão de apenas dois segundos (em vez de uma imersão de dez segundos) a 31ºC. A medida da inactividade foi muito menor, mas mesmo assim assinalável. O produto do Exemplo 1 foi utilizado a uma concentração de 1 g/L e com uma imersão de 10 segundos a

60ºC.. A amostra encontava-se menos inactivada do que quando o produto do Exemplo 1 foi utilizado a uma concentração de entre 4 g/L e 8 g/L.

Quando uma solução de HF 0,2 M foi titulada numa suspensão de NV a 5% do produto do Exemplo 2, a suspensão dissolveu-se completamente a pH = 4,1. As quantidades requeridas corresponderam a cerca de 1,6 moles de HF por mole de dietanolamina. Esta solução dissolveu-se ainda para 8 g/L proporcionou boa inactividade (como se avaliou pelo teste de mancha) para aço galvanizado, quase tão boa como o controlo de cromo.

EXEMPLO 3

Neutralização de ácido nítrico

Quando NHO_3 0,2 M foi titulado numa suspensão de NV a 5% do produto do Exemplo 2, a suspensão dissolveu-se completamente a pH = 4,5 e necessitou de cerca de 1,2 moles de ácido nítrico por mole de amina. Diluída para cerca de 8 g/L, a solução proporcionou boa inactividade (quase tão boa como um controlo tratado com cromo) em aço laminado temperado, galvanizado por imersão a quente ("TRG"), tal como se avaliou pelo teste de mancha de $CuSO_4$.

A inactividade foi também demonstrada por outro processo: O Teste de Prato. Pedaços com aproximadamente 12,9 cm^2 foram cortados de TRG. Os pedaços foram limpos, lavados, secos e

tratados por imersão em soluções de ensaio e deixados secar. Os pedaços foram colocados num prato de Petrie, e um bordo do pedaço foi suportado numa vareta de vidro. Adicionou-se água desionizada ao prato de modo a cobrir a maior parte do pedaço mas deixando uma tira de cerca de um centímetro descoberta e exposta ao ar. Os pratos de Petrie foram cobertos livremente. Após 16 horas (durante a noite) os pedaços foram observados e determinou-se a quantidade de corrosão clara aparente.

Era muito menos evidente a corrosão para os pedaços que tinham sido previamente mergulhados durante 30 segundos em soluções de tratamento do produto do Exemplo 2, neutralizados com ácido nítrico para pH = 4,35, a 1 g/L ou a 5 g/L e subsequentemente lavados em água quente e secos ao ar, do que para o controlo não tratado.

EXEMPLO 4

Neutralização com ácido fosfórico

Quando uma solução de ácido ortofosfórico 0,2 Molar (2% por peso) foi titulada numa suspensão de NV a 5% do produto do Exemplo 2, a mesma dissolveu-se a pH = 3,9 e necessitou de cerca de 1,2 moles H_3O_4 por mole de azoto. Os testes de mancha em aço galvanizado tratado com esta solução diluída para cerca de 4 g/L indicaram que se tinha proporcionado alguma inactividade: melhor do que o controlo galvanizado não tratado, mas não tão bom como o controlo galvanizado

tratado com cromo.

EXEMPLO 5

Teste de Humidade

Efectuou-se o teste de Humididade (ASTM - 2247) no qual os painéis tratados de metal galvanizado foram expostos a uma humidade relativa de 99% a 37,7ºC durante 264 horas (11 dias). No Quadro 2 comparam-se os resultados obtidos por uma solução de tratamento do produto do Exemplo 2 diluído para 3 g/L, como uma fina suspensão não neutralizada e neutralizada. As condições de tratamento foram 10 segundos de imersão a 60ºC. A média de quatro tratamentos separados de água desionizada é também mostrada para comparação. As proporções indicam a percentagem de superfície coberta por produto de corrosão branco, sendo a menor proporção a melhor. A solução de Quebracho-DEA Mannich não neutralizada com um pH próximo de 8 é também muito eficaz em zinco.

QUADRO 2 - Resultados de Humidade

Exemplo 1 não neutralizado	1%
Exemplo 1 neutralizado com HF a pH = 4,35	10%
Exemplo 1 neutralizado com HNO_3 a pH = 4,55	20%
Controlo de água desionizada, média de 4	65%

EXEMPLO 6

Solução DEA 3/2

Efectuou-se a reacção do Exemplo 1, mas utilizaram-se 1,5 moles de dietanolamina e 1,5 moles de formaldeído por 300 gramas (teoricamente um equivalente) de tanino Quebracho; a suspensão foi um pouco mais diluída, apenas 17% peso/volume. A reacção ocorreu à temperatura ambiente.

A análise química para formaldeído livre após 3 horas e meia de reacção mostrou que 41% do formaldeído original não tinham ainda reagido; após 32 dias à temperatura ambiente, 33% do formaldeído não tinham ainda reagido. O produto foi facilmente solubilizado em ácidos comuns.

EXEMPLO 7

Solução de Metil Amina

Este exemplo ilustra a utilização de uma amina primária, metil amina, também chamada monometilamina, CH_3NH_2. Os componentes indicados no Quadro 3 foram combinados num recipiente de 4 litros agitado magneticamente e controlado termostaticamente a 50ºC.

Quadro 3 - Solução de Metil Amina

Componente	F.W.	Eqv.	Gramas	g.N.V.
Metil amina aquosa a 40%	31,1	1,0	77,7	31
Tanino Quebracho	300*	1,0*	300	300
Agua desionizada	--	--	2.542	--
Formaldeído a 37%	30,0	1,0	80,3	30
Total			3.000	361

* = calculado

A solução de formaldeído foi rapidamente mergulhada na solução de Quebracho em amina. A análise para formaldeído livre após 10 minutos, 45 minutos, 3 horas e 5 horas mostrou que o formaldeído remanescente não reagido diminuiu de 22%, 17%, 8% para 1% respectivamente. A pasta tinha uma concentração de 12% por peso e era solúvel em ácidos.

EXEMPLO 8

Solução DEA 2/3

Utilizando procedimento idêntico ao do Exemplo 7, mas utilizando a temperatura ambiente, fizeram-se reagir os componentes indicados no Quadro 4. Utilizaram-se dois moles de amina e dois moldes de formaldeído por três moles de Quebracho.

Quadro 4 - Solução DEA 2/3

Componente	P.E.	Eqv.	Gramas
Dietanolamina	105	0,89	93
Quebracho	300*	1,33*	400
Agua desionizada	--	--	3.200
Formaldeído a 37%	30	0.89	72
			3.765

* = calculado

A concentração da suspensão foi de 15% por peso; pH 8,7. A análise de formaldeído livre revelou 27% e abaixo de 5% da carga original não tinha ainda reagido após 3 e 25 horas, respectivamente, à temperatura ambiente. Os técnicos do ramo verificarão que para a produção comercial não se torna necessário completar a reacção de "Mannich" num recipiente de reacção; o produto incompletamente reagido completar-se-á durante a armazenagem ou o transporte, dentro de poucos dias.

EXEMPLO 9

Quebracho - Dietanolamina 2/3

Seguiu-se o procedimento do Exemplo 7, excepto que a temperatura foi de 50ºC em vez da temperatura ambiente. A pasta tinha uma concentração de 13,8% por peso. As percentagens de formaldeído livre após 5 minutos, 30 minutos, 2 horas e 25 minutos, 3 horas e 25 minutos e 4 horas e 25 minutos a 50ºC foram respectivamente 45%, 33%, 28%, 18% e 15%. Como seria de esperar, aumentando-se a temperatura de

de baixa viscosidade; gelificação para um material viscoso ou semi-sólido, mas homogéneo; precipitação em duas fases.

A extensão da neutralização foi calculada como moles de ácido por mole de amina para quantidades medidas de material. A solubilização requereu cerca de 100% para um ácido moderadamente forte tal como o fosfórico, um pouco menos para um ácido forte tal como o nítrico e um pouco mais para um ácido fraco tal como o fluorídrico. A solução do Exemplo 7 neutralizada com ácido nítrico para apenas 88% começou a gelificar após 11 dias de envelhecimento e tinha gelificado após 28 dias, ao passo que a versão 100% neutralizada era ainda uma solução clara, OK. Em geral, obteve-se o melhor envelhecimento com, pelo menos 100% de neutralização para ácidos fortes e moderadamente fortes e consideravelmente mais para um ácido fraco. As soluções neutralizadas de ácido fluorídrico armazenam-se melhor em recipientes plásticos (polietileno) do que em recipientes de vidro. As soluções com proporções de 1,5 ou 0,67 moles de amina por 300 gramas de Quebracho não eram tão estáveis como as de 1,0 mole de amina.

Quadro 5

Estabilidade de Soluções Neutralizadas

Após Envelhecimento a 48,9°C

Produto do Exemplo Nº.	6	7		8		10	
Amina utilizada	Dietanol	Metil		Dietanol		Metil Etanol	
Moles de amina por 300g de Quebracho	1,5	1,0		0,67		1,0	
Acido Fosfórico							
% de Neutralização	100%	100%	115%	90%	115%	98%	
pH	3,3	3,2	2,7	3,7	2,9	3,8	
Após 11 dias	gel	OK	OK	gel	gel	OK	
Após 28 dias	--	OK	OK	--	--	OK	
Acido Nítrico							
% de Neutralização	95%	88%	100%	81%	106%	100%	118%
pH	3,9	4,0	3,0	3,7	2,5	2,7	1,6
Após 11 dias	pct	1/2 gel	OK	gel	1/2 gel	OK	OK
Após 28 dias	--	gel	OK	--	gel	OK	OK
Acido Fluorídrico							
% de Neutralização	100%	115%	200%	470%		115%	
pH	5,1	4,6	4,1	3,5		4,7	
Em plástico após 11 dias	gel	OK	OK	OK		OK	
Em plástico após 28 dias	--	gel	OK	gel		OK	
Em vidro após 11 dias	--	--	--	OK		gel	

EXEMPLO 12

Solução de Acácia

Dissolveu-se tanino de Acácia em 2-metilaminoetanol e água desionizada e mergulhou-se lentamente formaldeído a 37% durante cerca de duas horas a cerca de 29ºC. A reacção tornou-se evidente a partir de uma alteração na aparência e na cor, que passou de uma solução vermelho-acastanhado para uma suspensão purpura-acastanhado. O produto era solúvel em ácidos tais como H_3PO_4, HNO_3, HCl, HF e semelhantes.

- R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

1ª. - Processo para a preparação de uma solução aquosa para o tratamento de metal, caracterizado por se misturarem cerca de 0,01 g/litro a cerca de 50g/litro de produto de reacção de condensação de um tanino vegetal, um aldeído e uma amina.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido tanino vegetal ser Quebracho, o referido aldeído ser formaldeído e a referida amina ser escolhida do grupo que consiste em amina primárias ou secundárias.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a referida solução de tratamento possuir um pH compreendido entre cerca de 0,5 a cerca de 13.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido tanino vegetal ser escolhido do grupo que consiste em Quebracho, Acácia, Mangueira, Abeto Vermelho, Cicuta, gabien, Cato, Uranday, Chá, taninos hidrolizáveis, taninos vegetais de lariço e suas misturas.

5ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a referida amina ser escolhida do grupo que consiste em dietanolamina, metiletilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, di-n-butilamina, diisoamilamina, dibenzilamina, metildietiletilenodiamina, metilanilina, piperidina, 1,2,3,4,-tetra-hidroisoquinolina, 6-metoxi--1,2,3,4,-tetra-hidroisoquinolina, morfolina, piperazina,

ω-metilaminopropiofenona, β-acetiletilbenzilamina; benzil-(2--ciclo-hexanonilmetil)-amina, 3,4-metilenodioxibenzil-(2--ciclo-hexanonilmetil)-amina, N-metilglucamina, glucosamina, e t-butilamina.

6ª. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o referido formaldeído e a amina serem utilizados na referida reacção numa proporção de equivalência molecular, relativamente a um equivalente molecular 1,0 de polifenol no referido tanino vegetal, de desde cerca de 1,0 a cerca de 2,0 moles de formaldeído por mole de polifenol no referido tanino vegetal, e desde cerca de 1,0 a cerca de 1,1 moles de amina por mole de polifenol no referido tanino vegetal, respectivamente.

7ª. - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o referido tanino ser Quebracho e o referido aldeído ser formaldeído.

A requerente declara haver depositado o primeiro pedido da presente invenção nos E.U.A, em 16 de Novembro de 1988, sob o no. 07/272.172.

- R E S U M O -

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE TANINO "MANNICH" PARA MELHORAR A RESISTENCIA DOS METAIS A CORROSÃO"

A presente invenção descreve um processo para a preparação de soluções de tanino "Mannich" para melhorar a resistência dos .metais à corrosão e as características de adesão à pintura de uma superfície metálica em que um tanino vegetal é condensado com formaldeído e uma amina para proporcionar um produto ácido solúvel.

DESENHOS 5 - Nº 1

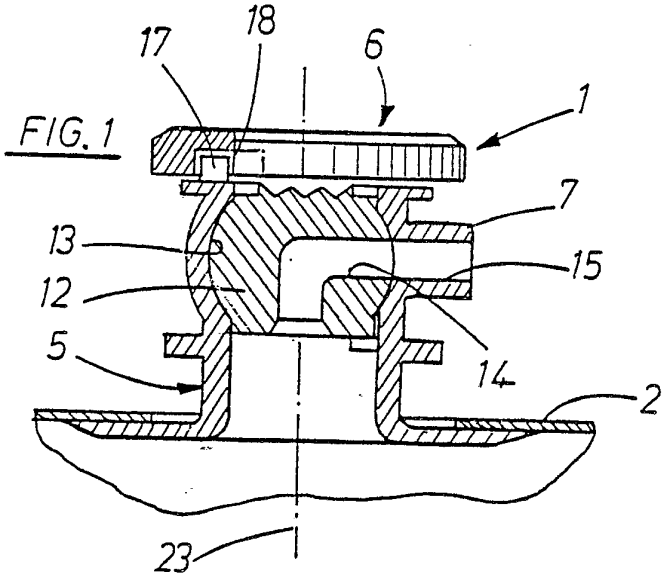


FIG. 1

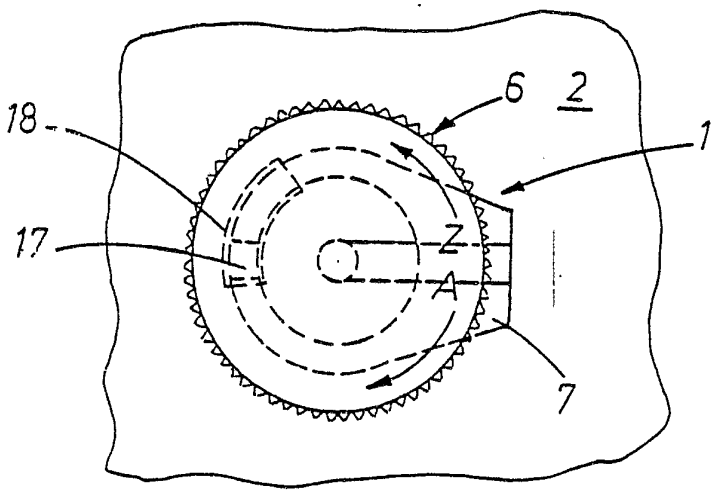
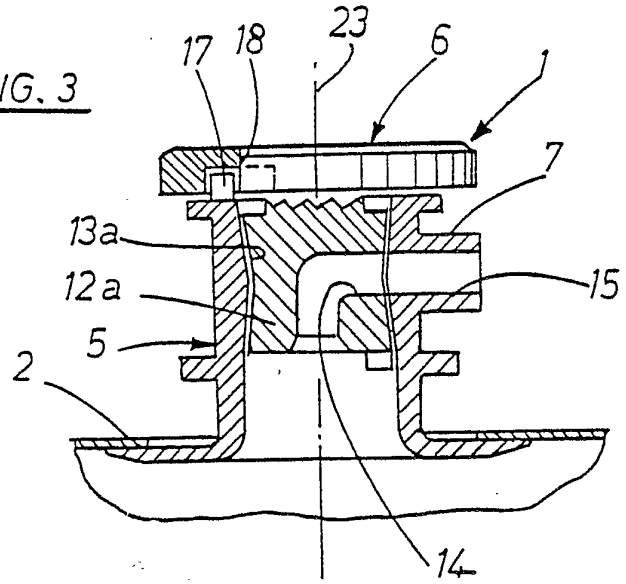


FIG. 2

Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien

DESENHOS 5 - Nº 2

FIG. 3



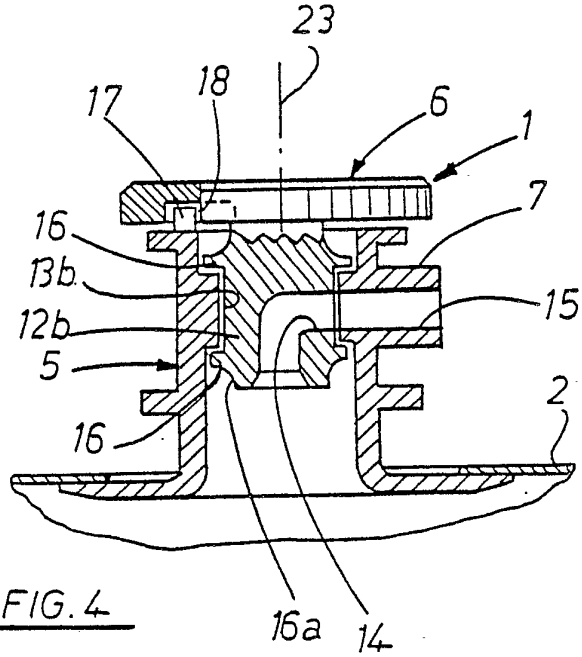


FIG. 4

Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien

DESENHOS 5-Nº3

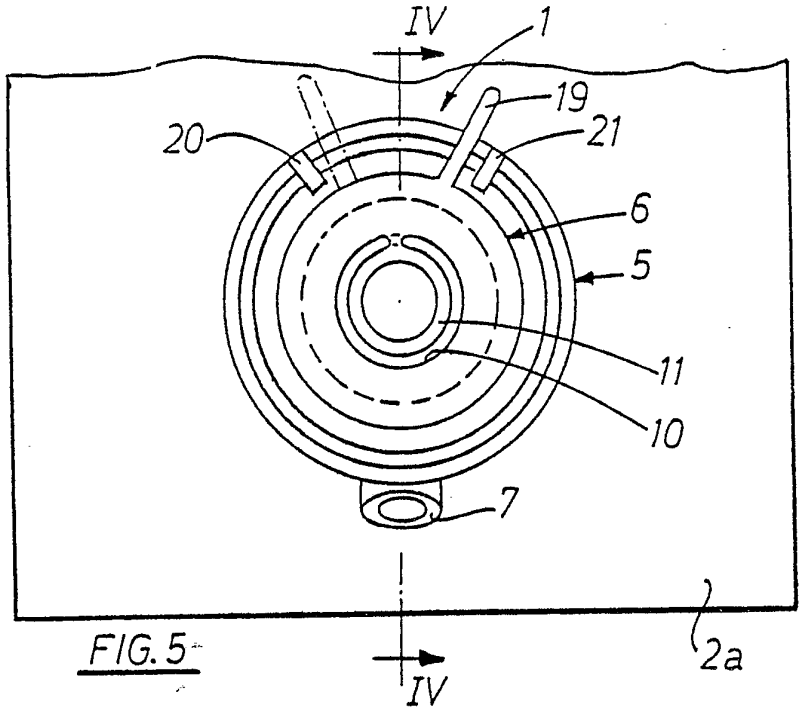


FIG. 5

FIG 6

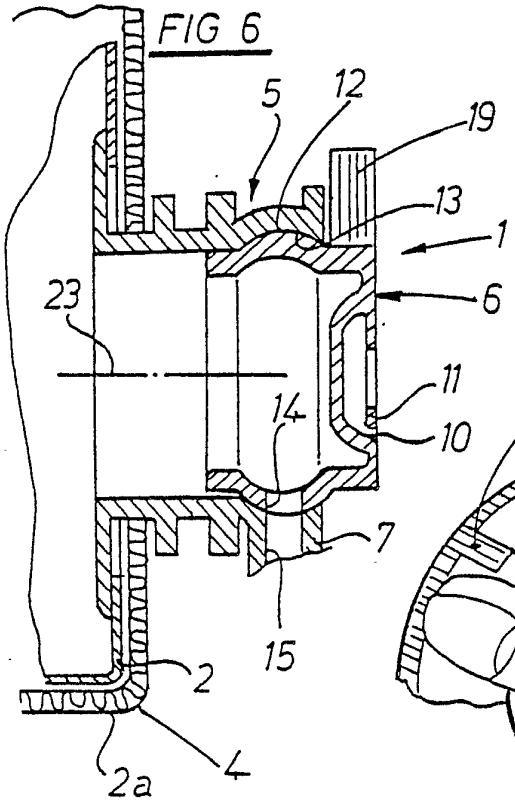
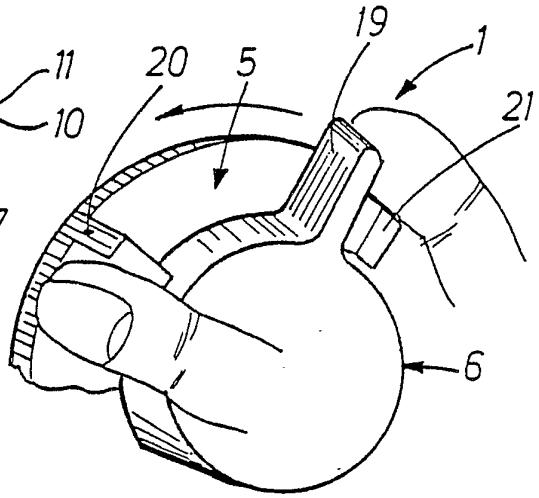


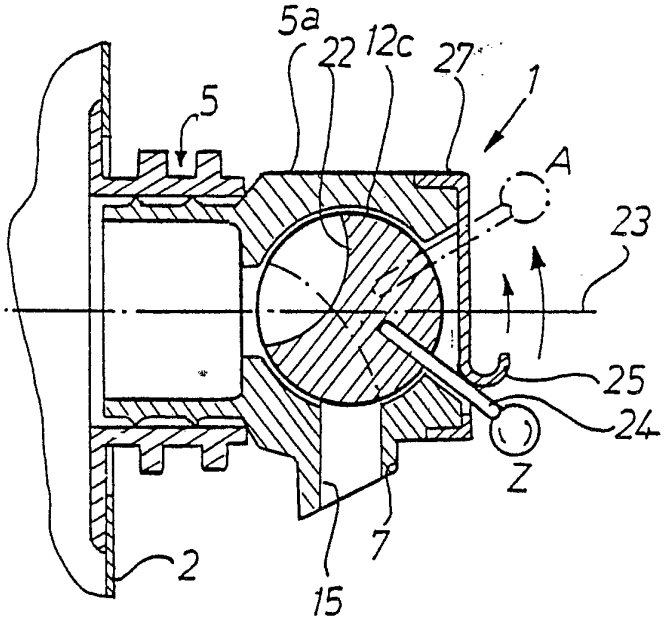
FIG. 7



Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien

DESENHOS 5-Nº4

FIG. 8



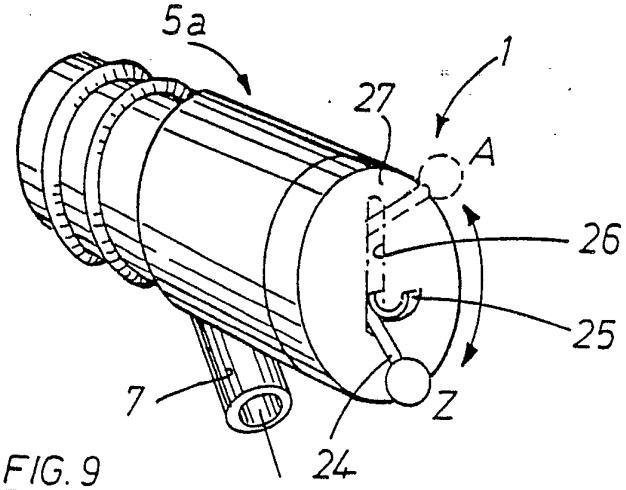


FIG. 9

Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien

DESENHOS 5 - Nº 5

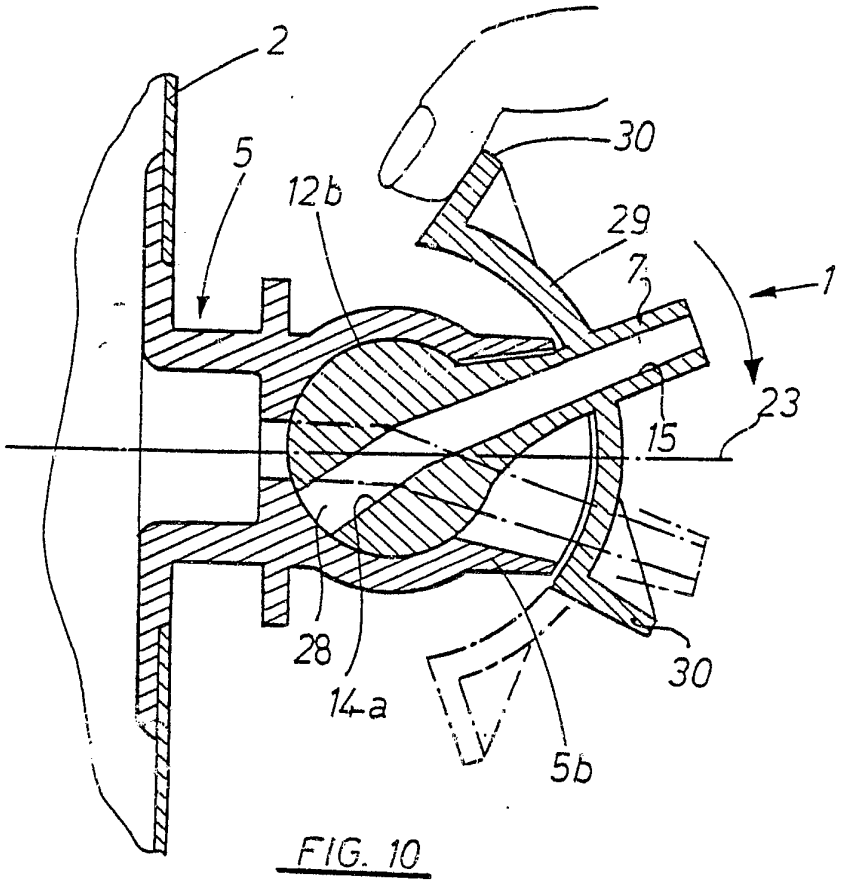


FIG. 10