



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

(21) **PI0612991-9 A2**

(22) Data de Depósito: 20/06/2006
(43) Data da Publicação: 14/12/2010
(RPI 2084)



* B R P I 0 6 1 2 9 9 1 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C23C 22/40

(54) Título: **COMPOSIÇÃO ISENTA DE CROMO COM BAIXA TEMPERATURA DE CURA PARA TRATAMENTO DE UMA SUPERFÍCIE DE METAL E UMA FOLHA DE METAL USANDO A MESMA**

(30) Prioridade Unionista: 20/06/2005 KR 10-2005-0052848

(73) Titular(es): DAEHAN PARKERIZING CO., LTD., POSCO

(72) Inventor(es): JIN-TAE KIM, SUNG-MUN KEOM, YEONG-SOOL JIN

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemens, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT KR2006002346 de 20/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/137663de 28/12/2006

(57) Resumo: Patente de Invenção: COMPOSIÇÃO ISENTA DE CROMO COM BAIXA TEMPERATURA DE CURA PARA TRATAMENTO DE UMA SUPERFÍCIE DE METAL E UMA FOLHA DE METAL USANDO A MESMA. A presente invenção refere-se a uma composição de tratamento de superfície de metal curável em baixa temperatura isenta de cromo compreendendo 5 a 30 partes em peso de um composto de silano tendo um grupo epóxi e um composto de silano tendo um grupo amino ou um condensado hidrolítico do mesmo; 0,1 a 5 partes em peso de um composto de vanádio; 0,1 a 5 partes em peso de um composto de magnésio; 1 a 10 partes em peso de ácidos orgânicos/inorgânicos; 0,05 a 2 partes em peso de um agente de acoplamento e aceleração de ligação reticulada; 0,01 a 1 parte em peso de um agente antiespumante; 1 a 2 partes em peso de um agente de umedecimento; e o equilíbrio de água e etanol, baseado em 100 partes em peso da solução total. Além disso, uma folha de aço revestida com a composição de tratamento de superfície da presente invenção é curável em baixa temperatura e é capaz de assegurar anticorrosividade mesmo sem conter componentes de cromo.



PI0612991-9

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO ISENTA DE CROMO COM BAIXA TEMPERATURA DE CURA PARA TRATAMENTO DE UMA SUPERFÍCIE DE METAL E UMA FOLHA DE METAL USANDO A MESMA**".

5 Campo Técnico

A presente invenção refere-se a uma composição para tratamento de superfície de metal isenta de cromo e uma folha de aço de superfície tratada usando a mesma. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a uma composição de tratamento de superfície de metal de formação de filme ultra-fino a qual é curável em baixa temperatura e não contém componentes de cromo, desse modo, sendo capaz de assegurar resistência à corrosão de uma folha de aço e uma folha de aço de superfície tratada usando a mesma.

Técnica Antecedente

15 Recentemente, uma grande parte de atenção tem sido dirigida à preocupações ambientais no mundo todo e, portanto, muitos países têm regulamentos rigorosamente reforçados quanto ao uso de contaminantes ambientais, por exemplo, metais pesados, tais como cromo (Cr), chumbo (Pb), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg), bifenila polibromada (PBB), difenil éter polibromado (PBDE) e similares. Especificamente, exemplos típicos de tais legislações ambientais incluem RoHS (Restriction of Hazardous Substances, em vigor desde 1 de Julho de 2006), WEEE (Waste from Electrical and Electronic Equipment, em vigor desde 1 de Julho de 2006), ELV (End-of-Life Vehicles, em vigor desde 1 de Janeiro de 2007) e REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals), as quais foram adotadas pela União Européia (UE). De forma a evitar levar as tendências dessas restrições sobre o uso de tais substâncias perigosas, são requeridas contra medidas ativas contra novas políticas de administração ambiental, tal como o desenvolvimento de produtos que não agridem o meio ambiente, redução de resíduos industriais os quais poderiam ser gerados de fábricas e usinas, introdução de uma política de proteção ao ambiente e similares.

Convencionalmente, de forma a conferir resistência à corrosão e

adesão de revestimento à folhas de aço revestidas de zinco e liga de zinco, folhas de aço revestidas de alumínio e liga de alumínio, folhas de aço laminadas a frio e folhas de aço laminadas a quente as quais têm sido amplamente usadas como materiais automotivos, materiais de construção e materiais para utensílios elétricos domésticos, um tratamento da superfície é geralmente conduzido o qual envolve revestimento de superfícies de metal com um filme de cromato que é composto principalmente de cromo como um componente principal. Tratamentos com cromato podem ser amplamente divididos em cromação eletrolítica e cromação de aplicação. A esse respeito, a cromação eletrolítica é usualmente realizada através de eletrolise catódica de uma folha de metal usando uma solução de tratamento a qual contém cromo hexavalente (Cr(VI)) como um ingrediente principal e também contém uma variedade de ânions adicionados, tais como sulfato, fosfato, borato e halogênios. Por outro lado, cromação de aplicação envolve preparo de uma solução de tratamento através de adição de um colóide inorgânico ou ânion inorgânico a uma solução com uma porção da porção de cromo hexavalente reduzida para cromo trivalente previamente e imersão da folha de metal na mesma ou pulverização da folha de metal com a solução de tratamento.

Infelizmente, uso desses métodos requerem várias medidas associadas às condições de trabalho e tratamento de drenagem, em virtude da toxicidade de cromo hexavalente contido na solução de cromação. Além disso, reciclagem e descarte de resíduos de automóveis, utensílios elétricos domésticos e materiais de construção, os quais usam as folhas de metal de superfície tratada, também sofrem de problemas de danos ao ser humano e poluição ambiental.

Para essa finalidade, os fabricantes de folha no mundo têm focado esforços sobre o desenvolvimento de folhas de aço de superfície tratadas isentas de cromo as quais podem ir de encontro a uma variedade de características requeridas, tais como resistência à corrosão e condutividade, mesmo sem conter cromo hexavalente. De acordo com técnicas convencionais, folhas de aço superfície tratadas isentas de cromo têm sido fabricadas por meio de um método envolvendo revestimento primário de um filme de sal

de metal, o qual é primariamente composto de fosfato como um componente principal, sobre a superfície da folha de metal, seguido por revestimento secundário de um filme de resina o qual é primariamente composto de resinas acrílica e de uretano como um componente principal ou um método envolvendo formação de filmes de resina como os filmes primários e secundários.

5 Ainda, numerosos métodos foram propostos até o momento para o desenvolvimento de agentes de tratamento de superfície, tais como agentes de revestimento de metal anticorrosivos isentos de cromo. Por exemplo, a Publicação de Patente Japonesa aberta à Inspeção Pública Nº Hei 11-
10 29724 descreve um agente antiferrugem isento de cromo compreendendo um composto contendo um grupo tiocarbonila e íons de fosfato e ainda sílica dispersível em água em uma resina tendo água. Esse sistema exhibe resistência à corrosão comparável a um nível de resistência à corrosão conferido pelo tratamento de cromação mas, desvantajosamente, sofre de estabilidade
15 ao armazenamento insuficiente e também pobre desempenho de resistência à corrosão do filme fino.

Além disso, a Publicação de Patente Japonesa aberta à Inspeção Pública Nº Hei 10-60315 descreve um agente para tratamento de superfície para estruturas de aço compreendendo um agente de acoplamento de
20 silano tendo um grupo funcional específico o qual é reativo com uma emulsão baseada em água. Contudo, resistência à corrosão nessa Patente Japonesa é para condições de teste relativamente brandas, tal como em testagem a úmido e não é comparável com aquela da presente invenção, a qual suporta condições rigorosas, tal como um teste de pulverização de sal sobre
25 o filme fino, conforme realizado na presente invenção.

Adicionalmente, como um método de revestimento o qual é projetado levando-se em consideração a condutividade enquanto não envolve uso de cromo hexavalente convencional, métodos de revestimento de uma folha de metal com polianilina são descritos nas Publicações de Patente Japonesa abertas à Inspeção Pública Nºs Hei 8-92479 e Hei 8-500770. Contudo,
30 em virtude da presença de polianilina tendo alta rigidez e baixa adesão entre o metal e o filme de resina, descamação do filme resultante pode ocorrer.

rer facilmente nas interfaces de metal de polianilina e interfaces de resina de polianilina. Tal probabilidade de descamação impõe problemas quando se deseja realizar revestimento sobre a parte superior da folha de aço, de forma a conferir capacidade de trabalho, particularmente anticorrosividade e outras

5 funções. Filmes com baixa adesão são geralmente conhecidos por terem baixa resistência à corrosão. Além disso, o uso de polianilina também resulta em pobre capacidade de trabalho, tal como produção de grandes quantida-

des de precipitados em virtude de baixa estabilidade da solução, piora das condições de trabalho em virtude da geração de odor venenoso e similares.

10 Além disso, tais composições em solução baseada em polianilina requerem condições de secagem e cura em alta temperatura.

Descrição da Invenção

Problema Técnico

Portanto, a presente invenção foi feita em vista dos problemas

15 acima e é um objetivo da presente invenção proporcionar uma composição para tratamento de superfície para uma folha de aço a qual é pós-tratada com uma composição isenta de cromo, particularmente uma composição de tratamento de superfície de metal inorgânica, aquosa a qual é capaz de assegurar resistência à corrosão e condutividade elétrica e é curável em baixa

20 temperatura.

É outro objetivo da presente invenção proporcionar uma folha de aço a qual é de superfície tratada através de revestimento com a composição de tratamento de superfície de metal acima mencionada.

Solução Técnica

De acordo com um aspecto da presente invenção, os objetivos

25 acima e outros podem ser obtidos através do fornecimento de uma composição para tratamento de superfície de metal curável em baixa temperatura, isenta de cromo compreendendo 5 a 30 partes em peso de um composto de silano tendo um grupo epóxi e um composto de silano tendo um grupo amino

30 ou um condensado hidrolítico do mesmo; 0,1 a 5 partes em peso de um composto de vanádio; 0,1 a 5 partes em peso de um composto de magnésio; 1 a 10 partes em peso de ácidos orgânicos/inorgânicos; 0,05 a 2 partes em

peso de um agente de acoplamento e aceleração de ligação reticulada; 0,01 a 1 parte em peso de um agente antiespumante; 1 a 2 partes em peso de um agente de umedecimento; e o equilíbrio de água e etanol, baseado em 100 partes em peso da solução total.

5 De acordo com outro aspecto da presente invenção, é proporcionada uma folha de aço revestida com a composição de tratamento de superfície de metal, curável em baixa temperatura isenta de cromo.

Melhor Modo para Realização da Invenção

10 lhes. Aqui depois, a presente invenção será descrita em maiores detalhes.

Preparo de uma composição de tratamento de superfície de metal isenta de cromo da presente invenção emprega um composto de silano e/ou um condensado hidrolítico do mesmo. Conforme usado aqui, o termo "condensado hidrolítico de um composto de silano" se refere a um oligômero
15 como uma matéria-prima.

A quantidade do composto de silano usada na composição da presente invenção está em uma faixa de 5 a 30 partes em peso, de preferência 5 a 20 partes em peso, baseado em 100 partes em peso da solução total. Se a quantidade do composto de silano é menos do que 5 partes em peso, é
20 difícil obter aperfeiçoamento suficiente na resistência à corrosão e à adesão. Inversamente, se a quantidade do composto de silano excede 30 partes em peso, a estabilidade ao armazenamento é indesejavelmente diminuída.

Em particular, a presente invenção envolve uso combinado de (a) um composto de silano tendo um grupo amino e (b) um composto de silano tendo pelo menos um grupo epóxi, em que uma proporção de mistura
25 de compostos (a):(b) está, de preferência, em uma faixa de 5-10:15-20, mais preferivelmente em uma faixa de 7:13.

O composto de silano o qual pode ser usado na composição de tratamento de superfície de metal isenta de cromo de acordo com a presente
30 invenção não está particularmente limitado e inclui de preferência, por exemplo, vinilmetoxissilano, viniltrimetoxissilano, vinilepoxissilano, viniltriepoxissilano, 3-aminopropiltriepoxissilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, 3-

metaglicidoxipropiltrimetoxissilano, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(triepoxissilano)-1 -propanoamina, N,N-bis[3-(trimetoxissilil)propil]etilenodiamina, N-(β -aminoetil)- γ -aminopropilmetildimetoxissilano, N-(β -aminoetil)- γ -

5 aminopropiltrimetoxissilano, γ -glicidoxipropiltriétoxissilano, γ - glicidóxitrimetil-dimetoxissilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxissilano, γ - metacriloxipropiltrimetoxissilano, γ -metacriloxipropiltriétoxissilano, γ - mercaptopropiltrimetoxissilano, γ -mercaptopropiltriétoxissilano e N-[2-(vinilbenzilamino)etil]-3-aminopropiltrimetoxissilano.

10 As quantidades de um composto de vanádio e um composto de magnésio os quais são adicionados à composição da presente invenção estão, respectivamente, em uma faixa de 0,1 a 5 partes em peso. Se cada composto de metal é adicionado em uma quantidade de menos de 0,1 partes em peso, é difícil formar um composto de quelato de metal. Inversamente, se cada composto é adicionado em uma quantidade de mais de 5 partes em peso, as propriedades físicas da solução resultante são deterioradas em virtude da presença de compostos de metal não reagidos restantes. De preferência, o composto de vanádio é adicionado em uma quantidade de 0,5 partes em peso e o composto de magnésio é adicionado em uma quantidade de 0,2 partes em peso.

15 De preferência, o composto de vanádio, o qual está contido na composição de tratamento de superfície de metal da presente invenção é um composto de vanádio tendo um número de oxidação de vanádio de 2 a 5 e inclui, por exemplo, pentóxido de vanádio (V_2O_5), trióxido de vanádio (V_2O_3), dióxido de vanádio (VO_2), oxiacetilacetonato de vanádio, acetilacetonato de vanádio, tricloreto de vanádio (VCl_3), monóxido de vanádio (V_0) e metavana-

25 dato de amônio (NH_4VO_3). De preferência, exemplos de composto contendo magnésio incluem óxidos, hidróxidos, compostos complexos e compostos de sal de magnésio, tais como sulfato de magnésio, nitrato de magnésio e óxido

30 de magnésio.

Ainda, os ácidos orgânicos/inorgânicos os quais são usados na composição de tratamento de superfície de metal da presente invenção po-

dem fazer uma contribuição para o aperfeiçoamento na adesão do filme. Exemplos preferidos de ácidos que são utilizáveis na presente invenção podem incluir ácidos inorgânicos, tal como ácido fosfórico, e ácidos orgânicos, tais como ácido fórmico e ácido etilenodiamina tetraacético. Teores de ácidos orgânicos/inorgânicos estão, de preferência, na faixa de 1 a 10 partes em peso. Se ácidos orgânicos/inorgânicos são adicionados em quantidades de menos de 1 parte em peso, eles ficam vulneráveis à causticação de materiais de metal. Inversamente, se ácidos orgânicos/inorgânicos são adicionados em quantidades de mais de 10 partes em peso, isso é indesejável para estabilidade da solução e propriedades físicas do filme.

Ainda, de forma a acelerar um processo de cura e manter a firmeza do filme, a composição também pode conter compostos de titânio e zircônio como um agente de acoplamento e aceleração de ligação reticulada do produto da reação de condensação de silano. O composto de titânio que pode ser usado na presente invenção é, de preferência, pelo menos um composto selecionado do grupo consistindo em titanato de diisopropil ditrietanolamino, quelato de lactato de titânio e acetilacetato de titânio. Além disso, o composto de zircônio que pode ser usado na presente invenção é, de preferência, selecionado de nitrato de zirconila, acetato de zirconila, carbonato de amônio zirconila e acetilacetato de zircônio. Aqui, a quantidade de agente de acoplamento e aceleração de ligação reticulada está limitada dentro de uma faixa de 0,05 a 2 partes em peso. Se o agente é adicionado em uma quantidade de menos de 0,05 partes em peso, é difícil obter a resistência à corrosão desejado do filme. Por outro lado, se a quantidade do agente adicionado é maior do que 2 partes em peso, isso pode levar à deterioração na estabilidade ao armazenamento e propriedades físicas do filme.

De forma a prevenir a formação de espumas na solução, N-metiletanolamina como um agente antiespumante é adicionado em uma quantidade de 0,01 a 1 parte em peso. Se o teor do agente antiespumante adicionado é menos de 0,01 parte em peso, efeitos antiespumante suficientes não são exercidos. Por outro lado, se o teor do agente antiespumante é maior do que 1 parte em peso, isso pode resultar em resistência à corrosão diminuída.

Adicionalmente, álcool isopropílico como um agente de umedecimento pode ser adicionado para melhorar a capacidade de umedecimento da solução. O teor do agente de umedecimento adicionado está limitado para dentro de uma faixa de 1 a 2 partes em peso. Se o agente de umedecimento é adicionado em uma quantidade de menos de 1 parte em peso, isso não leva a aperfeiçoamento na capacidade de umedecimento da solução. Adição do agente de umedecimento excedendo 2 partes em peso não resulta em deterioração de propriedades físicas, mas isso também não leva a aperfeiçoamento na capacidade de umedecimento da solução, assim, sendo economicamente indesejável.

Finalmente, como outros componentes restantes necessários para preparo da composição da presente invenção, 60 a 80 partes em peso de água e 10 a 20 partes em peso de etanol para secagem rápida podem ser adicionadas. Os teores de água pura e etanol não estão particularmente limitados e podem, portanto, ser usados em quantidades convencionais, dependendo do nível desejado de sólidos.

Aqui depois, uma folha de aço será descrita, a qual é revestida com uma composição de tratamento de superfície de metal isenta de cromo de acordo com a presente invenção.

Revestimento da folha de aço com a composição de tratamento de superfície de metal isenta de cromo de acordo com a presente invenção é realizada através de aplicação da solução de tratamento a uma superfície de um material de metal, de modo que uma quantidade para revestimento de um filme seco está em uma faixa de 0,05 a 1,0 g/m², mais preferivelmente 0,1 a 0,5 g/m², seguido por secagem do filme resultante durante 0,1 a 30 s.

Na presente invenção, um valor de pH de uma composição aquosa com relação a uma camada de revestimento é, de preferência, ajustado para dentro de uma faixa de 3,0 a 7,0 usando ácidos orgânicos/inorgânicos conforme descrito aqui antes. Mais preferivelmente, o pH da composição é ajustado para dentro de uma faixa de 3,5 a 5,0. Se o valor de pH da composição é menos de 3,0, supercausticação da superfície do material pela solução de tratamento resulta em resistência à corrosão insuficiente.

Inversamente, se o valor de pH é maior do que 7,0, isso pode resultar em gelificação ou precipitação da solução de tratamento em virtude de estabilidade diminuída da mesma.

De acordo com a presente invenção, uma temperatura de aquecimento após tratamento da superfície do material com a solução de tratamento é, de preferência, ajustada para a PMT (temperatura de metal de pico) oscilando de 30 a 25°C e os métodos de aplicação não estão particularmente limitados. Uma vez que métodos convencionais que podem ser usados na presente invenção e são conhecidos na técnica, menção pode ser feita ao método de revestimento com rolo envolvendo transferência com rolo de uma solução de revestimento para a superfície do material, um método envolvendo pulverização de uma solução de revestimento na superfície do material usando equipamento apropriado, tal como um pulverizador e dispersão do agente de tratamento por meio do rolo e um método de imersão de um material de interesse em uma solução de tratamento.

Além disso, embora processos de pré-tratamento também não sejam especificamente definidos, resíduos oleosos e pontos de gordura, os quais são aderidos a ou estão presentes sobre um material a ser tratado, podem ser removidos através de limpeza do material com agentes de desengorduramento alcalinos ou ácidos ou sujeição do material à limpeza com água quente ou limpeza com solvente, usualmente antes de aplicação de um revestimento. Após o que, se necessário, condicionamento de superfície é realizado usando ácido ou álcali. Quando de limpeza da superfície do material, é preferível lavar o material com água após limpeza de superfície do mesmo, de modo que tão pouco detergente quanto possível permanece sobre a superfície do material. Embora a solução de tratamento da presente invenção possa ser diretamente aplicada ao material de metal após limpeza de superfície do mesmo, também é possível aplicar a solução de tratamento após revestimento de conversão de fosfato.

30 Modo para a Invenção

Exemplos

Agora, a presente invenção será descrita em maiores detalhes

com referência aos exemplos a seguir. Esses exemplos são proporcionados apenas para ilustração da presente invenção e não deverão ser construídos como limitando o escopo e espírito da presente invenção.

Exemplos 1 a 8 e Exemplos Comparativos 1 a 7

5 1. Materiais de metal usados nos Exemplos e Exemplos Comparativos

Aço galvanizado por imersão a quente (HGI) comercialmente disponível foi usado como o material de metal.

2. Preparo de soluções de tratamento

10 A solução de tratamento da presente invenção foi preparada como segue. Primeiro, baseado em 100 partes em peso da solução total, 5 a 20 partes em peso de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano como um composto de epoxissilano e 3-aminopropiltriethoxissilano como um composto de aminossilano foram adicionados e hidrolizados em uma mistura de 60 partes em peso de água pura e 100 partes em peso de etanol. Então, como compostos de metal, 0,1 a 5 partes em peso de acetilacetato de vanádio e 0,1 a 5 partes em peso de óxido de magnésio foram, respectivamente, dissolvidos em 1 a 10 partes em peso de um ácido orgânico e ácido fosfórico e a solução resultante foi adicionada à solução acima obtida de compostos de silano, a qual foi, então, agitada durante 30 min. Finalmente, 0,05 a 2 partes em peso de titanato de diisopropil ditrietanolamino e, como outros aditivos, 0,01 a 1 parte em peso de N-metiletanolamina como um agente antiespumante e 1 a 2 partes em peso de álcool isopropílico foram adicionadas à mesma e a mistura resultante foi agitada a 1.000 rpm e temperatura ambiente durante 30 min, desse modo, preparando uma solução de tratamento.

25 As fórmulas de composição para soluções de tratamento dos Exemplos 1 a 8 e Exemplos Comparativos 1 a 7 são fornecidas nas Tabelas 1 e 2 abaixo, respectivamente. A composição conforme apresentada na Tabela 1 foi expressa baseada em 100 partes em peso da solução total. Os outros componentes restantes que não aditivos listados na Tabela 1 são água pura e etanol.

Tabela 1

Composições dos Exemplos 1 a 8

Ex. Nº	Re-sina	Compostos de silano	Sílica	Compostos de metal
1	-	epoxissilano(13) aminossilano(7)	-	vanádio(0,5) magnésio(2)
2	-	epoxissilano(13) aminossilano(7)	-	vanádio(0,5) magnésio(2)
3	-	epoxissilano(13) aminossilano(7)	-	vanádio(0,5) magnésio(2)
4	-	epoxissilano(13) aminossilano(7)	-	vanádio(0,5) magnésio(2)
5	-	epoxissilano(10) aminossilano(3)	-	vanádio(1) magnésio(4)
6	-	epoxissilano(5) aminossilano(2)	-	vanádio(2) magnésio(3)
7	-	epoxissilano(13) aminossilano(7)	-	vanádio(0,5) magnésio(2)
8	-	epoxissilano(13) aminossilano(7)	-	vanádio(0,5) magnésio(2)

Tabela 1 (continuação)

Ex. Nº	Causticantes	agentes de acoplamento	temperatura de cura (°C)
1	H3PO4(3)HCOOH(3)	composto de titânio (2)	60
2	H3PO4(3)HCOOH(3)	composto de titânio (0,5)	60
3	H3PO4(3)HCOOH(3)	composto de titânio (0,4)	60
4	H3PO4(3)HCOOH(3)	composto de titânio (0,3)	60
5	HCOOH(1)EDTA(1)	composto de titânio (0,5)	60
6	HCOOH(0,5)EDTA(0,5)	composto de titânio (0,1)	60
7	H3PO4(3)HCOOH(3)	composto de zircônio (2)	60
8	H3PO4(3)HCOOH(3)	composto de zircônio (0,5)	60

*EDTA: ácido etileno diamina tetraacético

5 Tabela 2Composições dos Exemplos Comparativos 1 a 7

Ex. Nº	Resina	Compostos de silano	Sílica	Compostos de metal
1	-	epoxissilano(20) aminossilano(15)	-	vanádio(1) magnésio(3)
2	-	epoxissilano(13) aminossilano(7)	-	vanádio(0,5) magnésio(2)
3	-	epoxissilano(13) aminossilano(7)	-	vanádio(0,5) magnésio(2)
4	resina de uretano	epoxissilano(12)	-	vanádio(1)
5	resina de uretano	epoxissilano(3) aminossilano(3)	-	vanádio(0,5) magnésio(1)
6	resina acrílica	vinilsilano(5)	80	molibdênio(3)
7	resina de epóxi	epoxissilano(13)	-	vanádio(3)

Tabela 2 (continuação)

Ex. Nº	Causticantes	agentes de acoplamento	temperatura de cura (°C)
1	H ₃ PO ₄ (3)HCOOH(3)	composto de titânio (3)	60
2	Ácido oxálico (3)	composto de titânio (0,5)	60
3	H ₃ PO ₄ (3)HCOOH(3)	-	60
4	H ₃ PO ₄ (3)	-	180
5	H ₃ PO ₄ (3)	-	180
6	H ₃ PO ₄ (3)	-	150
7	H ₃ PO ₄ (3)	composto de titânio (0,5)	150

3. Avaliação de propriedades físicas

Desempenho de composições de tratamento de superfície de metal preparadas nos Exemplos 1 a 8 e Exemplos Comparativos 1 a 7 foram avaliadas sob as seguintes condições de teste. Os resultados assim obtidos são fornecidos na Tabela 3 abaixo.

1) Resistência à corrosão

De acordo com um método específico sob a ASTM B117, a resistência à corrosão foi medida através de confirmação de uma taxa de incidência de ferrugem branco em folhas de aço revestidas ao longo do tempo. Avaliação de resistência à corrosão foi feita baseado nos seguintes critérios.

Excelente: zero por cento de área afetada com ferrugem branco após 24 horas

Bom: menos de 5 por cento de área afetada com ferrugem branco após 24 horas

Pobre: mais de 5 por cento de área afetada com ferrugem branco após 24 horas

2) Adesão

De acordo com um método especificado sob a ASTM D3359, adesão foi medida desenhando 11 linhas de demarcação verticalmente e horizontalmente em intervalos de 1 mm sobre o filme, desse modo, fazendo 100 células, seguido por realização de um teste com fita usando uma fita de celofane. Avaliação de adesão foi feita baseado nos seguintes critérios.

Excelente: 100 por cento de retenção de filme

Boa: mais de 95 por cento de retenção de filme

Pobre: menos de 95 por cento de retenção de filme

3) Estabilidade ao armazenamento

5 Para medição da estabilidade ao armazenamento, uma composição de tratamento de superfície de metal inorgânica aquosa para revestimento antiferrugem foi armazenada em uma incubadora a 40°C durante 2 meses e observação foi feita sobre o aumento de viscosidade, gelificação e estado de precipitação da composição. Avaliação de estabilidade ao armazenamento foi feita baseado nos seguintes critérios.

10 O: sem alterações perceptíveis observadas em aumento de viscosidade, gelificação e precipitação da composição

X: alterações perceptíveis em aumento de viscosidade, gelificação e precipitação da composição.

4) Reatividade ao cromo (Cr)

15 As soluções preparadas nos Exemplos 1 a 8 e Exemplos Comparativos 1 a 7 foram, respectivamente, misturadas com uma solução de cromo (Cr) em uma proporção de 1:1 e as misturas resultantes foram deixadas de pé durante 24 horas, seguido por exame do estado das soluções a olho nu. Avaliação de reatividade ao cromo foi feita baseada nos seguintes

20 critérios.

O: sem alterações perceptíveis observadas em aumento de viscosidade, gelificação e precipitação da composição

X: alterações perceptíveis em aumento de viscosidade, gelificação e precipitação da composição.

25 Tabela 3

Resultados para avaliação de propriedades físicas

Nº	resistência à corrosão	adesão	estabilidade ao armazenamento	Cr-reatividade	espessura do filme
Exemplo	1	excelente	excelente	○	0,15
	2	excelente	excelente	○	0,15
	3	excelente	excelente	○	0,15

Nº		resistência à corrosão	adesão	estabilidade ao armaze- namento	Cr-reatividade	espessu- ra do filme
Exem- plo	4	excelente	excelente	○	○	0,15
	5	excelente	excelente	○	○	0,15
	6	excelente	excelente	○	○	0,15
	7	excelente	excelente	○	○	0,15
	8	bom	excelente	○	○	0,15
Exem- plo Compa- rativo	1	pobre	bom	○	○	0,15
	2	pobre	bom	○	○	0,15
	3	pobre	bom	○	○	0,15
	4	pobre	excelente	○	× (gelificação)	0,15
	5	pobre	excelente	○	× (gelificação)	0,15
	6	pobre	excelente	○	× (gelificação)	0,15
	7	pobre	excelente	○	× (gelificação)	0,15

Os resultados de avaliação de propriedade física para as respectivas composições dos Exemplos e Exemplos Comparativos são apresentados na Tabela 3 acima.

- 5 Conforme pode ser observado a partir da Tabela 3, composições dos Exemplos 1 a 8 geralmente asseguraram excelentes propriedades físicas, enquanto que as composições dos Exemplos Comparativos 1 a 7 exibiram todas pobres resultados na resistência à corrosão. Os Exemplos Comparativos 4 a 7 requerem aplicação de um filme de revestimento em uma
- 10 espessura prática de mais de 0,5 μm de forma a assegurar resistência à corrosão, enquanto que os Exemplos da presente invenção podem obter resistência à corrosão estável em uma espessura de filme de mais de 0,1 μm . Além disso, quando se considera as circunstâncias atuais, uma vez que a composição de tratamento deverá ser produzida em conjunto com folhas de
- 15 aço de superfície tratadas contendo cromo em unidades isentas de cromo, a composição de tratamento não deve ser reativa com o cromo. Contudo, as composições dos Exemplos Comparativos podem resultar em causas de

problemas na unidade em virtude da ocorrência de gelificação quando de incorporação da solução de cromo.

5 Ainda, uso de quantidades excessivas de compostos de silano no Exemplo Comparativo 1 torna difícil assegurar resistência à corrosão e uso de ácido oxálico no Exemplo Comparativo 2 como um causticante de metal também resulta em falha de aquisição de resistência à corrosão. Adicionalmente, é difícil assegurar resistência à corrosão em virtude de nenhuma adição de um composto de titânio como um agente de aceleração de ligação reticulada no Exemplo Comparativo 3.

10 Além disso, as composições dos Exemplos 1 a 6 e Exemplos Comparativos 1 a 3 poderiam obter valores alvo desejados de propriedades físicas em virtude de obtenção de secagem e cura em uma baixa temperatura (60°C), mas as composições dos Exemplos Comparativos 4 a 7 puderam efetuar cura e secagem apenas quando a operação de tratamento é conduzida em uma temperatura de mais de 150°C. Se secagem e cura suficiente do filme não são obtidas, é difícil assegurar propriedades físicas desejadas do filme. Conseqüentemente, os Exemplos 1 a 6 da presente invenção proporcionam composições de tratamento de superfície de metal altamente resistentes à corrosão curáveis em baixa temperatura.

20 Aplicabilidade Industrial

Uma composição de tratamento de superfície de metal isenta de cromo a qual é proporcionada de acordo com a presente invenção pode ser usada sem modificação da facilidade de tratamento de cromo existente (por exemplo, um pulverizador), confere excelente anticorrosividade e adesão a uma folha de aço após aplicação de uma solução de revestimento à mesma e também é curável em baixa temperatura e não agride o meio ambiente em virtude da não inclusão de componentes de cromo.

Embora as modalidades preferidas da presente invenção tenham sido descritas para fins ilustrativos, aqueles habilitados na técnica apreciarão que várias modificações, adições e substituições são possíveis, sem se desviar do escopo e espírito da invenção, conforme descrito nas reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de tratamento de superfície de metal curável em baixa temperatura isenta de cromo compreendendo 5 a 30 partes em peso de um composto de silano tendo um grupo epóxi e um composto de silano tendo um grupo amino ou um condensado hidrolítico do mesmo; 0,1 a 5 partes em peso de um composto de vanádio; 0,1 a 5 partes em peso de um composto de magnésio; 1 a 10 partes em peso de ácidos orgânicos/inorgânicos; 0,05 a 2 partes em peso de um agente de acoplamento e aceleração de ligação reticulada; 0,01 a 1 parte em peso de um agente antiespumante; 1 a 2 partes em peso de um agente de umedecimento; e o equilíbrio de água e etanol, baseado em 100 partes em peso da solução total.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que o composto de silano é selecionado do grupo consistindo em vinilmetoxissilano, viniltrimetoxissilano, vinilepoxissilano, viniltriepoxissilano, 3-aminopropiltriepoxissilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, 3-metaglicidoxipropiltrimetoxissilano, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(triepoxissilano)-1-propanoamina, N,N-bis[3-(trimetoxissilil)propil]etilenodiamina, N-(β -aminoetil)- γ -aminopropilmetildimetoxissilano, N-(β -aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxissilano, γ -glicidoxipropiltriectoxissilano, γ -glicidoxitrimetildimetoxissilano, 2-(3,4-epóxiciclohexil)etiltrimetoxissilano, γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano, γ -metacriloxipropiltriectoxissilano, γ -mercaptopropiltrimetoxissilano, γ -mercaptopropiltriectoxissilano e N-[2-(vinilbenzilamino)etil]-3-aminopropiltrimetoxissilano.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que o ácido orgânico/inorgânico é ácido fórmico, ácido etilenodiamina tetraacético ou ácido fosfórico.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que o composto de vanádio é um composto de vanádio tendo um número de oxidação de vanádio de 2 a 5 e o composto de magnésio é selecionado do grupo consistindo em sulfato de magnésio, nitrato de magnésio e óxido de magnésio.

5. Composição de acordo com a reivindicação 4 em que o com-

posto de vanádio é selecionado do grupo consistindo em pentóxido de vanádio (V_2O_5), trióxido de vanádio (V_2O_3), dióxido de vanádio (VO_2), oxiacetilacetato de vanádio, acetilacetato de vanádio, tricloreto de vanádio (VCl_3), monóxido de vanádio (VO) e metavanadato de amônio (NH_4VO_3).

5 6. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que um composto de zircônio ou titânio é usado como o agente de acoplamento e aceleração de ligação reticulada.

7. Composição de acordo com a reivindicação 6 em que o composto de titânio é pelo menos um composto de titânio selecionado do grupo consistindo em titanato de diisopropil ditrietanolamino, quelato de lactato de titânio e acetilacetato de titânio.

8. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que o agente antiespumante é N-metiletanolamina.

9. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que o agente de umedecimento é álcool isopropílico.

10. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que o pH da composição está dentro de uma faixa de 3 a 7.

11. Folha de aço a qual é revestida com uma composição de tratamento de superfície de metal curável em baixa temperatura isenta de cromo como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10.

12. Folha de aço de acordo com a reivindicação 11 em que a temperatura de revestimento da composição de tratamento de superfície de metal está dentro da faixa de 30 a 250°C.

13. Folha de aço de acordo com a reivindicação 11 em que uma quantidade de revestimento de um filme seco da composição de tratamento de superfície de metal está na faixa de 0,05 a 1,0 g/m².

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÃO ISENTA DE CROMO COM BAIXA TEMPERATURA DE CURA PARA TRATAMENTO DE UMA SUPERFÍCIE DE METAL E UMA FOLHA DE METAL USANDO A MESMA**".

5 A presente invenção refere-se a uma composição de tratamento de superfície de metal curável em baixa temperatura isenta de cromo compreendendo 5 a 30 partes em peso de um composto de silano tendo um grupo epóxi e um composto de silano tendo um grupo amino ou um condensado hidrolítico do mesmo; 0,1 a 5 partes em peso de um composto de vanádio;

10 0,1 a 5 partes em peso de um composto de magnésio; 1 a 10 partes em peso de ácidos orgânicos/inorgânicos; 0,05 a 2 partes em peso de um agente de acoplamento e aceleração de ligação reticulada; 0,01 a 1 parte em peso de um agente antiespumante; 1 a 2 partes em peso de um agente de umedecimento; e o equilíbrio de água e etanol, baseado em 100 partes em peso

15 da solução total. Além disso, uma folha de aço revestida com a composição de tratamento de superfície da presente invenção é curável em baixa temperatura e é capaz de assegurar anticorrosividade mesmo sem conter componentes de cromo.