



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112016019705-4 B1



(22) Data do Depósito: 27/02/2015

(45) Data de Concessão: 22/03/2022

(54) Título: MÉTODO DE REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS DE SUBSTRATOS COM COMPOSIÇÕES AQUOSAS NA FORMA DE DISPERSÃO E/OU SUSPENSÃO

(51) Int.Cl.: B05D 7/14; B05D 1/18; C09D 5/08; B05D 3/02.

(30) Prioridade Unionista: 27/02/2014 DE 10 2014 203 515.5.

(73) Titular(es): CHEMETALL GMBH.

(72) Inventor(es): WOLFGANG BREMSER; MARTIN DROLL; OLIVER SEEWALD; EVGENIJA NIESEN-WARKENTIN; LARS SCHACHTSIEK; MANUEL TRAUT; MICHAEL SCHWAMB; DANIEL WASSERFALLEN; VERA SOTKE; ALIAKSANDR FRENKEL; RON EILINGHOFF; STEPHANIE GEROLD; NAWEL KHELFALLAH.

(86) Pedido PCT: PCT EP2015054105 de 27/02/2015

(87) Publicação PCT: WO 2015/128449 de 03/09/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/08/2016

(57) Resumo: MÉTODO DE REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS DE SUBSTRATOS E OBJETOS REVESTIDOS DE ACORDO COM ESTE MÉTODO. A presente invenção refere-se a um método para revestimento de superfícies metálicas de substratos com composições aquosas, chamadas de composições de revestimento, na forma de dispersão e/ou suspensão que contém ligante estabilizado e gelificante e com cátions removidos da superfície metálica em nível de tratamento prévio e/ou durante o contato forma um revestimento a base de gel ionogênico no qual o revestimento é feito pela I. preparação de substrato com superfície metálica limpa, II. colocação em contato e revestimento de superfícies metálicas com uma composição aquosa na forma de dispersão e/ou suspensão, se necessário III. lavagem do revestimento orgânico e IV. secagem do revestimento orgânico, e V. revestimento com outra composição antes da secagem e reticulação das camadas aplicadas, sendo que os ligantes estabilizados devem atender a condição de a) uma mistura aquosa de água dessalinizada, 0,2 a 2% em peso do gelificante e 5 a 20% em peso do ligante estabilizado; b) seja ajustada a pH de 1 a 7; c) um substrato limpo seja imerso na mistura do item b) por pelo menos 1 minuto a temperatura ambiente e d) testa-se se é feita (...).

**“MÉTODO DE REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS DE
SUBSTRATOS COM COMPOSIÇÕES AQUOSAS NA FORMA DE
DISPERSÃO E/OU SUSPENSÃO”**

[0001] A presente invenção refere-se a um método de revestimento, a um revestimento correspondente assim como ao uso dos objetos revestidos de acordo com este método. Existem numerosos métodos para gerar revestimentos homogêneos sobre especialmente superfícies metálicas por meio de processo de imersão. Neste caso. Utiliza-se para a produção principalmente de revestimentos anti-corrosão sobretudo compostos de uma matriz orgânica assim como componentes adicionais orgânicos e/ou inorgânicos preferivelmente as seguintes técnicas.

[0002] Os métodos clássicos referem-se à exploração das propriedades teólogicas das formulações empregadas a fim de obter um revestimento completo de uma peça de trabalho inserida. Embora através da rotação contínua da peça de trabalho em questão após o processo de imersão seja possível reduzir um agrupamento de material de revestimento em pontos críticos, não é possível através desse método obter um revestimento totalmente homogêneo. Adicionalmente poderão ocorrer pontos falhos em locais com porções de revestimento mais elevadas durante o processo de secagem e/ou de reticulação tais como formação de bolhas que prejudicam a qualidade do revestimento em sua totalidade.

[0003] Os processos eletroforéticos evitam essa problemática ao utilizar uma corrente elétrica, a fim de separar um revestimento uniforme em imersão. Através desse método é possível produzir um revestimento em grande parte homogêneo sobre peças de trabalho metálicas. Os revestimentos separados mostram uma boa aderência acentuada no estado úmido formando um substrato metálico, em que a peça de trabalho pode ser tratada em uma etapa de lavagem subsequente sem dissolução do revestimento. Isso faz com que os pontos acima referidos de difícil acesso na peça de trabalho fiquem livres de solução de revestimento e portanto evita-se assim a formação de pontos falhos durante o processo de secagem. Essa técnica apresenta a desvantagem de além da quantidade necessária de energia elétrica e além de tanques de imersão adequados, que acarretam um aumento de custos, também ocorrem os assim chamados afinamentos de borda já que os campos eletrostáticos são estruturados de modo não uniforme em bordas

macroscópicas e as bordas são revestidas de modo não uniforme e eventualmente de modo incompleto. No caso da estrutura das peças de trabalho devem ser evitados também espaços ocos já que nesses pontos ocorre um efeito comparável ao fenômeno da gaiola de Faraday. Devido à redução das forças de campo elétrico necessárias à separação em tais áreas na peça de trabalho não é aplicado revestimento ou apenas um revestimento bastante reduzido através do método (problemática de aderência), o que acaba prejudicando a qualidade do revestimento. Adicionalmente, essa técnica no caso da aplicação de pintura por imersão cataforética (ETL) como por exemplo na pintura por eletrodeposição catódica (KTL) as seguintes desvantagens: um banho por imersão correspondente juntamente com todos equipamentos elétricos e mecânicos pelo controle de temperatura, fornecimento de energia e isolamento elétrico, equipamento de recirculação e equipamento de adição até a disposição final de ácido anólito, que se forma durante o revestimento eletrolítico e com uma ultrafiltração para a reciclagem de aplicação de laca assim como equipamentos de comando torna-se extremamente dispendioso. O controle de processo exige um esforço técnico extremamente elevado inclusive devido às grandes intensidades de corrente e quantidades de energia assim como no caso da homogeneização dos parâmetros elétricos acima do volume de banho e no caso de ajuste preciso de todos os parâmetros de processo assim como no caso de manutenção e limpeza da instalação.

[0004] Os métodos autoforéticos conhecidos referem-se a um conceito sem corrente composto de um ataque por decapagem sobre a superfície de substrato utilizada, no qual íons metálicos são removidos da superfície e uma emulsão coagula devido à concentração de íons metálicos junto à superfície-limite. Embora esses métodos não apresentem limitação acima referida dos métodos eletrolíticos com relação ao efeito de gaiola da Faraday, os revestimentos formados durante o processo precisam ser fixados após a primeira etapa de ativação em um método por imersão composto de várias etapas dispendioso. Além disso, o ataque por decapagem produz uma impureza inevitável da zona ativa através de íons metálicos, que precisam ser removidos das zonas. Além disso, o método refere-se a um processo de separação química que pode não ser autorregulado e se

necessário não pode ser cessado, como por exemplo através do desligamento da corrente elétrica no caso de processos eletrolíticos. Portanto, no caso de um período de permanência mais longo dos substratos metálicos nas zonas ativas é inevitável a formação de uma espessura de camada mais elevada.

[0005] Há um bom tempo que se pretende formar revestimentos homogêneos em um processo por imersão de modo eficiente e favorável em termos de custos a fim de produzir revestimentos basicamente planos, e daí o mais fechado possível com maior espessura.

[0006] É conhecido a partir do documento patentário DE 102014213873 A1 um método de revestimento de substratos e objetos revestidos de acordo com esse método, no qual superfícies limpas de substratos são colocadas em contato e revestidas com uma composição aquosa na forma de dispersão e/ou suspensão e após a secagem do revestimento orgânico pode ser feito um revestimento com uma outra composição de revestimento ou do mesmo tipo antes de uma secagem e/ou queima. A característica fundamental desse método reside no fato de antes do revestimento com uma composição aquosa na forma de uma dispersão e/ou suspensão o substrato é revestido com Sol silicático coloidal, que se deposita com íons metálicos polivalentes ou revestido com com polímero modificado com silicato.

[0007] A invenção refere-se a um método de revestimento de superfícies metálicas de substratos com composições aquosas, doravante também denominadas composições de revestimento na forma de uma dispersão e/ou uma suspensão que contém pelo menos um agente ligante estabilizado e um gelificante e com os cátions removidos da superfície metálica em uma etapa de tratamento preliminar e/ou durante a colocação em contato forma um revestimento a base de um gel ionogênico, no qual o revestimento é feito através de:

- I. Preparação de um substrato com uma superfície metálica, limpa,
- II. Colocação em contato e revestimento da superfície metálica com uma primeira forma aquosa na forma de dispersão e/ou suspensão,
- III. eventualmente lavagem do revestimento orgânico,
- IV. eventualmente secagem do revestimento orgânico e

V. revestimento com pelo menos uma outra composição de revestimento antes da secagem e reticulação de todas as camadas aplicadas, sendo que os agentes ligantes estabilizados precisam satisfazer a condição de que

- a) uma mistura aquosa composta de água totalmente dessalinizada, 0,2 a 2% em peso do gelificante e 5 a 20% em peso do ligante estabilizado;
- b) ajustado a um valor de pH de 1 a 7;
- c) um substrato limpo é imerso na mistura de acordo com b) por pelo menos 1 minuto sob temperatura ambiente e
- d) verifica-se se é feita uma separação de um revestimento orgânico de pelo menos 1 µm, sendo que
- e) é realizado adicionalmente um teste sem gelificante no qual se produz uma mistura composta de água totalmente dessalinizada e 5 a 20% em peso da dispersão a ser pesquisada;
- f) a mistura produzida em e) é igualmente ajustada para um valor de pH de 1 a 7 e
- g) o teste descrito em c) e d) é repetido.

[0008] Surpreendentemente verificou-se que os substratos com superfícies metálicas no tratamento com uma composição aquosa de um agente ligante estabilizado selecionado de acordo com a invenção e de um gelificante com os cátions removidos durante a colocação em contato, da superfície metálica formam um revestimento a base de um gel ionogênico e a camada de gel ionogênica separada no substrato permite submeter à difusão outros cátions removidos da superfície metálica de modo que o revestimento possa ser feito com outras composições de revestimento de acordo com a invenção em outros banhos/estágios de revestimento.

[0009] Preferivelmente, são selecionados agentes ligantes estabilizados que satisfazem a condição de que

- a) uma mistura aquosa composta de água totalmente dessalinizada, 0,3 a 1% em peso do ligante e 7 a 15% em peso do ligante estabilizado;
- b) com ajuda de um ácido mineral ajustado para um valor de pH de 1,5 a 5;

c) um substrato limpo é imerso por 2 a 15 minutos sob temperatura ambiente na mistura de acordo com b) e

d) verifica-se se é feita uma separação de um revestimento orgânico de pelo menos 2 µm, sendo que

e) um teste adicional é realizado sem gelificante em que uma mistura é produzida composta de água totalmente dessalinizada e de 7 a 15% em peso da dispersão a ser testada;

f) a mistura produzida no item e) é igualmente ajustada por meio de ácido mineral para um valor de pH de 1,5 a 5 e

g) o teste descrito no item c) e d) é repetido.

[0010] Os ligantes estabilizados são especialmente preferivelmente selecionados do grupo composto de: dispersões de poliepoxi não ionicamente estabilizadas, dispersões de poliuretano não ionicamente estabilizadas e dispersões de poliacrilato ionicamente estabilizadas.

[0011] As composições aquosas contêm dispersões estabilizadas com um teor de sólidos de 20 a 90% em peso, uma viscosidade de 100 a 5000 mPas, uma espessura de 1,0 a 1,2 g/cm³ e um valor de pH na faixa de 0,5 a 10 em uma quantidade de 0,01 a 80,0% em peso com relação à massa total da mistura resultante e pelo menos um gelificante em uma quantidade de 0,001 a 20,0% em peso com relação à massa total da mistura resultante.

[0012] As composições aquosas contêm especialmente também um ou vários representantes selecionados dos seguintes grupos:

a) um reticulante selecionado do grupo composto de silanos, siloxanos, tipos de resina a base de fenol ou aminas em uma quantidade de 0,01 g/L a 50 g/L,

b) fluoreto de titânio e/ou zircônio complexo em uma quantidade de 0,01 g/L a 50 g/L,

c) um teor de pelo menos um antiespumanente e

d) pelo menos um aditivo selecionado do grupo composto de pigmentos, biocidas, agentes auxiliares de dispersão, agentes auxiliares para formação de película, agentes auxiliares para o ajuste do valor de pH, espessantes e

agentes de controle de escoamento.

[0013] Preferivelmente o gelificante selecionado de: a) pelo menos um polissacarídeo a base de glicogênios, amiloses, amilopectinas, caloses, Agar, Alginas, alginatos, pectinas, carrageninas, celuloses, quitinas, quitosanos, curdlanos, fructanos, colágenos, goma gelano, goma arábica, amidos, xantanos, goma adragante, Karayanen, Gomas de tara e glucomananos; b) pelo menos um polieletrólitos aniônicos de origem natural a base de poliaminoácidos, colágenos, polipeptídeos, ligninas ou c) pelo menos um polieletrólio aniônico sintético a base de poliaminoácidos, ácidos poliacrílicos, copolímeros de ácido poliacrílico, copolímeros de acrilamida, ligninas, ácido polivinilsulfônico, ácidos policarboxílicos, ácidos polifosfóricos ou poliestirenos.

[0014] Especialmente preferivelmente as composições aquosas e os revestimentos orgânicos a partir delas produzidos contém pelo menos um polissacarídeo aniônico selecionado daqueles com um grau de esterificação da função carbóxi na faixa de 5 a 75% com relação ao numero total dos grupos álcool e carbóxi.

[0015] Totalmente especialmente preferivelmente as composições aquosas e os revestimentos orgânicos daí produzidos contém pelo menos um polissacarídeo aniônico ou pelo menos um polieletrólio aniônico selecionado daqueles com um peso molecular na faixa de 500 a 1000000 g/mol-1.

[0016] As composições aquosas e os revestimentos orgânicos a partir delas produzidos contém pelo menos um polissacarídeo aniônico ou pelo menos um polieletrólio aniônico selecionados daqueles com um grau de aminação da função carbóxi na faixa de 1 a 50% ou um grau de epoxidação da função carbóxi de até 80%.

[0017] Preferivelmente os polieletrólitos aniônicos são modificados com grupos adesivos selecionados do grupo composto de grupos químicos de epoxidos multifuncionais, isocianatos, aminas primárias, aminas secundárias, aminas terciárias, aminas quaternárias, amidas, imidas, imidazóis, formamidas, produtos de reação de Michael, carboi-imidas, carbenos, carbenos cíclicos, ciclocarbonatos, ácidos carboxílicos multifuncionais, aminoácidos, ácidos nucléicos, metacrilamidas, ácidos poliacrílicos, derivados de ácido poliacrílico, álcoois polivinílicos,

polifenóis, polióis com pelo menos um radical alquila e/ou arila, caprolactama, ácidos fosfóricos, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de epóxi, ácidos sulfônicos, ésteres de ácido sulfônico, ácidos vinilsulfônicos, ácidos vinilfosfóricos, catecol, silanos assim como os silanóis formados a partir daí e/ou siloxanos, triazinas, tiazóis, tiazinas, diti-iazinas, acetais, semiacetais, quinonas, ácidos graxos saturados, ácidos graxos insaturados, alquidas, ésteres, poliésteres, éteres, glicóis, éteres cílicos, éteres corona, anidridos, assim como de acetilacetona e de grupos beta-diqueto, grupos carbonila e grupos hidróxi.

[0018] Especialmente preferivelmente as composições aquosas e os revestimentos orgânicos daí produzidos apresentam um teor de pelo menos agente complexante para cátions metálicos ou um polímero, que é modificado complexando cátions metálicos.

[0019] Especialmente preferivelmente as composições aquosas e os revestimentos orgânicos daí produzidos apresentam um teor de pelo menos um complexante selecionado daqueles a base de ácido maléico, ácido alendrônico, ácido itacônico, ácido citracônico ou ácido mesacônico ou o anidrido ou semiester desses ácidos carboxílicos.

[0020] As composições aquosas e os revestimentos orgânicos fabricados a partir delas contém pelo menos um tipo de cátions selecionado do grupo composto de sais de melamina, sais nitrosos, sais de oxônio, sais de amônio, sais com cátions de nitrogênio quaternário, sais de derivados de amônio e sais metálicos de Ag, Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn e/ou Zr.

[0021] Preferivelmente as composições aquosas contém um reticulante selecionado do grupo composto de: silanos, siloxanos, tipos de resina fenólica ou aminas em uma quantidade de 0,01 g/L a 50 g/L.

[0022] Especialmente preferivelmente as composições aquosas contém fluoreto e titânio e/ou zircônio complexo em uma quantidade de 0,01 g/L a 50 g/L.

[0023] Especialmente preferivelmente as composições aquosas contém fluoreto de titânio e/ou zircônio complexo em uma quantidade de 0,1 g/L a 30 g/L.

[0024] As composições aquosas apresentam um teor de pelo menos um antiespumante.

[0025] As composições aquosas podem também conter pelo menos um aditivo selecionado do grupo composto de: pigmentos, biocidas, agentes dispersantes, agentes formadores de película, agentes auxiliares para o ajuste do valor de pH, espessantes e agentes de controle de escoamento.

[0026] Preferivelmente antes da colocação em contato e revestimento das superfícies metálicas com uma composição aquosa no estágio de processo II. As superfícies metálicas são limpas, cauterizadas ou previamente tratadas.

[0027] Preferivelmente no processo de acordo com a invenção cada uma das composições aquosas forma um revestimento a base de um gel ionogênico sendo que a espessura de camada de todos os revestimentos separados após a secagem e reticulação de todas as camadas aplicadas situa na faixa de 3 a 500 µm, preferivelmente de 5 a 300 µm e especialmente preferivelmente 8 a 100 µm e 2 a 10, preferivelmente 3 a 5 camadas são separadas.

[0028] Os revestimentos orgânicos individuais são formados em 0,05 a 20 minutos no banho de imersão e apresentam após a secagem respectivamente uma espessura de filme seco na faixa de 1 a 100 µm, preferivelmente de 3 a 60 µm e especialmente preferivelmente 5 a 30 µm.

[0029] A invenção refere-se também a composições aquosas para o uso no processo de acordo com a invenção compostos respectivamente de uma mistura pelo menos de uma dispersão estabilizada com um teor de sólidos de 30 a 90% em peso, uma viscosidade de 100 a 5000 mPas e uma espessura de 1,0 a 1,2 g/cm³ em uma quantidade de 0,01 a 80,0% em peso com relação à massa total da mistura resultante com um gelificante em uma quantidade de 0,001 a 20,0% em peso com relação à massa total da mistura resultante sendo que as composições aquosas apresentam um valor de pH na faixa de 1 a 7.

[0030] Preferivelmente as composições aquosas contém além disso um ou mais representantes selecionados dos grupos a seguir:

a) um reticulante selecionado do grupo composto de silanos, siloxanos, tipos de resina fenólica ou aminas em uma quantidade de 0,01 g/L a 50 g/L,

b) fluoretos de titânio e/ou zircônio complexos em uma quantidade de 0,01 g/L a 50 g/L,

c) um teor de pelo menos um antiespumante e
d) pelo menos um aditivo selecionado do grupo composto de pigmentos, biocidas, agentes dispersantes, agentes formadores de película, agentes auxiliares para ajuste de valor de pH, espessantes e agentes de controle de escoamento.

[0031] O revestimento de acordo com a invenção pode ser preferivelmente utilizado para substratos revestidos como fio metálico, tela metálica, cinta, lâmina, perfil, revestimento, peça de veículo ou míssil, elemento par aparelho doméstico, elemento na construção civil, armação, elemento de barreira de segurança, de corpo de aquecimento ou de cercas, peça moldada de geometria complicada ou peça pequena como, por exemplo, parafuso, porca, flange ou mola. Ele é especialmente preferivelmente utilizado na indústria automotiva, na construção civil, para a construção de aparelhos, para aparelhos eletrodomésticos ou na indústria de sistemas de aquecimento. O uso do método de acordo com a invenção é especialmente preferivelmente para o revestimento de substratos, que causam problemas no revestimento com um metal com revestimento eletroquímico.

[0032] A seguir a invenção é mais detalhadamente descrita com base em exemplos sem que o ensinamento genérico de acordo com a reivindicação da invenção seja limitado.

Exemplos

[0033] Antes é apresentada uma descrição geral dos materiais utilizados e da realização do método.

A. Substratos:

1 : capa de aço eletroliticamente galvanizada com uma aplicação de camada de zinco de 5µm, espessura de chapa 0,81 mm,

2: Laminador a frio aço, espessura de chapa ca. 0,8 mm,

3: Liga de alumínio da classe de produtos AC 170, espessura de chapa ca. 1,0 mm

B. Limpeza alcálica:

1 : 30 g/L de Gardoclean® S 5176 e 4 g/L de Gardobond® Additiv H 7406 da Chemetall GmbH foram colocados em água de rede. As chapas foram

limpas 180 s no banho por injeção a 60°C e em seguida enxaguadas 120 s com água de rede e 120 s com água desionizada no banho de imersão.

C. Tratamento preliminar:

1 : Tratamento preliminar a base de fosfato de zinco (Gardobond 26S da Firma Chemetall GmbH)

2: Tratamento preliminar a base de silano (Oxsilan 9810/2 da Firma Chemetall GmbH)

[0034] Revestimento das superfícies com formulações de acordo com a invenção para a formação do revestimento orgânico:

[0035] Todas as misturas foram aplicadas por meio de banho de imersão sob temperatura ambiente dentro de 5 minutos sobre o substrato respectivo.

D. Componentes das formulações

[0036] Todas as informações na tabela abaixo indicam a porcentagem em peso na forma de entrega dos respectivos componentes. A porcentagem da água totalmente dessalinizada presente corresponde à diferença da soma dos teores indicados na tabela totalizando 100 de porcentagens em peso.

a) ligantes utilizados (dispersões/suspensões poliméricas)

1 : Dispersão A

[0037] Dispersão de poliepóxi não ionicamente estabilizada com um teor de sólidos de 45-49%, um valor de pH de 5,0-6,0, uma viscosidade de 1000-2000 mPas, um equivalente epóxi de 2300-2800 e uma espessura de 1,1 g/cm3.

2: Dispersão B

[0038] Dispersão de poliuretano não ionicamente estabilizada com um teor de sólidos de 30%, um valor de pH de 3,0-6,0, uma viscosidade de 300 - 2000 mPas e uma espessura de 1,1 g/cm3.

3: Dispersão C

[0039] Dispersão de poliacrilato ionicamente estabilizada com um teor de sólidos de 50%, um valor de pH de 7,5-8,5, uma viscosidade de 200 mPas, uma espessura de 1,05 g/cm3.

b) Gelificantes utilizados

1 : Gelificante A

[0040] Como gelificante foi utilizada uma mistura 1:1 de um polissacarídeo com um peso molecular de aproximadamente 70'000 g/mol, um grau de amidação de 11%, um grau de esterificação de 10%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 88% e um polissacarídeo com um peso molecular de aproximadamente 70'000 g/mol, um grau de amidação de 0%, um grau de esterificação de 38%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 85%. Para o ajuste da formulação empregou-se uma solução aquosa a 2% do polissacarídeo.

2: Gelificante B

[0041] Como gelificante foi empregado um polissacarídeo com um peso molecular de aproximadamente 70'000 g/mol, um grau de amidação de 0%, um grau de esterificação de 15%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 85%. Para o ajuste da formulação empregou-se uma solução aquosa a 2% do polissacarídeo.

c) Pigmentos

[0042] 1: Pasta de pigmento Gasruss-RCC a base de uma resina dispersante para aplicações em sistemas de revestimento aquosos com valores de pH na faixa ácida com um teor de pigmento de 4%, um teor de sólidos de 50%, um teor de 10% de aditivos dispersantes com um teor de sólidos resultante de aproximadamente 60%.

[0043] 2: Pigmento branco micronizado a base de rutilo de dióxido de titânio, revestido orgânicamente e inorganicamente.

[0044] 3: óxido de ferro vermelho, dando cobertura em dispersão aquosa com índice de cor Pigment Red 101/77 491 com um valor de pH de 7-10 e uma espessura de 1,7 a 1,9 g cm³

[0045] 4: Ftalocianina de cobre, alfa, em dispersão aquosa, um índice de cor de pigmento Blue 15:2/74 160 com um valor de pH de 7-10 e uma espessura de 1,1 bis 1,3

[0046] 5: Amarelo de quinoftalona, pasta bastante escoável com índice de cor de Pigment Yellow 138/56 300 um valor de pH de 7-10 e uma espessura de 1,3-1,4

d) Aditivo

[0047] 1: Soluções de tratamento preliminar aquosas com teor de flúor - não foram utilizadas quando substratos com tratamentos prévios (vide item II) foram utilizados. Serviram preferivelmente para a separação em substratos de alumínio

[0048] 2: ácido fosfórico como solução aquosa (20%)

[0049] 3: Antiespumantes a base de óleos naturais, emulsificantes e um teor de 1% em peso da forma de entrega em água. Os dados da tabela referem-se à quantidade da solução por litro de formulação.

[0050] Aditivos foram empregados preferivelmente quando as formulações no valor de pH tiveram que ser adaptadas ou se formou espuma.

[0051] Visão geral das formulações empregadas título de exemplo

| Nº. | Ligante | | | Gelificante | | Pigmento | | | | pH | |
|-----|---------|------|------|-------------|------|----------|-----|-----|---|-----|--|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| 1 | 43,0 | | | 25,0 | | 7,0 | | | | 5,0 | |
| 2 | | 67,0 | | 25,0 | | 7,0 | | | | 5,5 | |
| 3 | | | 40,0 | 25,0 | | 7,0 | | | | 6,5 | |
| 4 | 43,0 | | | | 25,0 | 7,0 | | | | 4,0 | |
| 5 | | 67,0 | | | 25,0 | 7,0 | | | | 4,5 | |
| 6 | | | 40,0 | | 25,0 | 7,0 | | | | 5,5 | |
| 7 | 14,3 | 22,3 | 13,3 | 25,0 | | 7,0 | | | | 5,5 | |
| 8 | 14,3 | 22,3 | 13,3 | | 25,0 | 7,0 | | | | 4,5 | |
| 9 | 43,0 | | | 25,0 | | | 5,0 | | | 5,5 | |
| 10 | | 67,0 | | 25,0 | | | 5,0 | | | 6,0 | |
| 11 | | | 40,0 | 25,0 | | | 5,0 | | | 6,5 | |
| 12 | 43,0 | | | | 25,0 | | 5,0 | | | 5,0 | |
| 13 | | 67,0 | | | 25,0 | | 5,0 | | | 5,5 | |
| 14 | | | 40,0 | | 25,0 | | 5,0 | | | 6,0 | |
| 15 | 14,3 | 22,3 | 13,3 | 25,0 | | | 5,0 | | | 6,0 | |
| 16 | 14,3 | 22,3 | 13,3 | | 25,0 | | 5,0 | | | 6,0 | |
| 17 | 43,0 | | | 25,0 | | | | 1,0 | | 5,2 | |
| 18 | | 67,0 | | 25,0 | | | | 1,0 | | 5,7 | |
| 19 | | | 40,0 | 25,0 | | | | 1,0 | | 6,7 | |
| 20 | 43,0 | | | | 25,0 | | | 1,0 | | 4,2 | |

| Nº. | Ligante | | | Gelificante | | Pigmento | | | | pH | |
|-----|---------|------|------|-------------|------|----------|---|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| 21 | | 67,0 | | | 25,0 | | | 1,0 | | | 4,7 |
| 22 | | | 40,0 | | 25,0 | | | 1,0 | | | 5,7 |
| 23 | 14,3 | 22,3 | 13,3 | 25,0 | | | | 1,0 | | | 5,7 |
| 24 | 14,3 | 22,3 | 13,3 | | 25,0 | | | 1,0 | | | 4,7 |
| 25 | 43,0 | | | 25,0 | | | | | 2,0 | | 5,2 |
| 26 | | 67,0 | | 25,0 | | | | | 2,0 | | 5,7 |
| 27 | | | 40,0 | 25,0 | | | | | 2,0 | | 6,7 |
| 28 | 43,0 | | | | 25,0 | | | | 2,0 | | 4,2 |
| 29 | | 67,0 | | | 25,0 | | | | 2,0 | | 4,7 |
| 30 | | | 40,0 | | 25,0 | | | | 2,0 | | 5,7 |
| 31 | 14,3 | 22,3 | 13,3 | 25,0 | | | | | 2,0 | | 5,7 |
| 32 | 14,3 | 22,3 | 13,3 | | 25,0 | | | | 2,0 | | 4,7 |
| 33 | 43,0 | | | 25,0 | | | | | | 3,0 | 5,2 |
| 34 | | 67,0 | | 25,0 | | | | | | 3,0 | 5,7 |
| 35 | | | 40,0 | 25,0 | | | | | | 3,0 | 6,7 |
| 36 | 43,0 | | | | 25,0 | | | | | 3,0 | 4,2 |
| 37 | | 67,0 | | | 25,0 | | | | | 3,0 | 4,7 |
| 38 | | | 40,0 | | 25,0 | | | | | 3,0 | 5,7 |
| 39 | 14,3 | 22,3 | 13,3 | 25,0 | | | | | | 3,0 | 5,7 |
| 40 | 14,3 | 22,3 | 13,3 | | 25,0 | | | | | 3,0 | 4,7 |

Tabela 1: Exemplos de formulação para o revestimento de acordo com a invenção e sequências de revestimento

E: Lavagem do revestimento orgânico:

[0052] A lavagem após o revestimento orgânico serve para remover componentes não aderentes da formulação e acumulações da formulação e para configurar de modo mais próximo da realidade o ciclo de processo tal como comumente ocorre em aplicações industriais.

F: Secagem e reticulação do revestimento:

[0053] Secagem ou secagem sob formação de película, sendo que entende-se por formação de película também a queima ou reticulação do revestimento especialmente dos componentes orgânicos:

[0054] 1 : 200°C por 20 minutos

Exemplos em relação à sequência de revestimento

[0055] A título de exemplo neste caso são relacionadas às seguintes sequências de revestimento sobre o substrato 2 sem limitar esses exemplos:

Exemplo 1

Nível I

Nível II por 120 s com formulação Nº. 9 (15 m de Espessura de filme seco)

Nível III por 15 s

Nível II por 60 s com formulação Nº. 1 (5 µm Espessura de filme seco)

Nível III por 15 s

Nível II por 80 s com formulação Nº. 10 (10 m Espessura de filme seco)

Nível III por 15 s

Nível II por 60 s com formulação Nº. 4 (5 µm Espessura de filme seco)

Nível III por 15 s

Nível II por 60 s com formulação Nº. 1 1 (5 µm Espessura de filme seco)

Nível III por 15 s

[0056] Secagem e formação de película do revestimento a 170°C por 10 minutos. Obtém-se um revestimento de cinco camadas, visualmente claramente diferenciável através da adição de pigmentos sob uso dos três ligantes utilizados a título de exemplo nas diferentes camadas.

Exemplo 2

Nível I

Nível II por 180 s com formulação Nº. 15 (20 µm Espessura de filme seco)

Nível III por 15 s

Nível II por 60 s com formulação Nº. 7 (20 µm Espessura de filme seco)

Nível III por 15 s

Nível II por 80 s com formulação Nº. 16 (20 µm Espessura de filme seco)

Nível III por 15 s

[0057] Secagem e formação de película do revestimento a 170°C por 10 minutos. Obtém-se um revestimento de três camadas, visualmente claramente diferenciável através da adição de pigmentos.

Exemplo 3

Nível I

Nível II por 180 s com formulação Nº. 3 (20 µm Espessura de filme seco)

Nível III por 15 s

Nível II por 60 s com formulação Nº. 1 1 (20 µm Espessura de filme seco)

Nível III por 15 s

Nível II por 80 s com formulação Nº. 3 (20 µm Espessura de filme seco)

Nível III por 15 s

[0058] Secagem e formação de película do revestimento a 170°C por 10 minutos. Obtém-se um revestimento de três camadas, visualmente claramente diferenciáveis através da adição de pigmentos de aproximadamente 60 µm.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de revestimento de superfícies metálicas de substratos com composições aquosas na forma de uma dispersão e/ou suspensão, compreendendo pelo menos um aglutinante estabilizado e um agente gelificante e com os cátions dissolvidos da superfície metálica em uma fase de pré-tratamento e/ou durante o contato forma um revestimento à base de um gel ionogênico, caracterizado pelas etapas de:
 - I fornecimento de um substrato com uma superfície metálica limpa, II contato e revestimento de superfícies metálicas com uma primeira composição aquosa na forma de uma dispersão e/ou suspensão,
 - III opcionalmente enxaguamento do revestimento orgânico,
 - IV opcionalmente secagem do revestimento orgânico e
 - V. revestimento com pelo menos duas composições de revestimento adicionais antes da secagem e reticulação de todas as camadas aplicadas, em que os ligantes estabilizados devem satisfazer a condição de que a) uma mistura aquosa de água desionizada, de 0,2 a 2% em peso de agente gelificante e de 5 a 20% em peso do ligante estabilizado b) seja ajustada a um pH de 1 a 7; c) um substrato limpo seja imerso na mistura de acordo com o item b) por pelo menos 1 minuto em temperatura ambiente e d) seja verificado se ocorreu a deposição de um revestimento orgânico com espessura de pelo menos 1 µm, quando e) for realizado um teste adicional sem agente gelificante, no qual se produz uma mistura de água desionizada e de 5 a 20% em peso da dispersão a ser analisada; f) a mistura produzida sob o item e) seja igualmente ajustada a um pH de 1 a 7 e g) o teste descrito sob o item c) e d) seja repetido.
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos ligantes estabilizados deverem satisfazer a condição de
 - a) uma mistura aquosa de água desionizada, de 0,3 a 1% em peso de um agente gelificante e de 7 a 15% em peso do ligante estabilizado
 - b) ser ajustada a um pH de 1,5 a 5 por meio de um ácido mineral;
 - c) um substrato limpo ser imerso na mistura conforme o item b) por 2 a 15 minutos em temperatura ambiente e
 - d) verificação da ocorrência de deposição de um revestimento orgânico com espessura de pelo menos 2 µm, quando

- e) um teste adicional sem agente gelificante, no qual é produzida uma mistura de água desionizada e de 7 a 15% em peso da dispersão a ser examinada;
- f) a mistura produzida em e) ser igualmente ajustada a um pH de 1,5 a 5 por meio de ácido mineral e
- g) o teste descrito em c) e d) ser repetido.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelos ligantes estabilizados serem selecionados do grupo que consiste em: dispersões de poliepoxi não-ionicamente estabilizadas, dispersões de poliuretano não-ionicamente estabilizadas e dispersões de poliacrilato ionicamente estabilizadas.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelas composições aquosas compreenderem uma dispersão estabilizada com um teor de sólidos de 20 a 90% em peso, uma viscosidade de 100 a 5000 mPas, uma densidade de 1,0 a 1,2 g/cm³ e um pH na faixa de 0,5 a 10 em uma quantidade de 0,01 a 80,0% em peso, com base na massa total da mistura resultante, e também em pelo menos um formador de gel em uma quantidade de 0,001 a 20,0% em peso, com base na massa total da mistura resultante.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelas composições aquosas compreenderem ainda um ou mais representantes selecionados dos seguintes grupos:

- a) um reticulador selecionado do grupo que consiste em silanos, siloxanos, tipos de resina fenólica ou aminas em uma quantidade de 0,01 g/l a 50 g/l,
- b) fluoretos complexos de titânio e/ ou zircônio em uma quantidade de 0,01 g/l a 50 g/l,
- c) um conteúdo de pelo menos um antiespuma e
- d) pelo menos um aditivo selecionado do grupo que consiste em pigmentos, biocidas, dispersantes, formadores de filme, auxiliares ácidos ou auxiliares básicos e para a fixação do pH e espessantes e agentes de nivelamento.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo agente gelificante ser selecionado a partir do grupo que consiste em: a) pelo menos um polissacarídeo à base de glicogênio, amilose, amilopectina, celoses, ágar, algina, alginato, pectina, carragenina, celuloses, quitinas, quitosanos, coalhada, dextrans, frutanos, colágenos, goma de gel, goma arábica, amidos, xantanos, tragacanto,

karayans, goma de tara e glucomananos; b) pelo menos um polieletrólico aniônico de origem natural à base de poliaminoácidos, colágenos, polipeptídeos, ligninas ou c) pelo menos um polieletrólico sintético e aniônico à base de poliaminoácidos, ácidos poliacrílicos, copolímeros de ácido poliacrílico, copolímeros de acrilamida, ligninas, ácido polivinilsulfônico, ácidos policarboxílicos, ácidos polifosfóricos ou poliestirenos.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelas composições aquosas e os revestimentos orgânicos produzidos a partir dela compreenderem pelo menos um polissacarídeo aniônico selecionado dentre polissacarídeos com um grau de esterificação da função carboxi na faixa de 5 a 75% , com base no número total dos grupos álcool e carboxila.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelas composições aquosas e os revestimentos orgânicos produzidos a partir dele compreenderem pelo menos um polissacarídeo aniônico e/ou pelo menos um polieletrólico aniônico selecionado dentre aqueles com um peso molecular na faixa de 500 a 1 000 000 g/mol.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelas composições aquosas e os revestimentos orgânicos produzidos a partir dele compreenderem pelo menos um polissacarídeo aniônico e pelo menos um polieletrólico aniônico selecionado dentre aqueles com um grau de amidação das funções carboxi em o intervalo de 1 a 50% ou um grau de epoxidação de funções carboxi de até 80%.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelos polieletrólicos aniônicos serem modificados com grupos funcionais capazes de adsorção selecionados do grupo que consiste em grupos químicos de epóxidos polifuncionais, isocianatos, aminas primárias, aminas secundárias, aminas terciárias, aminas quaternárias, amidas, imidas, imidazóis, formamidas, produtos de reação de Michael, carbodiimidas, carbenos, carbenos cíclicos, ciclocarbonatos, ácidos carboxílicos polifuncionais, aminoácidos, ácidos nucléicos, metacrilamidas, ácidos poliacrílicos, derivados de ácidos poliacrílicos, álcoois polivinílicos, polifenóis, polióis contendo pelo menos um radical alquil e/ou aril, caprolactama, ácidos fosfóricos, ésteres fosfóricos, ésteres epóxidos, ácidos sulfônicos, ésteres sulfônicos, ácidos vinilsulfônicos, ácidos vinilfosfônicos, catecol, silanos e também os silanóis e/ou siloxanos formados a

partir deles, triazinas, tiazóis , tiazinas, ditiazinas, acetais, hemiacetais, quinonas, ácidos graxos saturados, insatura ácidos graxos, alquílicos, ésteres, poliésteres, éteres, glicóis, éteres cílicos, éteres de coroa, anidridos e também acetilacetona e grupos beta-diceto, grupos carbonila e grupos hidroxila.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelas composições aquosas e os revestimentos orgânicos produzidos a partir deles terem um conteúdo de pelo menos um agente complexante para cátions metálicos ou um polímero que foi modificado para poder complexar cátions metálicos.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelas composições aquosas e os revestimentos orgânicos produzidos a partir deles terem um conteúdo de pelo menos um agente complexante selecionado dentre aqueles à base de ácido maleico, ácido alendrônico, ácido itacônico, ácido citracônico ou ácido mesacônico ou anidridos ou monoésteres destes ácidos carboxílicos.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelas composições aquosas e os revestimentos orgânicos produzidos a partir dela compreendem pelo menos um tipo de cátions selecionados dentre aqueles baseados em sais de ação catiônica selecionados do grupo que consiste em sais de melamina, nitroso sais, sais de oxônio, sais de amônio, sais com cátions nitrogênio quaternários, sais de derivados de amônio e sais metálicos de Ag, Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn ou/e Zr.

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelas composições aquosas compreendem fluoretos complexos de titânio e / ou zircônio em uma quantidade de 0,1 g/l a 30g/l.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelas superfícies metálicas são limpas, decapadas ou pré-tratadas antes do contato e revestimento das superfícies metálicas com uma composição aquosa na etapa de Método II.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que cada uma das composições aquosas forma um revestimento à base de um gel ionogênico, em que a espessura da camada de todos os revestimentos depositados após secagem e reticulação de todas as camadas aplicadas está na faixa

de 3 a 500 µm, preferencialmente de 5 a 300 µm e particularmente preferencialmente de 8 a 100 µm e onde de 2 a 10, preferencialmente de 3 a 5 camadas são depositadas.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelos revestimentos orgânicos individuais são formados de 0,05 a 20 minutos no banho de imersão e após a secagem, cada um tem uma espessura de filme seco na faixa de 1 a 100 µm, de preferência de 3 a 60 µm e particularmente preferencialmente de 5 a 30 µm.