

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

(21) **PI0710354-9 A2**

(22) Data de Depósito: 26/04/2007
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)



(51) Int.Cl.:

C25D 7/00 2006.01
C23C 28/00 2006.01
C25D 13/20 2006.01
C09D 5/10 2006.01
C23C 30/00 2006.01
C25D 13/04 2006.01

(54) Título: **ARTIGO METÁLICO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO LIVRE DE CROMO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, SUBSTRATO METÁLICO E MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CONTENDO PARTÍCULAS METÁLICAS NÃO-ESFÉRICAS**

(30) Prioridade Unionista: 02/05/2006 US 11/415,582,
13/12/2006 US 11/610,069

(73) Titular(es): PPG Industries Ohio, Inc.

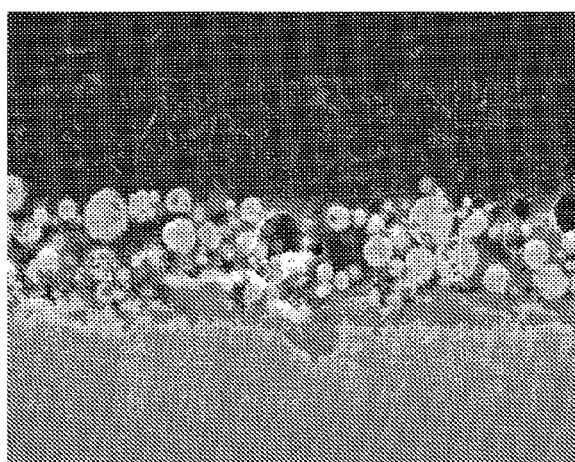
(72) Inventor(es): Matthew S. Scott, Richard F. Syput, Steven R Zawacky

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2007067474 de 26/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/130838 de 15/11/2007

(57) Resumo: ARTIGO METALICO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO LIVRE DE CROMO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, SUBSTRATO METÁLICO E MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CONTENDO PARTÍCULAS METÁLICAS NAO-ESFÉRICAS. São descritas na presente solução, composições de revestimento tal como, composições primárias, adequadas para prover proteção contra corrosão e um substrato metálico, bem como artigos revestidos relacionados e métodos.



"ARTIGO METÁLICO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO LIVRE DE CROMO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, SUBSTRATO METÁLICO E MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CONTENDO PARTÍCULAS METÁLICAS NÃO-ESFÉRICAS".

5 Campo da invenção

A presente invenção se refere a uma composição de revestimento, tal como, uma composição primária adequada para prover proteção contra corrosão a um substrato metálico, bem como aos artigos revestidos relacionados e a um método.

10 Histórico da invenção

A proteção dos metais contra a oxidação (ferrugem) e a corrosão subsequente é freqüentemente de vital importância, tal como, por exemplo, quando os referidos metais são utilizados para construir componentes incorporados dentro de estruturas e partes automotivas, aeroespaciais, arquitetônicas e, em outras partes e estruturas industriais. Vários métodos têm sido empregados para se conseguir um nível variado de proteção contra a corrosão.

Em alguns casos, um processo de galvanização é utilizado para transmitir a proteção contra corrosão às superfícies metálicas. Este processo envolve a aplicação por imersão a quente ou eletrodeposição/galvanização em cima de um substrato metálico de um filme metálico depositado a partir de um lingote metálico. O metal do filme metálico freqüentemente tem uma tendência à ionização maior do que o metal do substrato metálico. Como resultado, enquanto um contato físico é mantido entre o filme metálico e o substrato, o filme é teórica e preferencialmente oxidável até que o substrato fique coberto, o qual age como um condutor elétrico para transferir os elétrons a partir do filme metálico para o oxigênio, ficando protegido.

A galvanização, entretanto, não é ideal em todas as situações. Por exemplo, quando é utilizada a galvanização por imersão a quente, fica difícil, se não impossível, controlar a espessura do filme metálico. Como resultado,

a galvanização por imersão a quente não é usualmente apropriada nos casos onde a proteção contra corrosão é requerida para artigos metálicos relativamente pequenos, com forma complexas, tais como, grampeadores, por exemplo, porcas, parafusos/grampas, e do gênero. A galvanização por eletro-deposição, por outro lado, apesar de freqüentemente ser possível controlar de forma melhorada a espessura do filme, em relação à imersão a quente, pode ser um processo oneroso devido a, por exemplo, a necessidade de se prevenir a "fragilização por hidrogênio". Este fenômeno é conhecido por ocorrer durante o processo de galvanização, onde o hidrogênio é absorvido dentro do artigo metálico revestido e capturado. Subseqüentemente, o hidrogênio pode causar uma falha. Como resultado, adicionalmente, os custos das etapas processuais são freqüentemente empregados para minimizar ou prevenir a fragilização por hidrogênio.

Em alguns casos, os substratos metálicos são protegidos pelo uso de revestimentos primários resistentes à corrosão que incorporam partículas metálicas, freqüentemente zinco, como um pigmento metálico. Estas composições de revestimento produzem um revestimento que utiliza o mesmo mecanismo para proteção à corrosão como os filmes metálicos resultantes a partir da galvanização.

Freqüentemente, relacionado como revestimentos "primários ricos em zinco", tal como composições de revestimentos freqüentemente uma galvanização melhorada e são comumente aplicadas para um substrato metálico por um procedimento de imersão prolongada. Estas composições freqüentemente incorporam partículas de zinco, freqüentemente flocos de zinco, como pigmento metálico em combinação com um ligante orgânico, tal como uma resina epóxi e/ou um ligante inorgânico, tal como um silicato.

Embora os revestimentos "primários ricos em zinco" desenvolvidos até agora sejam apropriados em muitas aplicações, eles apresentam determinadas desvantagens que podem resultar em deficiências aos mesmos em alguns

casos. Por exemplo, para ser eficaz, acredita-se que estas composições deveriam ser depositadas em camadas contínuas do pigmento metálico, tal como zinco, sobre um substrato metálico. Quando um pó, que é relativamente barato, é utilizado, ele é freqüentemente importante para aplicar a composição em filmes de espessura relativamente grande, usualmente maior do que 3 milésimos de polegadas (76,2 microns), para assegurar que uma camada contínua do pigmento metálico seja depositada. O uso dos referidos filmes espessos é, é claro, indesejável a partir de um ponto de vista. Pode também resultar em um uso impraticável das referidas composições quando a proteção contra corrosão for requerida para artigos metálicos relativamente pequenos com formas complexas, tal como, grampos, por exemplo, porcas, parafusos, e do gênero. Como resultado desta deficiência percebida, flocos metálicos, tais como flocos de zinco, são freqüentemente usados como pigmentos metálicos em composições primárias ricas em zinco. O uso destas estruturas do tipo placa, espessas, pode resultar na deposição de um filme contínuo do pigmento metálico, mesmo quando a composição é depositada em um filme de espessura relativamente baixa, abaixo ainda de 1 milésimo de polegada (25,4). A natureza destes materiais, entretanto, induz freqüentemente a um revestimento resultante que exibe uma adesão pobre para um substrato metálico bem como revestimentos aplicados subseqüentemente. Assim, até quatro aplicações de imersão de um solvente baseado em uma composição de revestimento colorida é freqüentemente aplicada sobre a primária (a cor preta é freqüentemente desejada). Além disso, as composições de revestimento de base aquosa, eletrodepositada, as quais são freqüentemente desejáveis para uso como composições de revestimento inibidoras de corrosão, não aderem freqüentemente aos revestimentos primários que contam com o uso de flocos de zinco comerciais.

Uma desvantagem que tem sido observada no uso de ligantes

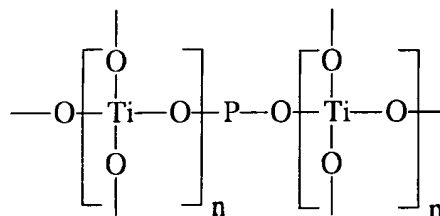
inorgânicos nas composições primárias ricas em zinco é que elas tendem a ser brilhante e, portanto, a composição primária rica em zinco resultante pode ser pulverulenta e exibe pobre adesão ao substrato metálico. Esta
5 deficiência é particularmente problemática quando tenta revestir partes pequenas, tais como grampos, que são manuseados/comercializados em quantidades. Neste processo, as partes freqüentemente contatam uma a outra. Como resultado, quando um filme brilhante, aderido
10 pobremente é aplicado às partes, o filme é facilmente danificado quando as partes contatam uma a outra durante o processo de revestimento. Estes danos conduzem a um pobre desempenho de resistência à corrosão. Como resultado, seria desejável prover composições de
15 revestimento que possam transmitir níveis desejáveis de proteção contra a corrosão para os substratos metálicos mesmo quando aplicadas em filmes de espessura relativamente baixa. Além disso, seria desejável prover as referidas composições de revestimento que são
20 flexíveis e bem aderentes aos substratos metálicos, bem como composições de revestimento eletrodepositáveis para aplicação aquosa, para prover uma cor desejável e um nível desejável de proteção à corrosão para um artigo metálico, tal como partes metálicas pequenas com formas
25 complexas, tal como grampos, por exemplo, porcas, parafusos, e do gênero.

Sumário da invenção

Em determinados aspectos, a presente invenção é dirigida a composições de revestimento compreendendo: (a)
30 partículas metálicas; e (b) um ligante formador de filme compreendendo um copolímero orgânico-inorgânico híbrido formado a partir de: (i) um titanato e/ou um hidrolisado parcial do mesmo; e (ii) um polímero poli-funcional tendo grupos funcionais reativos com grupos alcóxi do titanato
35 e/ou hidrolisado parcial dos mesmos.

Em um outro aspecto, a presente invenção é dirigida às composições de revestimento compreendendo: (a) partículas

metálicas; e (b) um ligante formador de filme compreendendo uma estrutura representada pela fórmula geral:



onde P é o resíduo de um polímero poli-funcional, e cada um dos n é um número inteiro tendo um valor de 1 ou mais e podem ser os mesmos ou diferentes.

Ainda em um outro aspecto, a presente invenção é dirigida a composições primárias rica em zinco compreendendo: (a) partículas de zinco que estão presentes em uma quantidade de pelo menos 70 por cento em peso, com base no peso total das composições; e (b) um ligante formado a partir de um titanato.

Ainda em um outro aspecto, a presente invenção é dirigida aos artigos metálicos revestidos pelo menos parcialmente com um revestimento compósito de múltiplos componentes, compreendendo: (a) um revestimento primário rico em zinco; e (b) um revestimento eletrodepositado depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento primário rico em zinco. Estes artigos da presente invenção são resistentes à corrosão após 500 horas de exposição, quando a espessura total do filme seco combinado de composição primária rica em zinco e de revestimento eletrodepositado não for maior do que 1,5 milésimos de polegada (38, 1 microns).

Em um outro aspecto, a presente invenção é dirigida aos artigos metálicos pelo menos parcialmente revestidos com um revestimento compósito de múltiplos componentes, compreendendo: (a) um revestimento primário rico em zinco; e (b) um revestimento eletrodepositado depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento primário rico em zinco, onde a espessura total do filme seco combinado de composição primária rica em zinco e de revestimento

eletrodepositado não é maior do que 1,5 milésimos de polegada (38, 1 microns) e onde os artigos são resistentes à corrosão após 500 horas de exposição.

A presente invenção é dirigida aos métodos para prover os artigos metálicos que compreende uma superfície que é resistente a corrosão após 50 horas de exposição, o método compreendendo: (a) um revestimento primário rico em zinco sobre pelo menos uma porção da superfície, onde o revestimento primário rico em zinco é depositado a partir de uma composição compreendendo: (i) partículas de zinco presente na composição em uma quantidade de pelo menos 50 por cento em peso, com base no peso total da composição; e (ii) um ligante formado a partir de titanato; e (b) um revestimento eletrodepositado depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento primário rico em zinco, onde a espessura total do filme seco combinado de composição primária rica em zinco e de revestimento eletrodepositado não seja maior do que 1,5 milésimos de polegada (38, 1 microns).

Em determinados aspectos, a presente invenção é dirigida aos substratos metálicos pelo menos parcialmente revestidos com um revestimento poroso compreendendo partículas metálicas não-esféricas, onde as partículas de metal compreendem um metal tendo uma tendência de ionização maior do que aquela do substrato metálico.

Ainda em um outro aspecto, a presente invenção é dirigida aos substratos metálicos pelo menos parcialmente revestidos com um revestimento compósito de múltiplos componentes compreendendo: (a) um revestimento poroso compreendendo partículas metálicas não-esféricas, onde as partículas de metal compreendem um metal tendo uma tendência a ionização maior do que àquela do substrato metálico; e (b) um revestimento de eletrodeposição depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento poroso. Em determinadas configurações, estes substratos da presente invenção são resistentes à corrosão após 500 horas de exposição, quando a espessura total do filme

seco combinado de revestimento poroso e de revestimento eletrodepositado não for maior do que 1,5 milésimos de polegada (38,1 microns).

Ainda em um outro aspecto, a presente invenção é dirigida
5 ao método para revestimento de um substrato metálico compreendendo: (a) depositar um revestimento poroso compreendendo partículas metálicas não-esféricas, onde as partículas de metal compreendem um metal tendo uma tendência de ionização maior do que àquela do substrato
10 metálico; em pelo menos uma porção do substrato; e (b) eletrodepositar uma composição de revestimento sobre pelo menos uma porção do revestimento poroso.

Em um outro aspecto, a presente invenção é dirigida aos métodos para preparar uma composição de revestimento
15 compreendendo partículas metálicas não-esféricas compreendendo: (a) preparar uma composição compreendendo: (i) geralmente partículas metálicas esféricas, (ii) um ligante; e (iii) um diluente; e (b) converter pelo menos algumas das partículas geralmente esféricas em partículas
20 não-esféricas na presença do ligante e do diluente.

Breve descrição dos desenhos

As figuras 1a e 1b são imagens em seção transversal e em micrografias de varredura de elétron de superfície ("SEM") - (com um aumento de aproximadamente 1000x),
25 respectivamente, do substrato revestido preparado de acordo com o exemplo 15;

As figuras 2a e 2b são imagens em seção transversal e imagens "SEM" - (com um aumento de aproximadamente 1000x), respectivamente, do substrato revestido preparado
30 de acordo com o exemplo 16; e

As figuras 3a e 3b são imagens em seção transversal e imagens "SEM" - (com um aumento de aproximadamente 1000x), respectivamente, do substrato revestido preparado de acordo com o exemplo 17.

35 Descrição detalhada da invenção

Para o propósito da descrição detalhada a seguir deve ser entendido que a invenção pode assumir várias

configurações alternativas e seqüências de etapas, exceto quando expressamente especificado em contrário. Além disso, outros exemplos de forma de operação, ou quando de outro modo indicado, todos os números expressos, por exemplo, a quantidade de ingrediente utilizada no relatório descrito e nas reivindicações deve ser entendida ainda como podendo ser modificada em todos os exemplos pelos termos "aproximadamente" "cerca de". Consequentemente, a menos que de outro modo indicado, os parâmetros numéricos, a seguir representados no relatório e indicados nas reivindicações são aproximações que podem variar dependendo das propriedades desejadas a serem obtidas pela presente invenção. No mínimo, e não como uma tentativa de limitar a aplicação da doutrina de equivalência ao escopo de proteção das reivindicações, cada parâmetro numérico deve ser pelo menos construído a luz de um número de dígitos significantes relatados e por aplicação das técnicas ordinárias de arredondamento. Apesar destas faixas e parâmetros numéricos apresentarem amplamente o escopo da invenção eles são aproximações, os valores numéricos representando exemplos específicos, são relatados como precisamente possíveis. Qualquer valor numérico, entretanto, contém, inerentemente, erros resultantes, necessariamente, da variação-padrão encontrada em suas respectivas medidas de teste. Também deve ser entendido que qualquer variação numérica recitada aqui pretende incluir todas as sub-faixas incluídas aqui. Por exemplo, uma variação de "1 a 10" pretende incluir todas as sub-faixas entre (e incluindo) os valores mínimos recitados de 1 a e os valores máximos recitados a 10, ou seja, tendo um valor mínimo igual a ou maior do que 1 e um valor máximo igual a ou menor que 10. Neste pedido, o uso do singular inclui o plural e o plural abrange o singular, a menos que especificamente declarado de outra forma. Em adição, neste pedido, o uso de "ou" significa "e/ou" a menos que especificamente declarado de outra forma, mesmo apesar de "e/ou" pode ser

explicitamente utilizado em determinados exemplos.

Determinadas configurações da presente invenção são dirigidas as composições de revestimentos que compreendem partículas metálicas. As partículas metálicas incorporadas dentro das composições de revestimentos da presente invenção são selecionadas por terem uma tendência de ionização maior do que àquela do substrato metálico ao qual a composição deve ser aplicada. Assim, como é freqüentemente o caso, quando o substrato metálico é ferro ou uma liga de ferro, tal como aço, as partículas metálicas compreenderão, tipicamente, partículas de zinco, partículas de alumínio, partículas de liga de zinco-alumínio, ou uma mistura das mesmas. Em alguns casos, a pureza das partículas metálicas é de pelo menos 94% em peso, tal como pelo menos 95% em peso.

Em determinadas configurações, as composições de revestimento da presente invenção são composições primárias ricas em zinco. Como utilizado aqui, o termo "composição primária rica em zinco" refere-se as composições compreendendo partículas de zinco, tais como pó de zinco, poeira de zinco, e/ou flocos de zinco, os quais estão presentes na composição em uma quantidade de pelo menos 50 por cento em peso, em muitos casos pelo menos 70 por cento em peso, tal como, 70 a 95 por cento em peso, ou, em alguns casos, 85 a 95 por cento em peso, com as porcentagens em peso sendo com base no peso total dos sólidos na composição, ou seja, o peso seco da composição.

O tamanho da partícula das partículas metálicas, tal como, das partículas de zinco, pode variar. Em adição, a forma (ou morfologia) das partículas, tais como as partículas de zinco, pode variar. Por exemplo, geralmente de morfologia esférica pode ser utilizada, bem como, partículas que têm formas cúbicas, planas, ou aciculares (alongadas ou fibrosas). Em alguns casos, as partículas metálicas compreendem "pó metálico", o qual, como utilizado aqui, se refere as partículas geralmente

esféricas tendo um tamanho médio de partícula de não mais que 20 microns, tal como 2 a 16 microns. Em alguns casos, as partículas metálicas compreendem "poeira metálica", a qual, como utilizado aqui, se refere ao pó de metal, tal como pó de zinco, tendo um tamanho médio de partícula de 2 a 10 microns. Em alguns casos, as partículas metálicas compreendem flocos metálicos, tais como flocos de zinco, os quais, como utilizado aqui, se refere as partículas tendo uma taxa de aspecto mais diferente do que o pó ou poeira (ou seja, uma estrutura não geralmente esférica) e tendo uma dimensão alongada de até 100 microns. Em alguns casos, as misturas de pó de metal, poeira, e/ou flocos são utilizadas.

Em determinadas configurações, as partículas metálicas utilizadas nas composições de revestimento da presente invenção compreendem pó de zinco e/ou poeira de zinco. Em determinadas configurações, o pó de zinco está presente em uma quantidade de pelo menos 25 por cento em peso, tal como, pelo menos 50 por cento em peso, em alguns casos, pelo menos 80 por cento em peso e, ainda em outros casos, pelo menos 90 por cento em peso, baseado no peso total das partículas metálicas na composição de revestimento.

Além disso, em determinadas configurações, as composições de revestimento da presente invenção são substancialmente livres de ou, em alguns casos, completamente livres de flocos de zinco. Como utilizado aqui, o termo "substancialmente livre" significa que o material sendo discutido está presente, se em todas, como uma impureza casual. Em outras palavras, o material não afeta as propriedades de uma outra substância. Como utilizado aqui, o termo "completamente livre" significa que o material não está presente em uma outra substância no todo.

Em determinadas configurações, a composição de revestimento da presente invenção compreende flocos metálicos compreendendo partículas de liga de zinco, tal como zinco/alumínio e/ou ligas de zinco/estanho, dentre

outras. Os referidos materiais, que são apropriados para uso na presente invenção, estão descritos no pedido de patente norte-americano publicado No. 2004/0206266 em [0034] a [0036], a porção citada da qual sendo
5 incorporada aqui por referência. Ao contrário, os inventores descobriram surpreendentemente que a adição das partículas de liga de zinco-estanho em quantidades relativamente pequenas, ou seja, não mais do que 10 por cento em peso, com base no peso total de sólidos na
10 composição, pode resultar em uma melhora significativa nas propriedades de resistência à corrosão de determinadas composições de revestimento aqui descritas. Os referidos materiais estão comercialmente disponíveis em, por exemplo, Eckart-Werke, como STAPA 4 Zn Sn 15.

15 As composições de revestimento da presente invenção também compreendem um ligante, tal como um ligante formador de filme. Como utilizado aqui, o termo "ligante" se refere a um material no qual as partículas metálicas são distribuídas e as quais servem para ligar a
20 composição de revestimento tanto em um substrato vazio quanto em um previamente revestido, tal como um substrato metálico. Como utilizado aqui, o termo "ligante formador de filme" se refere a um ligante que forma um auto-suporte, um filme substancialmente contínuo em pelo menos
25 uma superfície horizontal de um substrato na remoção de diluentes e/ou veículos que podem estar presentes na composição.

Em determinadas configurações, o ligante formador de filme presente na composição de revestimento da presente
30 invenção compreende um copolímero orgânico-inorgânico híbrido. Como utilizado aqui, o termo "copolímero" se refere a um material criado por polimerização de uma mistura de dois ou mais compostos iniciais. Como utilizado aqui, o termo "copolímero orgânico-inorgânico
35 híbrido" se refere a um copolímero com unidades inorgânicas repetidas e unidades orgânicas repetidas. Para o propósito da presente invenção, o termo "unidades

orgânicas repetidas" significa incluir unidades repetidas com base no carbono e/ou silicone (mesmo apesar do silicone não ser normalmente considerado um material orgânico), enquanto o termo "unidades inorgânicas repetidas" significa se referir as unidades repetidas com base em um elemento ou outros elementos além do carbono ou silicone.

Em determinadas configurações, o ligante formador de filme utilizado em determinadas configurações das composições de revestimento da presente invenção é formado a partir de um titanato e/ou hidrolisado parcial do mesmo. Como utilizado aqui, o termo "titanato" se refere a um composto compreendendo quatro grupos alcóxi, cujos compostos são representados pela fórmula $Ti(OR)_4$, onde cada R é individualmente um radical hidrocarbila contendo de, por exemplo, 1 a 10, tal como 1 a 8 ou, em alguns casos 2 a 5 átomos de carbono, por radical, tais como, por exemplo, radicais alquila, radicais cicloalquila, radicais alquilenil, radicais arila, radicais alcarila, radicais aralquila, ou combinações de dois ou mais dos mesmos, ou seja, cada R podem ser os mesmos ou diferentes. Os referidos materiais apropriados para uso na presente invenção, são como descrito na patente norte-americana No.: US 6,562,990, na coluna 4, linha 63 para coluna 5, linha 9, a porção citada dos quais sendo incorporada aqui por referência. Os materiais comercialmente disponíveis, que são exemplos de titanatos apropriados para uso na presente invenção, são produtos vendidos pela DuPont sob o nome comercial TYZOR®, tal como TYZOR TPT, os quais se referem ao titanato tetraisopropil, TYZOR TnBT, o qual se refere ao tetra-n-butil titanato, e TYZOR TOT, e o qual se refere ao tetra-2-etilhexil titanato.

Em determinadas configurações, o titanato utilizado na preparação do ligante formador de filme utilizado em determinadas configurações das composições de revestimento da presente invenção é um titanato quelato.

Os titanatos quelatos apropriados incluem, mas não são limitados a, produtos comercialmente disponíveis na DuPont sob o nome comercial TYZOR. Os titanatos quelatos apropriados também incluem, mas não estão limitados a, os

5 titanatos quelatos descritos nas patentes norte-americanas Nos.: US 2,680,108 e US 6,562,990, os quais são incorporados aqui por referência. Em determinadas configurações da presente invenção, um titanato quelato é utilizado de modo a formar a partir do uso de um agente

10 quelante compreendendo um composto dicarbonila. Os compostos dicarbonila que são apropriados para uso na preparação do quelato de titânio utilizado como um ligante em determinadas configurações das composições de revestimento da presente invenção, incluem, mas não estão

15 limitadas aos, materiais descritos nas patentes norte-americanas Nos.: US 2,680,108, na coluna 2, linhas 13-16 e US 6,562,990, na coluna 2, linhas 56-64.

Em determinadas configurações da presente invenção, o ligante formador de filme é formado a partir da reação de

20 um titanato e/ou um hidrolisado parcial do mesmo, tal como qualquer um dos titanatos e/ou titanatos quelatos previamente descritos, e um polímero poli-funcional compreendendo grupos funcionais reativos com grupos alcóxi do titanato e/ou um hidrolisado parcial dos

25 mesmos. Como utilizado aqui, o termo "polímero" significa incluir oligômeros e ambos os homopolímeros e copolímeros. Os polímeros apropriados incluem, por exemplo, polímeros acrílicos, polímeros poliéster, polímeros poliuretano, polímeros poliéter e polímeros

30 baseados em silicones, ou seja, polímeros compreendendo um ou mais unidades -SiO- na cadeia principal. Como utilizado aqui, o termo "polímero funcional" significa referir-se aos polímeros tendo pelo menos dois grupos funcionais. Como utilizado, a frase "formado a partir de"

35 denota aberto, por exemplo, "compreendendo", a linguagem reivindicada. Como tal, uma composição ou uma substância "formada a partir de" uma lista dos compostos citados se

refere a uma composição ou a uma substância compreendendo pelo menos estes componentes citados, e pode ainda compreender outros componentes não-citados, durante a formação da composição ou substâncias.

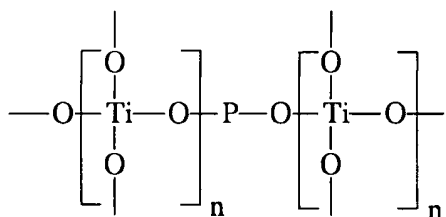
5 Como indicado, o polímero poli-funcional utilizado na preparação do ligante formador do filme de certas configurações das composições de revestimento da presente invenção compreende dois ou mais grupos funcionais reativos com grupos alcóxi do titanato e/ou hidrolisados
10 parciais do mesmo. Exemplos dos referidos grupos funcionais são grupos hidroxila, grupos tiol, grupos amina primária, grupos amina secundária, e grupos ácidos (por exemplo, ácido carboxílico), bem como misturas dos mesmos.

15 Em determinadas configurações, o polímero poli-funcional utilizado na preparação do ligante formador de filme de determinadas configurações da composição de revestimento da presente invenção compreende um composto polihidróxi, ou seja, um poliol. Como utilizado aqui, o termo
20 "composto polihidróxi" e "poliol" se referem aos materiais tendo uma média de dois ou mais grupos hidroxila por molécula. Os polióis apropriados incluem, mas não estão limitados a, àqueles descritos na patente norte-americana No.: US 4,046,729, na coluna 7, linha 52
25 a coluna 10, linha 35, a porção citada deste sendo incorporada aqui por referência.

Em determinadas configurações da presente invenção, o poliol é formado a partir de reagentes compreendendo (i) um poliol, tal como um diol (um material tendo dois
30 grupos hidroxila por molécula), compreendendo um grupo aromático e (ii) um óxido alquilenos. Nestas configurações, o grupo aromático contendo poliol, tal como um diol, pode incluir um ou mais anéis aromáticos, e se mais do que um anel estiver presente, os anéis pode
35 ser fundidos e/ou não-fundidos. Exemplos de grupo aromático contendo dióis, que são apropriados para uso na presente invenção, são bifenóis, tais como bifenol A, F,

E, M, P e Z. Nestas configurações, o poliol submete a extensão da cadeia por reação com um óxido de alquilenos. A porção alquilenos do óxido de alquilenos pode ter qualquer número de átomos de carbono, e pode ser ramificado ou não ramificado. Exemplos de óxidos de alquilenos apropriados, mas não limitativos, são aqueles tendo de 1 a 10 átomos de carbono, tais como aqueles tendo 2 a 4 átomos de carbonos. Os referidos componentes estão amplamente disponíveis comercialmente.

Nestas configurações, o poliol pode ser reagido com o óxido de alquilenos em qualquer proporção molar apropriada. Por exemplo, a proporção do diol aromático para o óxido de alquilenos pode ser de 1:1 a 1:10, ou ainda maior. Os procedimentos de reação padrão podem ser utilizados para reagir com o óxido de alquilenos em um ou mais dos grupos hidroxila do poliol, e para ligar ainda os grupos do óxido de alquilenos em cada um dos outros para extensão adicional da cadeia. Alternativamente, os materiais apropriados estão comercialmente disponíveis, tal como a partir da BASF, em sua linha MACOL de produtos. Um produto apropriado é um material no qual seis moles de óxido de etileno são reagidos com um mol de Bifenol A, comercialmente disponível como MACOL 98B. Como resultado, como será aparente a partir da descrição anterior, o ligante formador de filme utilizado em configurações determinadas das composições de revestimento da presente invenção compreendem uma estrutura representada pela fórmula geral:



onde P é o resíduo de um polímero poli-funcional, tal como um poliol, tal como um poliol formado a partir da reação de um poliol compreendendo um grupo aromático e um óxido de alquilenos; e cada um dos n é um número inteiro

tendo um valor de 1 ou mais, tal como 1 para 10, ou, em alguns casos, n é 1, e cada n pode ser o mesmo ou diferente. Como será apreciado, para obter uma estrutura como previamente descrito onde n é maior que 1, água pode
5 ser adicionada para o titanato formar um hidrolisado parcial. Isto pode ser efetuado antes da adição de um polímero poli-funcional, com o polímero poli-funcional, ou após a adição do polímero poli-funcional. Por outro lado, os hidrolisados parciais disponíveis
10 comercialmente, tais como TYZOR BTP (n-butil polititanato) podem ser utilizados.

Os exemplos aqui ilustram métodos apropriados para produzir um ligante formador de filme utilizado em determinadas configurações das composições de
15 revestimento da presente invenção. Em determinadas configurações, tais como um ligante é produzido por reação de um titanato e um polímero poli-funcional em uma proporção em peso de 1 para 6, tal como 3 para 5, partes em peso do titanato, medida com base no conteúdo teórico
20 de TiO_2 no ligante resultante, para 1 parte em peso do polímero poli-funcional. Ao contrário, foi surpreendentemente descoberto que o uso de um ligante formador de filme compreendendo o copolímero orgânico-inorgânico híbrido formado a partir da referida reação
25 pode produzir composições primárias ricas em zinco onde a quantidade do material orgânico é minimizada, enquanto ainda é obtido um filme com propriedades desejadas devido a, acredita-se, a presença de unidades orgânicas repetidas. Acredita-se que esta minimização das espécies
30 orgânicas é benéfica devido as referidas espécies e podem agir como um isolante entre as partículas de zinco, reduzindo, desse modo, sua atividade de sacrifício. Acredita-se que a minimização das espécies orgânicas nas composições da presente invenção pode resultar nas
35 referidas composições particularmente apropriadas para uso em partes metálicas, as quais pretendem que sejam utilizadas em aplicações de temperaturas relativamente

altas, onde as referidas espécies orgânicas podem degradar, tal como, por exemplo, amortecedores automobilísticos e do gênero.

Em determinadas configurações, o ligante formador de
5 filme está presente nas composições de revestimento da presente invenção em uma quantidade de 2 para 10 por cento em peso, tal como, 3 para 7 por cento em peso, com a porcentagem em peso sendo baseada no peso total dos sólidos na composição, ou seja, o peso seco da
10 composição.

As composições de revestimento da presente invenção podem incluir outros materiais, se desejado. Por exemplo, em determinadas configurações, as composições de revestimento da presente invenção compreende um diluente
15 de modo que as composições terão uma viscosidade desejada para aplicação por técnicas de revestimento convencional. Os diluentes apropriados incluem, mas não estão limitados a, alcoóis, tais como àqueles tendo até cerca de 8 átomos de carbono, tais como, etanol e isopropanol e éteres de
20 alquila de glicóis, tais como 1-metoxi-2-propanol, e éteres monoalquila de etileno glicol, dietileno glicol e propileno glicol; cetonas tais como metil etil cetona, metil isobutil cetona e isoforona; ésteres e éteres, tais como acetato 2-etoxietil e 2-etoxietanol; hidrocarbonos
25 aromáticos, tais como, benzeno, tolueno, e xileno; e misturas de solventes aromáticos derivados de petróleo, tal como àqueles vendidos comercialmente sob a denominação comercial SOLVESSO®. A quantidade de diluente irá variar dependendo do método de revestimento, o
30 componente ligante, das partículas metálicas para a proporção de ligante, e a presença de ingredientes opcionais tais como àqueles mencionados abaixo.

Em adição aos ingredientes descritos acima, as composições de revestimento da presente invenção podem
35 conter, por exemplo, uma resina secundária, um espessante, um agente tixotrópico, um agente de suspensão, e/ou um agente higroscópico incluindo àqueles

dos materiais descritos na patente norte-americana No.: US 4,544,581, na coluna 3, linha 30 à coluna 4, linha 64, a citada porção desta sendo incorporada aqui por referência em sua íntegra. Outros materiais opcionais

5 incluem extensores, por exemplo, óxidos de ferro e fosfitos de ferro, agentes de controle de fluxo, por exemplo, resinas de uréia-formaldeído, e/ou agentes desidratantes, tais como sílica, cal ou um silicato de alumínio-sódio.

10 Em determinadas configurações, outros pigmentos podem ser incluídos na composição, tais como, carbono preto, silicato de magnésio (talco), e óxido de zinco. Em determinadas configurações, as composições de revestimento da presente invenção também incluem um

15 pigmento orgânico, tal como, por exemplo, compostos azo (monoazo, di-azo, b-Naftol, Naftol AS, pigmento azo vermelho, benzimidazolona, condensação di-azo, complexo metálico isoindolinona, isoindolina), e pigmentos policíclicos (ftalocianina, quinacridona, perileno,

20 perinona, diquetopirrolo pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantona, antantrona, dioxazina, triarilcarbono, quinoftalona), bem como misturas dos mesmos.

As composições de revestimento da presente invenção são

25 substancialmente livres ou, em alguns casos, completamente livres, de metais pesados, tais como cromo e chumbo. Como resultado, determinadas configurações da presente invenção são dirigidas a composições "livres de cromo", ou seja, composições que não incluem substâncias

30 contendo cromo.

Uma vantagem de determinadas configurações das composições de revestimento da presente invenção é que, diferente de muitas anteriores as composições primárias ricas em zinco, elas podem ser incorporadas como um

35 componente simples, ou seja, composições de revestimento em um volume. Como resultado, as composições de revestimento de determinadas configurações da presente

invenção podem ser facilmente preparadas, armazenadas e transportadas.

As composições de revestimento da presente invenção podem ser aplicadas a um substrato por qualquer uma de uma
5 variedade de métodos e aplicações típicos, tal como imersão, incluindo imersão/drenagem e procedimentos de imersão prolongada (após imersão, o artigo é dilatado de modo a esparramar qualquer excesso do material de revestimento por força centrífuga), por técnicas de
10 revestimento por tela, rolagem, por escovação ou por pulverização.

Qualquer artigo pode ser revestido com as composições de revestimento da presente invenção, tal como, por exemplo, àquelas que são construídas de cerâmicas ou de plásticos.
15 Em muitos casos, entretanto, o artigo é um artigo metálico e, como resultado, as composições de revestimento são, nestas configurações, aplicadas a um substrato metálico, tal como um substrato contendo zinco ou ferro, por exemplo, um substrato de aço. Como
20 utilizado aqui, o termo "substrato de zinco" se refere a um substrato de zinco ou liga de zinco, ou um metal tal como aço revestido com zinco ou liga de zinco, bem como um substrato contendo zinco em uma mistura intermetálica. Por outro lado, o ferro do substrato pode ser uma liga ou
25 estar na forma de misturas intermetálicas.

Em determinadas configurações, o artigo metálico pode ser revestido com uma composição de revestimento da presente invenção é uma "parte pequena". Como utilizado aqui, o termo "parte pequena" significa incluir (i)
30 fixadores/grampeadores, tais como, porcas, grampos, parafusos, pinos, prego, clipe, e botões, (ii) fixadores de pequeno tamanho, (iii) fundição, (iv) bons arames, e (v) ferramenta. Em determinadas configurações, a parte pequena é um grampeador a ser utilizado em uma aplicação
35 automotiva e/ou aeroespacial.

Em determinadas configurações, tal como em substratos metálicos compreendendo uma superfície não tratada ou

barra não revestida. Em outros casos, entretanto, as composições de revestimento da presente invenção são aplicadas para um substrato metálico que já tenham sido revestidos, tais como com um pré-tratamento cromado ou fosfato. Em alguns casos, o substrato pode ser pré-tratado par ter, por exemplo, um revestimento de fosfato de ferro em uma quantidade de 50 a 100 mg/ pés², ou um revestimento de fosfato-zinco em uma quantidade de cerca de 200 a 2,000 mg/ pés².

As composições de revestimento da presente invenção podem ser depositadas sobre o substrato em qualquer espessura de filme desejada. Em muitos casos, entretanto, filmes relativamente finos, ou seja, espessuras de filmes secos não maiores que 0,5 milésimos de polegadas (12, 7 microns), em alguns casos não maiores que 0,2 milésimos de polegada (5,1 microns), são desejados. Para o propósito da presente invenção, a espessura do filme seco de um revestimento ou combinação de revestimentos deve ser medida pelo princípio corrente-turbilhão (ASTM B244) usando, por exemplo, por um medidor de espessura FISHERSCOPE® MMS, fabricado pela Fisher Instruments, usando a sonda apropriada para o material do substrato revestido.

Em determinadas configurações, as composições de revestimento da presente invenção são feitas e depositadas de tal maneira que para produzir um revestimento poroso, tal como um revestimento rico em zinco, compreendendo partículas metálicas não-esféricas. Foi surpreendentemente descoberto que quando o referido revestimento poroso é depositado sobre um substrato metálico, tanto no substrato metálico descoberto quanto no substrato metálico pré-tratado, como descrito anteriormente, a capacidade do revestimento em aderir a um revestimento subsequente aplicado, tal como, um revestimento eletrodepositado, descrito abaixo, é drasticamente melhorada enquanto a propriedade de resistência à corrosão não é afetada de forma prejudicial

e, em alguns casos, pode atualmente ser melhorada. Em determinadas configurações, a adesão dos revestimentos porosos ao revestimento aplicado subsequente é melhorada em uma extensão àquela do revestimento

5 compósito de múltiplos componentes que é resistente à corrosão quando testado de acordo com ASTM B117 após 500 horas de exposição ou, em alguns casos, 700 horas de exposição, ou, ainda em outros casos, 1000 horas de exposição, como descrito em maiores detalhes abaixo.

10 Como utilizado aqui, o termo "revestimento poroso" se refere a um revestimento que tem uma superfície descontínua que é permeável a uma outra composição de revestimento, tal como uma composição de revestimento eletrodepositada, que é aplicada sobre o revestimento

15 poroso. Em outras palavras, um revestimento poroso contém uma rota suficiente para permitir que a composição de revestimento subsequente aplicada pelo menos parcialmente penetre embaixo da superfície exterior do revestimento poroso. Em determinadas configurações, como

20 ilustrado nos exemplos aqui, tal como a rota visível quando vista por uma micrografia de varredura de elétron (ampliada em aproximadamente 1000x), da seção transversal de um revestimento poroso.

Foi descoberto que o referido revestimento poroso pode

25 ser feito a partir de um processo compreendendo: (a) preparar uma composição compreendendo: (i) geralmente partículas metálicas esféricas, (ii) um ligante formador de filme; e (iii) um solvente; e (b) converter pelo menos alguns, preferivelmente substancialmente todas, as

30 partículas geralmente esféricas em partículas metálicas não-esféricas em presença do ligante e do diluente. Como utilizado aqui, o termo "substancialmente todos" significa que a quantidade das partículas geralmente esféricas remanescente na composição após a etapa de

35 conversão não é suficiente o bastante para afetar de forma prejudicial o desempenho do revestimento poroso resultante.

Como utilizado aqui, o termo "partículas não-esféricas" se refere às partículas que não são geralmente esféricas, ou seja, elas têm um aspecto proporcional maior do que um, em alguns casos, o aspecto proporcional é 2 ou maior.

5 Sem estar ligado a qualquer teoria, acredita-se que o processo da presente invenção resulta na conversão das partículas metálicas geralmente esféricas em partículas metálicas não-esféricas tendo uma variedade de aspectos proporcionais e tamanhos, tais como àqueles quando a
10 composição é depositada em um substrato em um filme relativamente fino descrito aqui, ou seja, não maior do que 0,5 milésimos de polegada, resultando em um revestimento poroso como visto nos Exemplos. De modo oposto, será também aparente nos exemplos, se os flocos
15 convencionais de zinco forem utilizados, tais como a pasta de Zinco 8 disponível na Eckart-America, as partículas de floco de zinco orientam a si mesmas de modo a formar um revestimento não poroso tendo uma superfície exterior contínua e relativamente lisa, talvez devido aos
20 aspectos proporcionais relativamente uniformes e amplos apresentados pelas referidas partículas.

De acordo com o processo previamente descrito da presente invenção, uma composição é preparada compreendendo (i) geralmente partículas metálicas esféricas, (ii) um
25 ligante; e (iii) um diluente. Em determinadas configurações, tal como a composição é uma composição da presente invenção aqui descrita, onde as partículas metálicas geralmente esféricas compreendem um metal tendo uma tendência de ionização maior do que àquela do
30 substrato metálico ao qual a composição está sendo aplicada, como previamente descrita, o ligante compreendendo um copolímero orgânico-inorgânico híbrido formado a partir de: (a) um titanato e/ou um hidrolisado parcial do mesmo; e (b) um polímero poli-funcional tendo
35 grupos funcionais reativos com grupos alcóxi do titanato e/ou hidrolisado parcial dos mesmos, como previamente descrito, e o diluente compreende um ou mais dos

diluentes previamente descritos.

Nestes processos da presente invenção, pelo menos algumas, preferivelmente substancialmente todas, das partículas geralmente esféricas são convertidas em partículas metálicas não-esféricas em presença do ligante e do diluente. Qualquer técnica apropriada pode ser utilizada para acompanhar a conversão, entretanto, em algumas configurações, um processo de moagem, tal como é descrito nos exemplos, é utilizado. Em determinadas configurações, esta moagem é realizada em um meio de moagem usando esferas (construído de, por exemplo, zircônio cerâmico) de 0,5 a 3,0 milímetros em diâmetro. Em alguns casos, um meio do processo de moagem, na qual a moagem é carregada com esferas em uma quantidade de 50 a 60% do volume interno da moagem é utilizado. Em alguns casos, um meio no processo e moagem no qual a composição compreendendo as partículas metálicas geralmente esféricas ocupa de 50 a 75% do volume interno do moinho é utilizado. Resfriamento pode ser provido para manter a temperatura interna no meio de moagem de pelo menos 140°F, tal como abaixo de 110°F. O tempo de moagem varia dependendo do tipo e tamanho do moinho utilizado mas freqüentemente varia de 2 a 15 horas. Em determinadas configurações, o processo de moagem é considerado completo por comparação da aparência visual do rebaixamento de nível de água os painéis de aço lisos com padrão gerado a partir de um material previamente aceito. Uma outra vantagem que foi descoberta com relação ao processo anterior é que o processo de moagem pode ser conduzido na substancial ou completa ausência dos lubrificantes convencionais, tal como alta quantidade de ácido graxo, incluindo ácido esteárico e ácido oléico. Acredita-se que sem se ligar a qualquer teoria, que a presença dos referidos lubrificantes podem afetar de forma prejudicial a capacidade do revestimento resultante para aderir aos revestimentos aplicados subseqüentemente. Como resultado, em determinadas configurações, o processo

da presente invenção compreende a conversão das partículas metálicas geralmente esféricas em partículas metálicas não-esféricas na ausência substancial ou, em alguns casos, completa ausência do espírito mineral, uma
5 longa cadeia de ácido graxo, tal como ácido esteárico e ácido oléico, uma resina fluorocarbono, peças pequenas de folha de alumínio, e/ou qualquer outro lubrificante convencional.

Em determinadas configurações, um outro revestimento é
10 depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento previamente descrito. Em particular, em determinadas configurações da presente invenção, uma composição de revestimento eletrodepositada é depositada sobre pelo menos uma porção do revestimento previamente descrito por
15 um processo de eletrodeposição.

Qualquer processo de eletrodeposição e composição de revestimento eletrodepositada apropriados pode ser utilizado de acordo com a presente invenção. Como será apreciada pelos técnicos no assunto, no processo de
20 aplicação de uma composição de revestimento eletrodepositada uma dispersão aquosa da composição é colocada em contato com um anodo e um catodo condutivo eletricamente. Na passagem de uma corrente elétrica entre o anodo e o catodo, um filme aderente da composição
25 eletrodepositada de uma maneira substancialmente contínua no substrato servindo tanto como anodo quanto catodo dependendo de se a composição é anionicamente ou cationicamente eletrodepositada.

Em determinadas configurações, a composição de
30 revestimento eletrodepositada compreende uma fase resinosa dispersa em um meio aquoso. A fase resinosa inclui um componente orgânico formador de filme, o qual pode compreender um componente orgânico formador de filme aniônico ou um componente orgânico formador de filme
35 catiônico. Em determinadas configurações, a composição de revestimento eletrodepositada compreende uma resina iônica contendo um grupo de hidrogênio ativo e um agente

de cura tendo grupos funcionais reativos com o hidrogênio ativo da resina iônica.

Exemplos não limitativos das composições de revestimentos eletrodepositadas aniônicas incluem aquelas compreendendo

5 uma resina formadora de filme aniônica eletrodepositável, não coagulada, dispersível em água. Exemplos de resinas formadores de filme apropriados para uso em composições de revestimento para eletrodeposição aniônica são

10 polímeros de revestimento ácido carboxílico solubilizado em base, tal como o produto de reação ou aduto de um óleo de secagem ou éster de ácido graxo de semi-secagem com um ácido dicarboxílico ou anidrido; e o produto de reação de um éster de ácido graxo, ácido não-saturado ou anidrido e qualquer material modificado não saturado adicional, os

15 quais são reagidos ainda com poliol. Também apropriados são pelo menos os interpolímeros parcialmente neutralizados de ésteres hidroxi-alkila de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico insaturado e pelo menos um outro monômero insaturado etilenicamente.

20 Ainda uma outra resina aniônica eletrodepositável apropriada compreende um veículo alcido-aminoplasto, ou seja, um veículo contendo uma resina alcido e uma resina amina-aldeído. Uma outra composição de resina eletrodepositável aniônica ainda compreende ésteres

25 misturados de um poliol resinoso. Estas composições estão descritas em detalhes na patente norte-americana No.: US 3,749,657, na coluna 9, linha 1 a coluna 10, linha 13, a porção citada da qual sendo incorporada aqui por referência.

30 Por "não-coagulada" entende-se que o polímero é substancialmente livre de reticulação e tem uma viscosidade intrínseca quando dissolvido em um solvente apropriado. A viscosidade intrínseca de um polímero é uma indicação de seu peso molecular. Um polímero coagulado,

35 uma vez que tem um alto peso molecular essencialmente infinito, terá uma viscosidade intrínseca muito maior a ser medida.

Uma ampla variedade de polímeros catiônicos é conhecida e podem ser utilizados na presente invenção enquanto os polímeros são "dispersíveis em água", ou seja, adaptada para ser solubilizada, dispersa, ou emulsificada em água.

- 5 A resina dispersível em água é catiônica *in natura*, ou seja, o polímero contém grupos funcionais catiônica para transmitir uma carga positiva. Frequentemente, a resina catiônica também contém grupos de hidrogênio ativos. Exemplos não limitativos de resinas catiônicas
- 10 apropriadas são as resinas contendo grupo de sal de ônio, tal como resinas contendo grupo sal sulfônico ternário e resinas contendo grupo de sal fosfônico, por exemplo, por exemplo, àqueles descritos nas patentes norte-americanas No.: US 3,793,278 e 3,984,922, respectivamente. Outras
- 15 resinas contendo grupo de sal de ônio apropriado incluem as resinas contendo os grupos de sal de amônio quaternário, por exemplo, àqueles que são formados a partir da reação de um poliepóxido orgânico com um sal de amina terciária, como descrito nas patentes norte-
- 20 americanas Nos.: US 3,962,165; 3,975,346; e 4,001,101. Também apropriadas são as resinas contendo grupo sal de amina, tal como os produtos de reação ácido-solubilizados de poliepóxido e aminas primárias e secundárias, tais como àquelas descritas nas patentes norte-americanas
- 25 Nos.: US 3,663,389; 3,984,299; 3,947,338 e 3,947,339. Em determinadas configurações, as resinas contendo os grupos de sais descritos acima, são utilizadas em combinação com um agente de cura isocianato bloqueado. O isocianato pode ser completamente bloqueado, como
- 30 descrito na patente norte-americana No.: US 3,984,299, ou o isocianato pode ser parcialmente bloqueado e reagido com a cadeia principal da resina, tal como, a descrição na patente norte-americana US No. 3,947,338.
- Também, as composições de um componente como descritas na
- 35 patente dos Estados Unidos No.: 4,134,866 e a Alemã DE-OS No. 2,707,405 podem ser utilizadas como resina catiônica. Apesar dos produtos de reação epóxi-amina, resinas podem

também ser selecionada a partir das resinas acrílicas catiônicas tais como àquelas descritas nas patentes norte-americanas Nos.: US 3,455,806 e 3,928,157. Também as resinas catiônicas que curam via transesterificação, tal como descrito no pedido de patente Europeu No. 12463 podem ser utilizadas. Ainda, as composições catiônicas preparadas a partir das bases Mannich, tal como descrito na patente dos Estados Unidos No. 4,134,932, pode ser utilizada. Também úteis são as resinas carregadas positivamente as quais contém grupos amina primárias e/ou secundárias, tais como descrito nas patentes norte-americanas Nos.: US 3,663,389; 3,947,339; e 4,115,900.

Em determinadas configurações, a resina catiônica está presente na composição de revestimento eletrodepositável em quantidades de 1 para 60 por cento em peso, tal como 5 para 25 por cento em peso, com a porcentagem em peso sendo com base no peso total da composição.

Como previamente discutido, as composições de revestimento eletrodepositáveis, as quais são úteis na presente invenção, compreendem ainda, freqüentemente, um agente de cura que contém grupos funcionais que são reativos com os grupos de hidrogênio reativos da resina iônica. As resinas aminoplasticas apropriadas, que são freqüentemente utilizadas como agente de cura para as composições de revestimento eletrodepositáveis aniônicas, estão comercialmente disponíveis da American Cyanamide Co, sob a denominação comercial CYMEL® e a partir da Monsanto Chemical Co., sob a denominação comercial RESIMENE®. Em determinadas configurações, o agente de cura aminoplástico é utilizado em conjunto com o hidrogênio ativo contendo a resina eletrodepositável aniônica em quantidades variando de 5 a 60 por cento em peso, tal como 20 a 40 por cento em peso, baseada no peso total dos sólidos na resina na composição de revestimento eletrodepositável.

Os poliisocianatos orgânicos bloqueados são freqüentemente utilizados como agentes de cura para

composição de revestimento eletrodepositável catiônica e pode ser completamente bloqueada ou parcialmente bloqueada, como descrito acima. Exemplos específicos incluem poliisocianatos aromáticos e alifáticos, incluindo poliisocianatos cicloalifáticos, tais como difenilmetano-4-4'-diisocianato (MDI), 2,4- ou 2,6-tolueno diisocianato (TDI), incluindo misturas dos mesmos, p-fenileno diisocianato, tetrametileno e hexametileno diisocianatos, diciclohexilmetano-4-4'-diisocianato e polimetileno polifenilisocianato, bem como poliisocianatos superiores, tais como triisocianatos, e prepolímeros de isocianatos com polióis tais como neopentil glicol e trimetilolpropano e com polióis poliméricos tais como dióis polycaprolactona e trióis (NCO/OH proporção equivalente maior que 1). Os agentes de cura de poliisocianato são frequentemente utilizados na conjunção com a resina catiônica em quantidades variando de 1 a 65 por cento em peso, tal como 5 a 45 por cento, em peso, baseado no peso total dos sólidos da resina na composição de revestimento.

A composição de revestimento eletrodepositável utilizada na presente invenção é tipicamente na forma de uma dispersão aquosa. O termo "dispersão" refere-se a um trans-revestimento em duas fases, um sistema resinoso transparente ou opaco no qual a resina está em uma fase dispersa e a água está em uma fase contínua. A fase resinosa geralmente tem um tamanho de partícula médio menor que 1 micron, tal como menor que 0,5 micron, ou, em alguns casos, menor que 0,15 micron.

Em certas configurações, a concentração da fase resinosa no meio aquoso é de pelo menos 1 por cento em peso, tal como 2 para 60 por cento em peso, baseado no peso total da dispersão aquosa. Quando as referidas composições estão na forma de resina concentrada, elas freqüentemente têm um conteúdo sólido na resina de 2 para 60 por cento em peso, baseado no peso total da dispersão aquosa.

Em adição, o meio aquoso pode conter um solvente

coalescente. Os solventes coalescentes úteis incluem hidrocarbonos, alcoóis, ésteres, éter e cetonas. A quantidade de solvente coalescente, se existente, está geralmente entre 0,01 e 25 por cento, tal como 0,05 para 5 por cento em peso, com base no peso total do meio aquoso.

Uma composição pigmento e, se desejado, vários aditivos, tal como surfactantes, agentes umidificantes ou catalisadores podem ser incluídos na dispersão. A composição pigmento pode ser do tipo convencional compreendendo pigmentos, por exemplo, óxidos de ferro, cromato de estrôncio, carbono negro, poeira de carvão, dióxido de titânio, talco, sulfato de bário, bem como pigmentos colorantes tais como cádmio amarelo, cádmio vermelho, cromo amarelo e do gênero.

O conteúdo de pigmento da dispersão é usualmente expresso como uma proporção pigmento:resina. Em determinadas configurações, quando o pigmento é empregado, a proporção pigmento:resina está usualmente na faixa de 0,02 para 1:1. Os outros aditivos mencionados acima estão frequentemente na dispersão em quantidades de 0,01 para 3 por cento em peso baseado no peso total de sólidos na resina na composição.

Em determinadas configurações da presente invenção, a composição de revestimento é depositada sobre o substrato como resultado em relação à espessura fina do filme, ou seja, uma espessura do filme seco não maior que 0,5 milésimos de polegada (12,7 microns), em alguns casos não maiores do que 0,2 milésimos de polegada (5,1 microns).

Tais composições podem ser aplicadas ao substrato metálico usando qualquer dispositivo apropriado, tal como, por exemplo, um dos métodos e/ou aparelhos descritos em uma ou mais dos pedidos de patente norte-americanos publicados Nos.: US 2006/0032751 A1; US 2006/0032748 A1; US 2006/0049062 A1; US 2006/0051512 A1; e US 2006/0051511 A1.

Foi surpreendentemente descoberto que é possível produzir

artigos metálicos revestidos com um revestimento compósito de múltiplos componentes, compreendendo (i) um revestimento primário rico em zinco, e (ii) um revestimento eletrodepositado depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento primário rico em zinco, o qual pode exibir excelente adesão e propriedade de resistência a corrosão, mesmo quando for utilizado um filme de espessura relativamente fina. Como utilizado aqui, o termo "revestimento primário rico em zinco" refere-se a um revestimento depositado a partir de uma composição primária rica em zinco. Como utilizado aqui, o termo "revestimento eletrodepositado" refere-se a um revestimento depositado, por um processo de eletrodeposição, a partir de uma composição aquosa eletrodepositável. Como utilizado aqui, quando é declarado que um revestimento é "depositado sobre" um outro revestimento, significa abranger cenários onde o revestimento é aplicado diretamente em um outro revestimento, sem interferência das camadas de revestimento presentes, bem como situações onde uma camada de revestimento é separada em dois revestimentos. Em determinadas configurações da presente invenção, entretanto, o revestimento eletrodepositado é depositado diretamente sobre pelo menos uma porção do primário rico em zinco, sem interferência das camadas de revestimento que estão presentes.

Em determinadas configurações, portanto, a presente invenção é dirigida aos artigos metálicos pelo menos parcialmente revestidos com um revestimento compósito de múltiplos componentes, compreendendo: (a) um revestimento primário rico em zinco; e (b) um revestimento eletrodepositado depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento primário rico em zinco, onde o artigo é resistente à corrosão quando testado de acordo com a ASTM B117 após 500 horas de exposição, em alguns casos após 700 horas de exposição ou, ainda em outros casos, após 1000 horas de exposição, quando a espessura total do

filme seco combinado de revestimento primário rico em zinco e do revestimento eletrodepositável é de 1,5 milésimos de polegada (38,1 microns), em alguns casos 1 milésimo de polegada (25,4 microns) ou menos. Como
5 utilizado aqui, quando é declarado que um artigo é "resistente à corrosão" significa que a porção do artigo revestido com o revestimento compósito de múltiplos componentes não teve pontos vermelhos de ferrugem visíveis ao olho nu após a exposição de acordo com ASTM
10 B117 por um período de tempo especificado, onde o artigo é colocado em uma câmara mantida em temperatura constante onde ele é exposto a uma pulverização fina (neblina) de 5 por cento de uma solução de sal, lavado com água e seco. Além disso, quando é declarado neste pedido de patente
15 que um artigo é resistente à corrosão, "após 500 horas de exposição" significa que o artigo é resistente à corrosão quando então testado em 500 horas exatamente, bem como os artigos resistentes à corrosão quando testado após um número selecionado de horas maior do que 500 horas, tal
20 como um número selecionado de horas entre 500 e 1000 horas. Por outro lado, quando é declarado neste pedido que um artigo é resistente à corrosão "após 700 horas de exposição" ou "após 1000 horas de exposição" significa que o artigo é resistente a corrosão quando então testado
25 em um número selecionado de horas maior do que 700 horas ou 1000 horas.

Foi descoberto que os referidos revestimentos compósitos de múltiplos componentes aderem em cada um dos outros e para os substratos metálicos. A adesão, para os
30 propósitos da presente invenção, é medido utilizando um teste de adesão "Crosshatch" onde, usando um cortador de múltiplas lâminas (comercialmente disponível na Paul N. Gardner Co., Inc.), um substrato revestido é marcado duas vezes (em um ângulo de 90°), tendo certeza de que as
35 lâminas cortam através de todas as camadas de revestimento dentro do substrato. A adesão do revestimento é medida usando a fita Nichiban L-24 (quatro

trações a 90°). Para os propósitos da invenção, um revestimento é considerado como "Aderido ao substrato metálico" se pelo menos 80%, em alguns casos, 90% ou mais, do revestimento adere ao substrato após este teste.

5 Como será apreciado, os artigos revestidos aqui descritos podem também incluir um revestimento superior decorativo e/ou protetor aplicado sobre o revestimento primário rico em zinco ou ao revestimento compósito de múltiplos componentes previamente descrito. Os referidos

10 revestimentos de topo podem ser depositados a partir de qualquer composição do tipo convencionalmente utilizado em composições para aplicações OEM automotivas, composições de acabamento automotivas, revestimentos industriais, revestimentos arquitetônicos, eletro-

15 revestimentos, revestimentos em pó, revestimentos de bobinas e revestimentos aeroespaciais. As referidas composições tipicamente incluem resinas formadoras de filme, tais como, por exemplo, os materiais descritos na Patente norte-americana No.: US 6,913,830, na coluna 3,

20 linha 15 até coluna 5, linha 8, a citada porção deste documento incorporada aqui por referência. As referidas composições de revestimento podem ser aplicadas usando qualquer uma das técnicas e condições de revestimento convencionais utilizadas, as quais serão facilmente

25 determinadas pelos técnicos no assunto.

A presente invenção também é dirigida aos métodos para prover artigos metálicos que compreendem uma superfície que é resistente à corrosão quando testado de acordo com ASTM B117 após 500 horas de exposição. Estes métodos

30 compreendem: (a) depositar um revestimento primário rico em zinco sobre pelo menos uma porção da superfície, onde o revestimento primário rico em zinco é depositado a partir da composição primária rica em zinco, compreendendo: (i) partículas de zinco não-esféricas

35 presentes na composição em uma quantidade de pelo menos 50 por cento em peso, com base no peso total da composição, e (ii) um ligante formado a partir de

titanato; e (b) eletrodepositar um revestimento sobre pelo menos uma porção do revestimento primário rico em zinco, onde a espessura total do filme seco uma combinação de revestimento primário rico em zinco e do
5 revestimento eletrodepositado não é maior do que 1,5 milésimos de polegada (38, 1 microns).

Também deveria ser aparente a partir dos ensinamentos anteriormente descritos, que a presente invenção também é dirigida aos artigos metálicos pelo menos parcialmente
10 revestidos com um revestimento compósito de múltiplos componentes compreendendo: (a) um revestimento rico em zinco; e (b) um revestimento eletrodepositável depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento primário rico em zinco, onde a espessura total do filme seco, uma
15 combinação do revestimento primário rico em zinco e do revestimento eletrodepositável, não é maior que 1,5 milésimos de polegada (38,1 microns), e os artigos são resistentes à corrosão quando testados de acordo com ASTM B117 após 500 horas de exposição.

20 Para ilustrar a invenção são dados a seguir, exemplos que não devem ser considerados como limitativos da presente invenção em seus detalhes. Todas as partes e porcentagens nos exemplos, bem como durante a descrição de todos os pedidos, são em peso a menos que de outro modo indicado.

25 EXEMPLOS

Exemplo 1

As cargas 2 e 3 da tabela 1 foram pré-misturadas juntas e então adicionadas com agitação durante um período de 5 minutos dentro da carga 1 em um frasco de fundo redondo
30 fixado com uma lâmina de agitação, um condensador, uma bandeja de destilação, e alimentação contínua de nitrogênio. Após 30 minutos a temperatura foi levantada até que ocorra a destilação. Após 24 gramas de destilado foi removida. A carga 4 foi adicionada. O material
35 resultante foi âmbar na cor e foi derramável a temperatura ambiente.

TABELA 1

Carga #	Material	Quantidade (gramas)
1	Tyzor®TnBT ¹	200
2	Água deionizada	7,1
3	MACOL® 98B ²	94,6
4	Mistura de solvente 24% de álcool benzílico 23% tolueno 24% de MIBK 24% de SOLVESSO® 100 ³ 5% n-butanol	24

¹ Tetra-n-butil titanato comercialmente disponível na E.I. Dupont de Nemours e Co.

² Óxido de Bifenol etileno-A diol, disponível comercialmente na BASF.

³ comercialmente disponível na Exxon Chemicals America.

Exemplo 2

A carga 1 da tabela 2 foi misturada com a carga 4 e metade da carga 5 até homogeneizar. A carga 3 foi então
 10 adicionada sob agitação. A mistura foi aquecida a 48,9°C (120° F) e armazenado durante 15 minutos. A carga 2 foi adicionada vagorosamente sob agitação até ser bem incorporada e livre de blocos. O remanescente da carga 5 foi adicionado e misturado durante uma hora.

15 TABELA 2

Carga #	Material	Quantidade (gramas)
1	Ligante do Exemplo 1	75,77
2	Poeira de zinco SF7 ⁴	204,75
3	M-P-A 4020 X ⁵	3,50
4	Etil celulose N-200 ⁶	2,72
5	Mistura de solvente 24% de álcool benzílico 23% tolueno 24% de MIBK 24% de SOLVESSO® 100 5% n-butanol	77,00

⁴ pó de zinco tendo um tamanho médio de partícula de 2,5 a 4,5 microns, comercialmente disponível na U.S. Zinc.

⁵ Aditivo de reologia comercialmente disponível na Elementis Specialities, Inc.

⁶ Comercialmente disponível na Hercules Co.

Exemplo 3

A carga 1 da tabela 3 foi misturada com a carga 2 e a mistura misturada sob agitação até a reação ter sido completada como evidenciado por uma mistura tornando-se clara. A carga 5 e metade da carga 6 foram adicionadas e misturadas até homogeneizar e a carga 5 ter sido completamente dissolvida. A carga 3 foi então adicionada sob agitação. A mistura foi aquecida a 48,9°C (120° F) e armazenada durante 15 minutos. A carga 4 foi adicionada vagarosamente sob agitação até ser bem incorporada e estar livre de blocos. O remanescente da carga 5 foi adicionado e misturado por uma hora.

TABELA 3

Carga #	Material	Quantidade (gramas)
1	Tyzor®TnBT ⁷	57,00
2	MACOL® 98B	3,00
3	M-P-A 4020 X	2,37
4	Poeira de zinco SF7	179,6
5	Etil celulose N-200	2,43
6	Mistura de solvente 24% de álcool benzílico 23% tolueno 24% de MIBK 24% de SOLVESSO® 100 5% n-butanol	84,00

⁷ Tetra-2-etilhexil titanato comercialmente disponível na E.I. Dupont de Nemours e Co..

Exemplo 4

A carga 1 da tabela 4 foi misturada com a carga 2 e a mistura misturada sob agitação até a reação ter sido completada como evidenciado por uma mistura tornando-se clara. A carga 3 foi adicionada e agitada por 15 minutos. A carga 4 e então a carga 5 foram adicionadas vagarosamente sob agitação até ser bem incorporada e estar livre de blocos. O remanescente da carga 6 foi adicionado e misturado por uma hora.

TABELA 4

Carga #	Material	Quantidade (gramas)
1	Tyzor® TOT	57,00
2	MACOL® 98B	3,00
3	BYK®-410 ⁸	1,86
4	Poeira de zinco SF7	170,60
5	STAPA® 4 ZnSn15 ⁹	10,00
6	Mistura de solvente 24% de álcool benzílico 23% tolueno 24% de MIBK 24% de SOLVESSO® 100 5% n-butanol	30,00

⁸ Aditivo de reologia comercialmente disponível na BYK-Chemie.

⁹ pasta de flocos de liga de zinco/estanho comercialmente disponível na Eckhart-Werke.

Exemplo Comparativo C1

A carga 1 da tabela 5 foi misturada com a carga 2 e a mistura misturada sob agitação até a reação ter sido completada como evidenciado por uma mistura tornando-se clara. A carga 5 e metade da carga 6 foram adicionadas e misturadas até homogeneizar e a carga 5 ter sido completamente dissolvida. A carga 3 foi então adicionada sob agitação. A mistura foi aquecida a 48,9°C (120° F) e armazenada durante 15 minutos. A carga 4 foi adicionada vagarosamente sob agitação até ser bem incorporada e estar livre de blocos. O remanescente da carga 5 foi adicionado e misturado por uma hora.

TABELA 5

Carga #	Material	Quantidade (gramas)
1	TYZOR® TOT	62,2
2	MACOL® 98B	3,27
3	M-P-A 4020 X	2,00
4	STAPA® 4ZnAl 7 ¹⁰	146,70
5	Etil celulose N-200	2,43
6	Mistura de solvente 24% de álcool benzílico 23% tolueno 24% de MIBK 24% de SOLVESSO® 100 5% n-butanol	69,00

¹⁰ Pasta de flocos de liga metálica de zinco e alumínio comercialmente disponível na Eckhart-Werke.

Exemplos 5-11

Nos exemplos 5-11 da tabela 6, o efeito da modificação orgânica ou da hibridização dos materiais titanatos é demonstrado. Para os exemplos 5 a 11, os materiais foram misturados por agitação mecânica a 25°C até que a reação seja completada como evidenciado por uma cor clara, do produto homogêneo. Para os exemplos 7 até 11, as misturas foram turbilhonadas e turvas primeiramente e tornaram-se claras após aproximadamente uma hora de reação. Todos foram fluidos a temperatura ambiente.

Exemplo	5 (g)	6 (g)	7 (g)	8 (g)	9 (g)	10 (g)	11 (g)
TYZOR® TOT	10,0	-	-	-	-	-	11,43
TYZOR® BTP ¹¹	-	10,0	12,0	13,3	11,7	10,0	-
MACOL® 98B	-	-	0,4	1,0	1,5	3,0	-
TERATHANE® 1000 ¹²							0,4
Mistura de solvente do Exemplo 1	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	3,0	1,0

¹¹ n-butil polititanato comercialmente disponível na E.I. DuPont de Nemours e Co.

¹² Politetrametileno éter glicol, comercialmente disponível na INVISTA.

Aplicação e Teste

As composições dos Exemplos 2, 3, 4 e C1 foram aplicadas para limpar parafusos explodidos, cobertos de areia por um método de enrolar por imersão em uma cesta com um raio de 4 cm em uma velocidade de 350 rpm durante 15 segundos. Os parafusos foram então assados em 200°C durante 20 minutos. Em adição, as composições foram aplicadas para limpar os painéis de aço enrolados a frio por um método para verificar o nível de água gasto, e assado a 200°C por 20 minutos. A espessura do filme resultante foi de aproximadamente 8 microns. Subseqüentemente, os parafusos revestidos foram revestidos no topo por eletrodeposição com Powercron 6100 XP (epóxi de bifenol A catiônico negro A com base nos eletro-revestimentos comercialmente disponíveis na PPG Industries, Inc.), para um filme

primário de revestimento superior com uma espessura total de aproximadamente 16 microns, como medido de acordo com ASTM B244 usando um medidor de espessura FISHERSCOPE® MMS, como descrito acima. Similarmente, cada painel de
5 aço revestido primariamente foi revestido no topo com um eletro-revestimento sobre metade de sua área de superfície. O eletro-revestimento foi curado por cozimento a 180°C durante 30 minutos.

Os parafusos foram montados em painéis plásticos e
10 colocados em uma cabine pulverizada com sal submetida à ASTM B117 padrão. Eles foram testados em grupos de dez parafusos em cada um dos exemplos. O ponto de falha foi definido como o número de horas de exposição requerido para gerar a aparência visível de qualquer ponto vermelho
15 de ferrugem em mais do que dois parafusos do grupo de dez.

O teste de adesão foi feito por sombreado como descrito acima. O sombreado foi testado apenas no revestimento primário bem como no revestimento primário mais o
20 revestimento eletrodepositado no topo nos painéis de aço planos, descritos acima.

Os produtos do exemplo 5 até o exemplo 11 foram aplicados em um painel de aço plano roliço, limpo a frio por métodos convencionais além do cozimento em 200°C durante
25 20 minutos. A espessura do filme seco resultante foi aproximadamente 4-5 microns. Os filmes resultantes foram avaliados para a integridade do filme, por inspeção visual de arranhões, fricção, com um trapo ensopado com acetona, e avaliação visual da extensão do filme fendido
30 quando examinado por um aumento de 500X em um Microscópio de Varredura de Elétrons (SEM).

Os resultados estão mostrados nas tabelas 7 e 8.

TABELA 7

Exemplos	1	5	6	7
Aparência	Liso, embotado	Pó, bruto/ áspero	Pó, bruto/ áspero	Pó leve, muito turvo
Arranhões por unhada	Sem arranhões	Muito fácil	Muito fácil	Fácil
Trapo ensopado com acetona	100 possuir polimento, sem efeito	Pulverizado facilmente	Pulverizado facilmente	5 polimentos através do metal
Aparência das Fendas em um aumento de 500X (SEM)	Sem arranhões, filme contínuo	Pó, sem filme contínuo	Pó, sem filme contínuo	Fendas de barro com grandes intervalos e lascas
Adesão por sombreado	Sem perda (100% de adesão)	Perda completa	Perda completa	Sem perdas (100% de adesão)

Exemplos	8	9	10	11
Aparência	Liso, levemente turvo	Liso, limpo	Liso, limpo	Liso, embota-do
Arranhões por unhada	fácil	Difícil	Sem arranhões	Difícil
Trapo ensopado com acetona	100 não possui polimen-to, sem efeito	100 não possui polimen-to, sem efeito	100 não possui polimen-to, sem efeito	100 não possui polimen-to, sem efeito
Aparência das Fendas em um aumento de 500X (SEM)	Mais contínuo, menos arranhões, com limitado intervalo, sem lacas (vs 7)	Menos arranhões, com limitados intervalos sem lascas (vs 8)	Muito poucos arranhões, limitados intervalos, geralmente contínuo, sem lascas (vs 9)	Muito similar ao 8
Adesão por sombreado	Sem perda (100% de adesão)	Sem perda (100% de adesão)	Sem perda (100% de adesão)	Sem perdas (100% de adesão)

Tabela 8

Exemplo	2	3	4	C1
Pulverização de sal (h)	500	500	700	50
Adesão sombreada (primária apenas)	Sem perda	Sem perda	Sem perda	Perda completa
Adesão sombreada primária mais eletro-revestimento	Sem perda	Sem perda	Sem perda	Perda completa

Exemplos 12-14

Nos exemplos 12-14 da tabela 9, o efeito da modificação ou hibridização dos materiais titanatos com um polímero a base de silicone é demonstrado. Para os exemplos 13 e 14, as misturas requeridas em aproximadamente 8 horas para reagir e tornarem-se claras. Todos foram fluidos em temperatura ambiente.

Tabela 9

Exemplo	12 (gramas)	13 (gramas)	14 (gramas)
TYZOR® TOT	10,0	10,0	10,0
Resina da Dow Corning® 840 ¹³	-	-	-
SILIKOFTAL® HTT ¹⁴	-	-	0,6
Mistura de solvente do Exemplo 1	1,0	1,0	1,0

¹³ Resina de silicone funcional silanol disponível na Dow Corning.

¹⁴ Resina de silicone de poliéster disponível na Degussa. Os produtos dos exemplos 12 através 14 foram aplicados em painéis de aço rolados planos, limpos a frio, por métodos quanto ao rebaixamento de nível de água convencional após o cozimento a 200°C durante 20 minutos. A espessura do filme seco resultante foi de aproximadamente 4-5 microns. Os filmes resultantes foram avaliados quanto à integridade do filme por inspeção visual, arranhões,

fricção com um trapo embebido com acetona, e avaliação visual da extensão do filme fendido quando examinado por microscopia de varredura de elétron (SEM) com um aumento de 500 X. Os resultados estão representados na Tabela 10.

5

Tabela 10

Exemplos	12	13	14
Aparência	Marrom, pó, áspero	Claro, liso	Claro, liso
Arranhões por unhada	Muito fácil	difícil	Difícil
Trapo ensopado com acetona	Através de 30 polimentos	100 polimentos, sem efeito	10 polimentos, sem efeito
Aparência das Fendas em um aumento de 500X (SEM)	Arranhões severos no lodo severo, grandes intervalos e algumas lascas	Menos arranhões no lodo e pequenos intervalos versus 12	Mais contínuo, menos arranhões versus 13
Adesão por sombreado	Sem perda (100% de adesão)	Sem perdas (100% de adesão)	Sem perdas (100% de adesão)

Exemplos 15-17

Os exemplos 15 e 17 foram preparados a partir dos ingredientes representados na Tabela 11.

Tabela 11

Exemplo		Exemplo 15	Exemplo 17
Carga #	Material	Quantidade (gramas)	Quantidades (gramas)
1	Tyzor®TOT	2916	433
2	MACOL®98b	154	23
3	BYK-410	48	6
4	Poeira de zinco SF7	9187	--
5	Zinco 8 ¹⁵	--	1241
6a	Etil celulose N-200	124	--
7	Álcool benzílico	--	55
8	n-butanol	--	110,8
9	Mistura de solventes 24% de álcool benzílico 23% de tolueno 24% MIBK 24% SOLVESSO® 100 5% n-butanol	1184	36

¹⁵ Pasta de flocos de zinco em espírito mineral disponível na Eckart-America.

O exemplo 15 foi preparado de uma maneira similar ao Exemplo 3. A carga 1 da tabela 11 foi misturada com a
5 carga 2 e a mistura combinada sob agitação até a reação ser completada como evidenciada pela mistura tornando-se clara. A carga 6a e metade da carga 6 foram adicionadas e misturadas até homogeneizar e a carga 6a foi completamente dissolvida. A carga 3 foi então adicionada
10 sob agitação. A mistura foi então aquecida a 48,9°C (120°F) e deixado por 15 minutos. A carga 4 foi adicionada vagarosamente sob agitação até ser bem incorporada e livre de blocos. O remanescente da carga 6 foi adicionado e misturado por uma hora.

15 O exemplo 17 foi preparado de uma maneira similar para o Exemplo C1. A carga 1 da tabela 11 foi misturada com a carga 2 e a mistura misturada sob agitação até a reação ter sido completada como evidenciado pela mistura tornando-se clara. A carga 3 foi então adicionada sob
20 agitação seguido pela carga 6, então 5, então 7, então 8. A agitação foi continuada durante 30 minutos.

O exemplo 16 foi preparado pelo processamento de 1700 gramas da composição preparada no Exemplo 15 em um meio de moagem (Chicago Boiler L-3-J) o qual foi carregado com
25 2400 gramas de 1,7-2,4 milímetros de meio de cerâmica de zircônio. Este foi moído a 32,2°C (90°F) em 2400 rpm durante três horas. O material retornou de uma cor cinza escura para uma cor muito prateada, indicando a formação de partículas de zinco não-esféricas.

30 Aplicação e teste dos Exemplos 15-17

As composições dos Exemplos 15, 16, e 17 foram aplicadas a um painel de aço roliço plano, limpo, de zinco-fosfatado por método convencional e então cozido a 200°C por 20 minutos. A espessura do filme seco resultante foi
35 de aproximadamente 6-8 microns. Subseqüentemente, os painéis revestidos foram revestidos no topo por eletrodeposição com um epóxi Powercron XP (bifenol A

catiônico preto), baseado em eletro-revestimento, comercialmente disponível na PPG Industries, Inc., de acordo com as instruções do fabricante por um revestimento primário total mais a espessura do filme de revestimento do topo de aproximadamente 15-17 microns, como medido de acordo com ASTM B244 usando um medidor de espessura FISHERSCOPE® MMS, como descrito acima. Similarmente, cada painel de aço revestido primariamente foi revestido no topo com eletrodeposição sobre metade de sua superfície de área. A eletrodeposição foi curada por cozimento a 180°C durante 30 minutos.

Os painéis resultantes foram colocados em uma cabine para pulverização de sal de acordo com um padrão ASTM B117. O teste de adesão foi feito por sombreamento como descrito acima. O sombreamento foi testado para o revestimento primário apenas bem como para o revestimento primário mais o revestimento de eletrodeposição. Os resultados estão representados na tabela 12.

As imagens SEM das figuras 1 a 3 demonstram que o processo de moagem utilizado nos Exemplos 16 produziu partículas não-esféricas com formas significativamente diferentes daqueles flocos comercialmente disponíveis do Exemplo 17. Também foi claro que o revestimento produzido a partir da composição do Exemplo 16 teve uma superfície mais porosa do que o revestimento produzido a partir da composição dos Exemplos 17.

Tabela 12

Exemplo	15	16	17
Pulverização de sal (horas)	500 pontos vermelhos de ferrugem, sem bolhas	1000 sem pontos vermelhos de ferrugem, sem bolhas	336 bolhas severas, 800 pontos vermelhos de ferrugem
Adesão sombreada (revestimento primário apenas)	Sem perdas	Sem perdas	Perda completa
Adesão sombreada (revestimento primário mais eletrodeposição)	Sem perdas	Sem perdas	Perda completa

Deve ser apreciado pelos técnicos no assunto que mudanças seriam feitas nas configurações descritas acima sem fugir do amplo conceito inventivo das mesmas. Deve ser entendido, portanto, que esta invenção não está limitado
5 às configurações particulares descritos, mas eles pretendem cobrir as modificações que estão dentro do espírito e do escopo de proteção da invenção, como definido nas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo metálico, pelo menos parcialmente revestido com um revestimento compósito de componentes múltiplos, caracterizado pelo fato de compreender: (a) um
5 revestimento primário rico em zinco; e (b) um revestimento eletrodepositado depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento primário rico em zinco, onde o artigo é resistente à corrosão após 500 horas de exposição quando a espessura total do filme seco
10 combinado de revestimento primário rico em zinco e revestimento eletrodepositado for de 1,5 milésimos de polegada ou menos.
2. Artigo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o revestimento primário rico em zinco ser
15 depositado a partir de uma composição compreendendo pó de zinco.
3. Artigo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o pó de zinco estar presente em uma quantidade de pelo menos 25 por cento em peso, com base
20 no peso total das partículas de zinco.
4. Artigo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o revestimento primário rico em zinco ser depositado a partir de uma composição compreendendo partículas de liga metálica de zinco/estanho.
- 25 5. Artigo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o revestimento primário rico em zinco ser depositado a partir de uma composição compreendendo um ligante formado a partir de titanato e/ou um hidrolisado parcial do mesmo.
- 30 6. Artigo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o ligante compreender um copolímero inorgânico-orgânico híbrido formado a partir de: (1) um titanato e/ou um hidrolisado parcial do mesmo; e (2) um polímero poli-funcional tendo grupos funcionais reativos
35 com grupos alcóxi do titanato e/ou o hidrolisado parcial do mesmo.
7. Artigo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado

pelo fato de o polímero poli-funcional compreender um poliol.

8. Artigo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de o polímero poli-funcional ser um polímero
5 acrílico, um polímero poliéster, um polímero poliuretano, um polímero poliéter, um polímero a base de silicone, ou misturas dos mesmos.

9. Artigo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o poliol ser formado a partir de reagentes
10 compreendendo (i) um poliol compreendendo um grupo aromático e (ii) um óxido de alquilenos.

10. Artigo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o titanato compreender um titanato quelato.

15 11. Artigo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o ligante estar presente na composição em uma quantidade de 2 a 10 por cento em peso, com base no peso total dos sólidos na composição.

12. Artigo, de acordo com a reivindicação 1,
20 caracterizado pelo fato de o artigo ter uma parte pequena.

13. Artigo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a espessura total do filme seco combinado de revestimento primário rico em zinco e
25 de revestimento eletrodepositado ser de 1 milésimo de polegadas ou menos.

14. Artigo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o revestimento eletrodepositado ser depositado diretamente sobre pelo
30 menos uma porção do primário rico em zinco.

15. Artigo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o artigo ser resistente à corrosão após 1000 horas de exposição quando a espessura total do filme seco combinado de revestimento primário
35 rico em zinco e revestimento eletrodepositado for de 1,5 milésimos de polegadas ou menos.

16. Composição de revestimento livre de cromo,

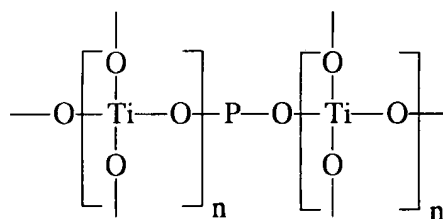
caracterizada pelo fato de compreender (a) partículas metálicas; e (b) um ligante formador de filme compreendendo um copolímero orgânico-inorgânico formado a partir de: (i) um titanato e/ou um hidrolisado parcial do mesmo; e (ii) um polímero poli-funcional tendo grupos funcionais reativos com grupos alcóxi do titanato e/ou hidrolisado parcial do mesmo.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de a composição compreender pó de zinco.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de o pó de zinco estar presente na composição em uma quantidade de pelo menos 50 por cento em peso, com base no peso total da composição.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de o polímero poli-funcional ser poliol.

20. Composição de revestimento, caracterizada pelo fato de compreender (a) partículas metálicas; e (b) um ligante formador de filme compreendendo uma estrutura representada pela fórmula geral:



onde, P é o resíduo de um polímero poli-funcional, e cada n é um número inteiro tendo um valor de 1 ou mais e pode ser o mesmo ou diferente.

21. Substrato metálico, sendo pelo menos parcialmente revestido com um revestimento poroso, caracterizado pelo fato de compreender partículas metálicas não-esféricas, onde as partículas de metal compreendem um metal tendo uma tendência de ionização maior do que àquela do substrato metálico.

22. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de as partículas metálicas

compreenderem partículas de zinco, partículas de alumínio, partículas metálicas de zinco-alumínio, ou misturas das mesmas.

23. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 22,
5 caracterizado pelo fato de as partículas metálicas compreenderem partículas de zinco.

24. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de o revestimento poroso compreender ainda um ligante.

10 25. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de o ligante compreender um copolímero orgânico-inorgânico híbrido.

26. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de o copolímero orgânico-inorgânico híbrido ser formado a partir de um titanato
15 e/ou um hidrolisado parcial do mesmo.

27. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de o copolímero orgânico-inorgânico híbrido ser formado a partir da reação de um
20 titanato e/ou um hidrolisado parcial do mesmo e um polímero poli-funcional compreendendo grupos funcionais reativos com grupos alcóxi do titanato e/ou hidrolisado parcial do mesmo.

28. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 27,
25 caracterizado pelo fato de o polímero poli-funcional compreender um poliol.

29. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de o poliol formado a partir dos reagentes compreender (a) um poliol compreendendo um
30 grupo aromático; e (b) um óxido de alquilenos.

30. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de o revestimento poroso ser livre de cromo.

31. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 21,
35 caracterizado pelo fato de o substrato ter uma parte pequena.

32. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 21,

caracterizado pelo fato de o revestimento poroso ter uma espessura de não mais que 0,5 milésimos de polegada.

33. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de compreender ainda um
5 revestimento depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento poroso.

34. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de o revestimento depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento poroso ter um
10 revestimento eletrodepositado.

35. Substrato metálico, de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de o substrato ser resistente à corrosão após 500 horas de exposição, quando a espessura total do filme seco combinado de revestimento poroso e do
15 revestimento eletrodepositado for não superior a 1,5 milésimos de polegadas (38,1 microns).

36. Método para preparar uma composição de revestimento contendo partículas metálicas não-esféricas, caracterizado pelo fato de compreender: (a) preparar uma
20 composição compreendendo (i) geralmente, partículas metálicas esféricas; (ii) um ligante; e (iii) um diluente; e (b) converter pelo menos algumas das partículas, geralmente metálicas esféricas em partículas metálicas não-esféricas em presença de ligante e de
25 diluente.

37. Método, de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de a conversão compreender moagem.

38. Substrato metálico, sendo pelo menos parcialmente
30 revestido com um revestimento composto de múltiplos-componentes, caracterizado pelo fato de compreender: (a) um revestimento poroso compreendendo partículas metálicas, sendo que as partículas metálicas compreendem um metal tendo uma tendência à ionização maior do que
35 àquela do substrato metálico; e (b) um segundo revestimento depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento poroso, de modo que o substrato seja

resistente à corrosão após 500 horas de exposição, quando a espessura total do filme seco combinado de revestimento poroso e do segundo revestimento não for maior do que 1,5 milésimos de polegada.

1/3

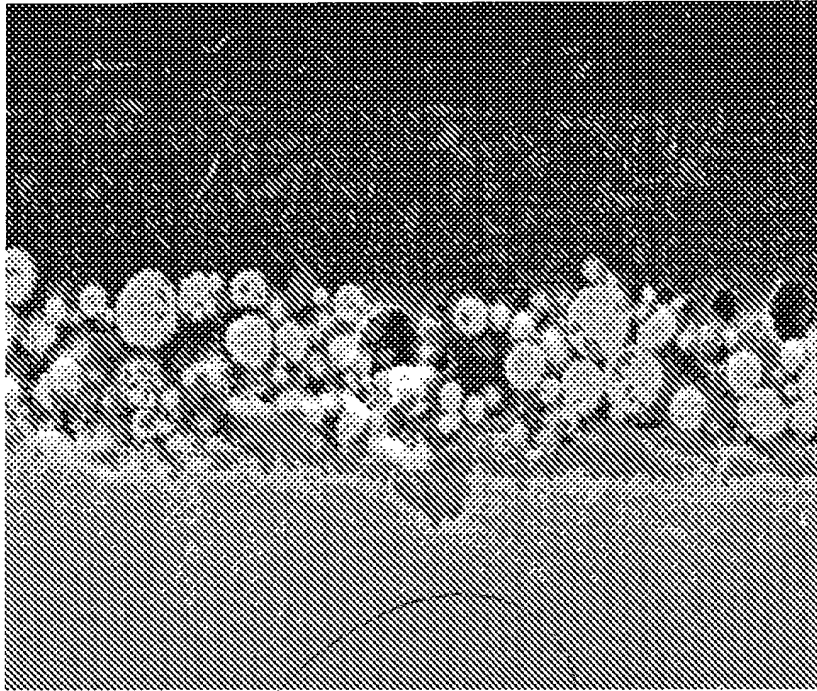


FIG.1a

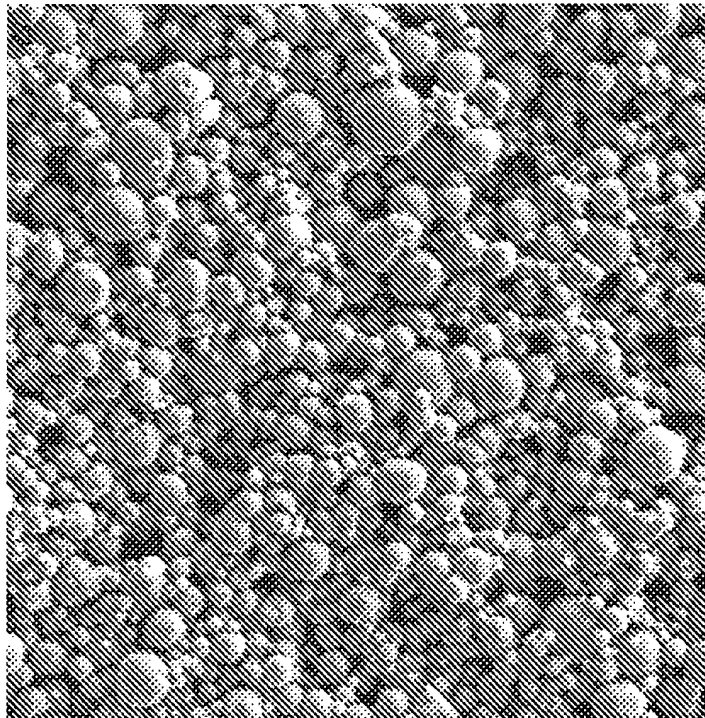


FIG.1b

2/3

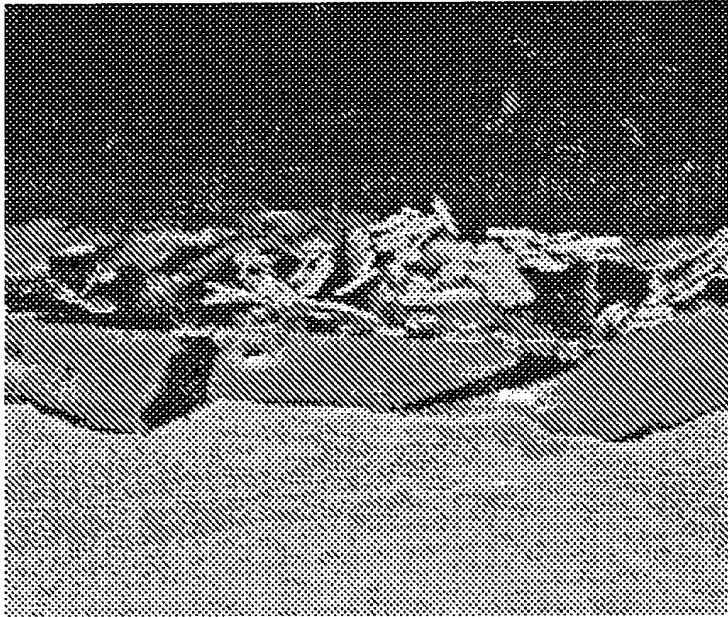


FIG.2a

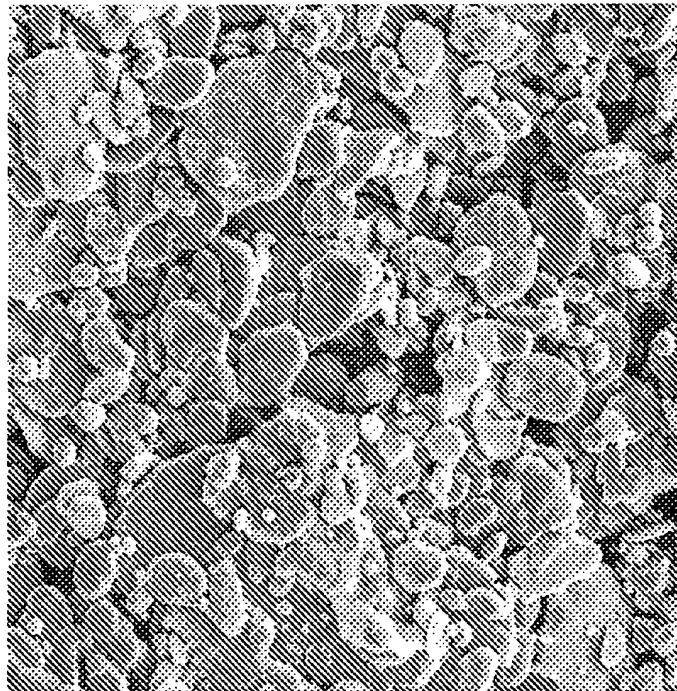


FIG.2b

3/3



FIG.3a

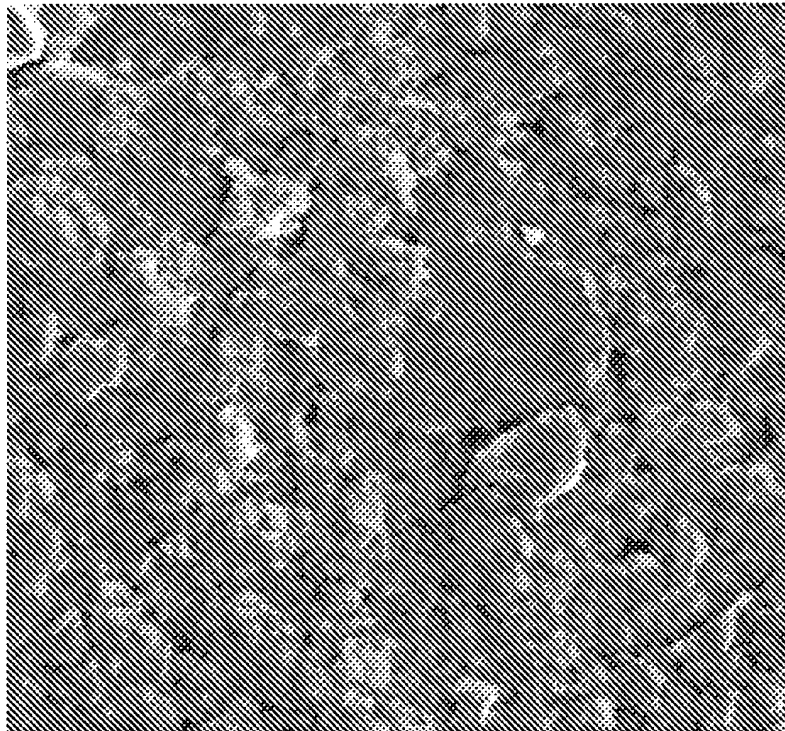


FIG.3b

RESUMO

"ARTIGO METÁLICO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO LIVRE DE CROMO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, SUBSTRATO METÁLICO E MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO
5 CONTENDO PARTÍCULAS METÁLICAS NÃO-ESFÉRICAS".

São descritas na presente solução, composições de revestimento tal como, composições primárias, adequadas para prover proteção contra corrosão e um substrato metálico, bem como artigos revestidos relacionados e
10 métodos.