



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

(11) BR 112014019467-0 B1



(22) Data do Depósito: 07/02/2013

(45) Data de Concessão: 08/09/2021

(54) Título: PROCESSO PARA REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS DE SUBSTRATOS E OBJETOS REVESTIDOS SEGUNDO ESSE PROCESSO

(51) Int.Cl.: B05D 7/14; B05D 7/16; B05D 1/18.

(30) Prioridade Unionista: 07/02/2012 DE 10 2012 201 804.2; 26/11/2012 DE 10 2012 221 521.2.

(73) Titular(es): CHEMETALL GMBH.

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

(86) Pedido PCT: PCT EP2013052363 de 07/02/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/117611 de 15/08/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 06/08/2014

(57) Resumo: PROCESSO PARA REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS DE SUBSTRATOS E OBJETOS REVESTIDOS SEGUNDO ESSE PROCESSO. A presente invenção refere-se a um processo para revestimento de superfícies, a um revestimento correspondente assim como ao emprego de objetos revestidos segundo esse processo. De acordo com a invenção a tarefa é solucionada por um processo para revestimento de superfícies metálicas de substratos que compreendem as etapas ou que consistem nas etapas: I. preparação de um substrato com uma superfície metálica, limpa, II. contatação e revestimento de superfícies metálicas com uma composição aquosa na forma de dispersão e/ou suspensão, IX. se apropriado enxague do revestimento orgânico e X. secagem e/ou queima do revestimento orgânico ou XI. se apropriado secagem do revestimento orgânico e revestimento com uma composição de revestimento similar ou diferente, antes de uma secagem e/ou queima, formando um revestimento à base de um gel ionogênico, que liga cátions desprendidos da superfície metálica e esses cátions provém de uma etapa de tratamento prévio e/ou são provenientes da contactação na etapa II.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS DE SUBSTRATOS E OBJETOS REVESTIDOS SEGUNDO ESSE PROCESSO**".

DESCRIÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a um processo para revestimento de superfícies, a um revestimento correspondente, assim como ao emprego dos objetos revestidos segundo esse processo. Existem diversos processos para produzir revestimentos homogêneos, particularmente sobre superfícies metálicas, através do processo de imersão. Utiliza-se aqui, para a produção de revestimentos contra corrosão, principalmente consistindo de uma matriz orgânica e/ou componentes de adição inorgânicos, de preferência as seguintes técnicas.

[002] O processo clássico refere-se à utilização das propriedades reológicas das formulações empregadas, a fim de obter um revestimento completo de uma peça de trabalho montada. Apesar de, através de rotação contínua da peça em questão, após o processo de imersão, poder ser reduzida uma acumulação de material de revestimento em locais críticos, com esse método não é possível se obter um revestimento completamente homogêneo. Adicionalmente podem surgir defeitos em locais com alto teor de revestimento, durante a etapa de secagem e/ou a etapa de reticulação, como formação de bolhas e imperfeições (Kocher), que prejudicam a qualidade do revestimento total.

[003] Os processos eletroforéticos evitam esse problema, por ser empregada uma corrente elétrica, para conseguir, na imersão, depositar um revestimento homogêneo. Com esse processo consegue-se produzir revestimentos homogêneos em peças metálicas. Os revestimentos depositados mostram uma aderência particularmente boa no estado úmido para o substrato metálico o que permite tratar a peça em uma etapa de lavagem subsequente sem o desprendimento do reves-

timento. Isto significa que os locais de difícil acesso anteriormente mencionados nas peças são liberados de solução de pintura em excesso restante e, com isso não há a ocorrência de defeitos durante a etapa de secagem. Essa técnica apresenta a desvantagem de que, além da quantidade necessária de energia elétrica e além dos tanques de imersão apropriados, que acarretam um aumento dos custos, também ocorrem as chamadas fugas das bordas, já que os campos elétricos são construídos de modo não homogêneo nos cantos macroscópicos e os cantos são irregulares e eventualmente também não são totalmente revestidos. Na construção das peças, além disso, devem ser evitados espaços vazios, já que nesses locais ocorre um efeito comparável com o fenômeno da Gaiola de Faraday. Devido à redução dos campos de força elétricos necessários para precipitação, nessas regiões da peça não pode ser aplicado nenhum revestimento ou apenas um revestimento altamente reduzido pelo processo (problema de aderência), o que leva a uma deterioração da qualidade do revestimento. Além disso, essa técnica de pintura por eletrodeposição (ETL), como por exemplo, uma eletrodeposição catódica (KTL), apresenta as seguintes desvantagens: um tal banho de imersão, se torna muito dispendioso, juntamente com todos os dispositivos elétricos e mecânicos para o controle da temperatura, fornecimento de energia e isolamento elétrico, instalação de laminação e dispositivo de descarte para eliminação do ácido anólito, que surge no revestimento eletrolítico, e construída com uma ultrafiltração para reciclagem da tinta, assim como dispositivos de controle. O gerenciamento do processo também exige um dispêndio técnico muito alto devido às grandes intensidades de correntes elétricas e aos valores de energia, assim como a homogeneização dos parâmetros elétricos ao longo do volume do banho e o ajuste preciso de todos os parâmetros do processo, assim como a manutenção e limpeza da instalação.

[004] Os processos autoforéticos conhecidos referem-se a um conceito sem corrente consistindo de uma decapagem das superfícies do substrato empregadas, na qual íons metálicos podem se desprender da superfície e coagulam devido à concentração de íons metálicos na interface de uma emulsão formada. Apesar deste processo não apresentar as limitações supracitadas do processo eletrolítico com respeito ao efeito gaiola de Faraday, os revestimentos originados pelo processo precisam ser fixados em seguida à primeira etapa de ativação, em um processo de imersão de múltiplas etapas dispendioso. Além disso, a decapagem leva a uma contaminação inevitável das zonas ativas por íons metálicos, que precisam ser removidos das zonas. Ainda mais, o processo consiste de um processo químico de precipitação, que é autocontrolável e, mesmo caso necessário, pode não conseguir ser interrompido, por exemplo, pelo desligamento da corrente elétrica no processo eletrolítico. Desta forma, com um tempo de residência mais longo no substrato metálico, é inevitável a formação de uma camada de maior espessura nas zonas ativas.

[005] Deseja-se há muito tempo produzir revestimentos homogêneos de forma eficaz e com baixo custo, em um processo de imersão para produzir revestimentos com espessuras maiores, de uma maneira a mais fechada possível e essencialmente plana. A tarefa consiste, portanto, em propor um processo com o qual, através de um sistema líquido e caso necessário também resistente a enxágue, possa ser precipitada de modo simples uma formulação de tinta para formar um revestimento, homogêneo, em superfícies metálicas. Além disso, a tarefa consistiu em sugerir um processo o mais simples possível para esse fim.

[006] A tarefa é solucionada com um processo para revestimento de superfícies metálicas de substratos compreendendo as etapas ou consistindo das etapas de:

I. Preparação de um substrato com uma superfície metálica, limpa,

II. Contatação e revestimento de superfícies metálicas com uma composição aquosa na forma de dispersão e/ou de suspensão,

III. se apropriado enxágue do revestimento orgânico e

IV. secagem e/ou queima do revestimento orgânico ou

V. se apropriado secagem do revestimento orgânico e revestimentos com uma mesma composição ou outra composição de revestimento antes de uma secagem e/ou queima,

[007] sendo que na etapa II o revestimento ocorre com uma composição aquosa na forma de dispersão e/ou suspensão, sendo que a uma dispersão de polímeros formadores de filme, e/ou a uma suspensão de partículas inorgânicas formadoras de filme, com um teor de sólidos pelo menos 2 até 40% em peso, e um tamanho médio de partículas de 10 até 1000 nm, é adicionado pelo menos um polieletrólito aniônico em uma quantidade de 0,01 até 5,0% em peso relativo à massa total da mistura resultante, sendo que a composição aquosa apresenta um valor de pH na faixa de 4 até 11 e forma um revestimento à base de um gel ionogênico, que se liga aos cátions que se desprendem da superfície metálica, sendo que esses cátions se originam de uma etapa de pré-tratamento e/ou da contatação na etapa II.

[008] O revestimento de acordo com a invenção apresenta uma estrutura de camada única, podendo ter ou podendo apresentar um revestimento mais ou menos homogêneo ou um revestimento no qual as partículas podem se acumular mais fortemente perto da superfície metálica.

[009] Compreende-se por substratos com superfícies metálicas a serem revestidos de acordo com a invenção: metais, superfícies metálicas revestidas ou superfícies metálicas pré-tratadas com primers, a partir das quais cátions metálicos ainda podem ser desprendidos. O

termo "superfície(s) a ser(em) revestida(s)", no sentido das superfícies desse pedido de patente, compreende especialmente superfícies de objetos metálicos e/ou partículas metálicas, as quais, se apropriado, podem ser por exemplo pré-revestidas com um revestimento metálico como, por exemplo, à base de zinco ou de ligas de zinco, e/ou pelo menos um revestimento de uma composição de pré-tratamento ou composição de tratamento como, por exemplo, à base de cromato, Cr^{3+} , composto de Ti, composto de Zr, composto de silano/silanol/siloxano/polissiloxano e/ou polímero orgânico.

[0010] Dentre os materiais metálicos são possíveis basicamente todos os tipos de materiais metálicos, em particular aqueles de alumínio, ferro, cobre, titânio, zinco, estanho e/ou ligas com um teor de alumínio, ferro, aço, cobre, magnésio, níquel, titânio, zinco e/ou estanho, sendo que seu emprego também pode ser junto e/ou em sequência. As superfícies dos materiais, se apropriado, também podem ser e/ou estar pré-revestidas por exemplo, por zinco, ou uma liga de alumínio e/ou contendo zinco.

[0011] Como objetos a serem revestidos podem ser empregados basicamente todos os tipos de objetos, que consistem de um material metálico ou são dotados de pelo menos um revestimento metálico. Objetos particularmente preferidos são em especial bandas (bobinas), chapas, peças tais como por exemplo, peças pequenas, componentes conjuntos, componentes com forma complexa, perfis, varas e/ou fios.

[0012] O termo "revestimentos sem corrente" no sentido desse pedido de patente significa que, no revestimento com composição contendo a solução e/ou dispersão (= suspensão e/ou emulsão), ao contrário do processo eletrolítico conhecido, para preparação das demãos de revestimento, de fora é introduzida uma tensão elétrica menor do que 100 V.

[0013] De preferência a invenção refere-se a um processo, no qual

o polieletrólito aniônico contem ou consiste de a) pelo menos um polisacarídeo à base de glicogênio, amiloses, amilopectinas, caloses, agar, alginas, alginatos, pectina, carragenina, celulose, quitinas, quitosanas, curdlanas, dextrans, fructanas, colagenos, goma gelana, goma arábica, amidos, xantano, tragacanto, caraia, farinhas de grãos de Tarak e glucomananos; b) pelo menos um polieletrólito aniônico de origem natural à base de poliaminoácidos, colágenos, polipeptídeos, ligninas e/ou c) pelo menos um polieletrólito sintético aniônico à base de poliaminoácidos, ácidos poliacrílicos, copolímeros de ácidos poliacrílicos, copolímeros de acrilamida, ligninas, ácido polivinilsulfônico, ácidos policarboxílicos, ácidos polifosfóricos ou poliestirenos.

[0014] De preferência o processo de acordo com a invenção é um, no qual a composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado da mesma contem pelo menos um tipo de cátions, selecionado daqueles à base de sais que agem cationicamente selecionados do grupo que consiste de sais de melamina, sais nitrosos, sais de oxônio, sais de amônio, sais com cátions de nitrogênio quaternários, sais de derivados de amônio e sais metálicos de Al, B, Ba, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn e/ou Zr.

[0015] O termo "copolímeros" no sentido desse pedido de patente descreve polímeros, que são compostos por duas ou mais unidades monoméricas diferentes. Aqui os copolímeros podem ser divididos em cinco classes, o que é demonstrado por meio de um copolímero binário, que é composto por dois diferentes comonômeros A e B:

1. Copolímeros estatísticos, nos quais a distribuição de ambos os monômeros na cadeia é aleatória (AABABBBABAABBBABBA-BAB....);

2. Copolímeros gradientes, em princípio similares aos copolímeros estatísticos, entretanto com um teor modificado de um monômero no âmbito da cadeia (AAAAAABAABBAABBBBAABBBBBB);

3. Copolímeros alternantes ou alternados com uma disposição regular ao longo da cadeia (ABABABABABABABABAB...);

4. Copolímeros em bloco, que consiste de sequências ou blocos mais longos de cada monômero (AAAAAAA-ABBBBBBBBBBBB...), onde dependendo do número dos blocos fala-se também de copolímeros em diblocos, em triblocos, ou em multiblocos;

5. Copolímeros de enxerto, nos quais blocos de um monômero são enxertados no esqueleto (cadeia principal) de um outro monômero.

[0016] O termo „derivados" no sentido desse pedido de patente designa um material de estrutura semelhante derivado de uma substância básica correspondente. Derivados são materiais cujas moléculas, no lugar de um átomo de H ou um grupo funcional, possuem um outro átomo ou um outro grupo de átomos, ou dos quais um ou mais átomos/grupos de átomos foram removidos.

[0017] O termo "polímero(s)" no sentido desse pedido de patente representa monômero(s), oligômero(s), polímero(s), copolímero(s), copolímero(s) em bloco, copolímero(s) de enxerto, suas misturas e seus compostos com base orgânica e/ou essencialmente orgânica. Normalmente o(s) "polímero(s)" no sentido desse pedido de patente está/estão presente(s) em grande parte ou totalmente como polímero(s) e/ou copolímero(s).

[0018] Particularmente preferido, o processo de acordo com a invenção é um no qual a composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado a partir dela, apresenta um teor de partículas orgânicas à base de poliacrilatos, poliuretanos, poliepóxidos e/ou híbridos.

[0019] As denominadas resinas híbridas de poliacrilato-poliuretano podem ser diferenciadas, por tipo, em sistemas híbridos, que são preparados por misturação pura das diversas dispersões preparadas (mis-

turas ou formulações), e aqueles que apresentam uma ligação química entre os diversos tipos de polímeros e aqueles, nos quais as diferentes classes poliméricas formam um reticulado interpenetrante (IPN).

[0020] Normalmente tais dispersões híbridas de poliuretano-poliacrilato são preparadas por polimerização de emulsão de um polímero de vinila ("poliacrilato") em uma dispersão aquosa de poliuretano. Também é possível preparar a dispersão híbrida de poliuretano-poliacrilato como dispersão secundária.

[0021] Dispersões híbridas de poliacrilato-poliepóxido aquosas são normalmente preparadas por reações de adição de um epóxido bifuncional com elementos de constituição de monômero amina e reação subsequente com um poliacrilato com funções carboxila suficientes. A dispersibilidade em água pode ser obtida nas dispersões secundárias de poliuretano por exemplo, por grupos carboxilato, que foram convertidos com aminas para formar grupos aniônicos, e em seguida dispersão em água.

[0022] Dispersões híbridas para formação de uma camada sobre o substrato podem conter, além dos constituintes de poliuretano e de poliepóxido, de preferência também polímeros orgânicos e/ou copolímeros à base de álcoois polivinílicos, acetatos de polivinila, acrilatos de polibutílica e/ou outros ésteres de ácido acrílico. Ésteres de ácido acrílico são ésteres, que derivam do ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) e com isso portam o grupo funcional ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$). Em grandes quantidades são produzidos entre outros metiléster de ácido acrílico, etiléster de ácido acrílico, butiléster de ácido acrílico e acrilato de etilhexila. A utilização principal de ésteres de ácido acrílico se dá em homopolímeros e copolímeros, que contêm por exemplo ácido acrílico, acrilamidas, metacrilatos, acrilonitrila, ácidos fumáricos, ácido itacônico, maleatos, acetato de vinila, cloreto de vinila, estireno, butadieno, e poliésteres inaturados, poliepoxiésteres, poliacrilamidas, ácidos polia-

crílicos, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliestirenobutadienos, ésteres de ácido poli(met)acrílicos, copolímeros de acetato de polivinila com ésteres de ácido acrílico e/ou copolímeros com maleinato de dibutila e/ou com vinil ésteres de pelo menos um ácido de Koch, polietilenos, cloretos de polivinila, poliacrilonitrilas, poliepóxidos, poliuretanos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliésteres, poliamidas, politetrafluoretilenos, poliisobutadienos, poli-isoprenos, silicones, borrachas de silicone e/ou seus derivados. Esses são especialmente pelo menos 50% em peso dos sólidos e substâncias ativas na composição aquosa.

[0023] O termo "pré-tratamento" significa um tratamento (= contação das superfícies a serem revestidas com uma composição usualmente líquida), sobre o qual em seguida, se apropriado após um revestimento subsequente, é aplicado um outro revestimento para proteção da sucessão de camadas e do objeto, tal como, por exemplo, pelo menos uma tinta.

[0024] Em um pré-tratamento anterior, antes da ativação de uma superfície com um agente de ativação, que deve auxiliar a carregar eletrostaticamente a superfície, as superfícies a serem tratadas podem, caso exigido, primeiramente ser alcalinamente limpas e se apropriado ser contactadas com uma composição para o pré-tratamento, em particular para por fim, formar uma camada de conversão. Então este tipo de superfícies tratadas e/ou revestidas dessa forma, se apropriado revestidas com um primer e/ou com uma camada de proteção, se apropriado maleável, podem ser especialmente pintadas e/ou se apropriado oleadas com um primer de proteção contra corrosão. A lubrificação serve especialmente para a proteção temporária das superfícies metálicas tratadas e/ou revestidas, em particular das superfícies metálicas.

[0025] Como pré-tratamento é possível basicamente todo tipo de

pré-tratamento. Por exemplo, pode ser empregado basicamente todo tipo de pré-tratamento. Podem ser empregados por exemplo, composições de pré-tratamento aquosas à base de fosfato, fosfonato, silano/silano/silanol/siloxano/polissiloxano, composto de lantanídeo, composto de titânio, composto de háfnio, composto de zircônio, ácidos, sais metálicos e/ou polímero orgânico.

[0026] Nos demais tratamentos desses substratos revestidos, caso necessário, independentemente deles, se antes óleo foi aplicado ou não, pode ocorrer uma limpeza particularmente alcalina.

[0027] Um revestimento com um primer de proteção contra corrosão tal como, por exemplo, um primer para solda, pode adicionalmente possibilitar uma proteção contra corrosão, em particular em espaços ocultos e nas partes de acesso ruim de um substrato, deformabilidade e/ou capacidade de reunião p.ex. quando dobrado, aderido e/ou soldado. Na prática industrial, um primer de proteção contra corrosão pode então ser empregado, quando o substrato assim revestido, como por exemplo, uma chapa, após o revestimento com o primer de corrosão, é dobrada e moldada e/ou soldada a um outro componente e, outros revestimentos só são aplicados então depois. Quando nesta etapa do processo adicionalmente é introduzido um primer de proteção contra corrosão sob a camada de ativação e sob o revestimento da partícula, normalmente é produzida uma proteção contra corrosão visivelmente aperfeiçoada.

[0028] O termo "essencialmente à prova de lavagem" no sentido desse pedido de invenção significa que, sob as condições das respectivas plantas e sequências de processo. o revestimento mencionado por último todavia não foi totalmente removido por uma etapa de enxágue (= lavagem), de modo que pode ser preparado um revestimento, de preferência um revestimento fechado.

[0029] No processo de acordo com a invenção podem ser empre-

gados como partículas os mais diferentes tipos de partículas, tamanhos de partículas e formas de partículas.

[0030] Como partículas na composição aquosa para formação da camada podem ser empregados de preferência óxidos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos, fosfossilicatos, silicatos, sulfatos, polímeros orgânicos, inclusive copolímeros e seus derivados, ceras e/ou partículas compostas, especialmente aquelas à base de pigmentos de proteção contra corrosão, polímeros orgânicos, ceras e/ou partículas compostas e/ou suas misturas. Elas apresentam de preferência tamanhos de partícula na faixa de 5 nm até 15 μm , de 8 nm até 5 μm , de 12 nm até 3 μm ou de 15 nm até 1,5 μm , em particular de 20 nm até 1 μm , de 30 nm até 700 nm, de 40 nm até 600 nm ou de 50 nm até 500 nm. Elas são, de preferência, partículas insolúveis em água.

[0031] Partículas compostas apresentam em uma partícula uma mistura de pelo menos duas substâncias diferentes. Partículas compostas podem apresentar frequentemente substâncias diversas com propriedades muito diferentes. Elas podem conter, por exemplo, parcialmente ou totalmente, a composição para uma tinta, se apropriado mesmo com um teor de substâncias formadas não particuladas, tais como, por exemplo, agentes tensoativos, desespumantes, dispersantes, coadjuvantes de tinta, outros tipos de aditivos, corante, inibidor de corrosão, pigmento fraco de proteção contra corrosão solúvel em água e/ou outras substâncias que são usuais e/ou conhecidas para as respectivas misturas. Tais constituintes de tinta podem por exemplo ser utilizados e/ou frequentemente empregados em revestimentos orgânicos para desmoldagem, para primer de proteção contra corrosão e outros primers, para tintas de cor, preenchedores e/ou tintas claras.

[0032] Um primer de proteção contra corrosão apresenta normalmente partículas eletricamente condutoras e é eletricamente soldável.

Em geral, é frequentemente preferido aqui que se empregue a) uma mistura química e/ou diferentes tipos de partículas, b) partículas, agregados e/ou aglomerados de partículas químicas e/ou físicas de diferentes tipos e/ou c) partículas compostas na composição e/ou na camada de partículas formada por elas.

[0033] Em muitos casos é preferível que a composição contendo a partícula e/ou a camada de partículas formada por elas, além de conter/conterem pelo menos um tipo de partículas, contenha também um tipo de partículas de pelo menos uma substância não particular, especialmente aditivos, corantes, inibidores de corrosão e/ou pigmentos de proteção contra corrosão fracamente solúveis em água. Podem estar contidos, especialmente, como partículas na composição e/ou na camada de partículas formada a partir delas, partículas de cor e/ou se apropriado também em um teor limitado de partículas eletricamente condutoras especialmente à base de fulerenos e outros compostos de carbono com estruturas semelhantes a grafite e/ou fuligem, se apropriado também nanorrecipientes e/ou nanotubos. Por outro lado, podem ser empregadas aqui, especialmente como partículas na composição e/ou no revestimento aqui formado, partículas revestidas, partículas quimicamente e/ou fisicamente modificadas, partículas núcleo-casca, partículas compostas de diversos tipos de substâncias, partículas encapsuladas e/ou nanorrecipientes.

[0034] No processo de acordo com a invenção é preferido que a composição contendo a partícula contenha a camada de partículas assim formada, e/ou o revestimento assim formado, por exemplo por formação de filme e/ou reticulação, além de pelo menos um tipo de partículas, também respectivamente pelo menos um corante, um pigmento de cor, um pigmento de proteção contra corrosão, um inibidor de corrosão, um pigmento condutor, um outro tipo de partículas, um silano/silanol/siloxano/polissiloxano/silasano/polisilazano, um aditivo de

tinta e/ou um aditivo como por exemplo respectivamente um agente tenso ativo, um desespumante e/ou um dispersante.

[0035] No processo de acordo com a invenção é preferido que a composição e/ou o revestimento assim formado, além de pelo menos um tipo de partículas e, se apropriado, além de pelo menos uma substância não particulada, apresente parcialmente ou totalmente uma composição química para um primer, uma tinta, como por exemplo um preenchedor, tinta de cobertura e/ou tinta clara.

[0036] Como aditivos para os polímeros orgânicos das partículas são sugeridos em muitas formas de execução, pigmentos e/ou aditivos, como eles frequentemente são empregados em tintas e/ou primers.

[0037] Uma formação de filme pode ser aperfeiçoada pelo emprego de polímeros termoplásticos e/ou por adição de substâncias, que servem como amaciantes temporários. Coadjuvantes de formação de filme atuam como solventes específicos que amaciam a superfície das partículas poliméricas e assim possibilitam a sua fusão. Aqui é vantajoso quando esses amaciantes por um lado permanecem por muito tempo na composição aquosa, para poder atuar por longo tempo nas partículas poliméricas, e depois disso evaporam e assim saem do filme. Além disso, é vantajoso quando também está presente um teor de água residual por um tempo suficientemente longo durante o processo de secagem.

[0038] Particularmente vantajoso como coadjuvantes de formação de filme são os denominados álcoois de cadeia longa, especialmente aqueles com 4 até 20 átomos de C, como um butanodiol, um butilglicol, um butildiglicol, um éter etilenoglicol tal como monogutiléter etilenoglicol,

monoetiléter etilenoglicol,
monometiléter etilenoglicol,
propiléter etilenoglicol,
hexiléter etilenoglicol,
metiléter dietilenoglicol,
etiléter dietilenoglicol,
butiléter dietilenoglicol,
hexiléter dietilenoglicol ou um
glicoléter polipropileno como
monometiléter propilenoglicol,
monometiléter dipropilenoglicol,
monometiléter tripropilenoglicol,
monobutiléter propilenoglicol,
monobutiléter dipropilenoglicol,
monobutiléter tripropilenglicol,
monopropiléter propilenglicol,
monopropiléter dipropilenoglicol,
monopropiléter tripropilenoglicol,
feniléter propilenoglicol,
trimetilpentanodioldi-isobutirato,
um politetra-hidrofurano,
um polieterpoliol e/ou um poliesterpoliol.

[0039] Uma reticulação pode ocorrer por exemplo com determinados grupos reativos, como por exemplo grupos isocianato, grupos isocianurato e/ou grupos melamina.

[0040] De preferência o revestimento subsequente é secado de uma maneira, que pode formar filme especialmente com as partículas de polímero orgânicas presentes, de modo que é formado então um revestimento amplamente ou totalmente homogêneo. As temperaturas de secagem podem com isso ser em algumas formas de execução se-

leccionadas tão altas que os constituintes poliméricos orgânicos podem reticular.

[0041] No processo de acordo com a invenção, em n formas de execução, é preferido que uma camada de partículas contendo essencialmente partículas orgânicas seja formada e, por exemplo, na secagem seja revestida de filme e/ou reticulada. A formação de filme, em muitas formas de execução, também ocorre sem a presença de coadjuvantes de formação de filme. Aqui as partículas do revestimento, em particular quando elas estão presentes principalmente ou completamente como polímeros orgânicos, são revestidas de filme, de preferência em um revestimento essencialmente fechado, ou em particular em um revestimento fechado, especialmente na secagem. Aqui é frequentemente preferido que a temperatura de secagem de um revestimento, que consiste principalmente ou totalmente de polímeros orgânicos, seja de tal forma selecionada que é formado um revestimento essencialmente fechado ou um revestimento fechado. Se necessário pode ser adicionado ao filme pelo menos um coadjuvante de formação de filme, em particular à base de pelo menos um álcool de cadeia longa. Em formas de execução com diversas camadas de partículas sobrepostas são aplicadas primeiramente, de preferência, todas as camadas de partículas e depois aplica-se um filme e/ou reticula-se.

[0042] O teor de pelo menos um coadjuvante de formação de filme na composição aquosa – especialmente no banho – pode ser de preferência de 0,01 até 50 g/l relativo ao teor de sólidos, inclusive substâncias ativas, particularmente preferido de 0,08 até 35 g/l, muito particularmente preferido de 0,2 até 25 g/l, 0,3 até 20 g/l ou 0,5 até 16 g/l, em particular de 1 até 12 g/l, 2 até 10 g/l, 3 até 8 g/l ou de 4 até 6 g/l. A proporção em peso do teor de formador de filme orgânico para os teores de coadjuvantes de formação de filme na composição aquosa – especialmente no banho – pode oscilar em amplas faixas; em particu-

lar ela pode estar $< (100 : 0,1)$. De preferência essa proporção encontra-se na faixa de $100 : 10$ até $100 : 0,2$, de $100 : 5$ até $100 : 0,4$ ou de $100 : 2,5$ até $100 : 0,6$, particularmente preferido na faixa de $100 : 2$ até $100 : 0,75$, de $100 : 1,6$ até $100 : 0,9$ ou de $100 : 1,4$ até $100 : 1$.

[0043] Aqui é frequentemente preferido que a secagem, aplicação de filme e/ou reticulação, ocorram na faixa de temperatura de 5 até 350°C, de 8 até 200°C, de 10 até 150°C, de 12 até 120°C ou de 14 até 95°C, particularmente preferido na faixa de temperatura de 16 até 40°C relativo à temperatura do forno e/ou relativo a temperatura de pico do metal (PMT). A faixa de temperatura selecionada é dependente amplamente do tipo e quantidade dos constituintes orgânicos, e se apropriado também dos constituintes orgânicos, e se apropriado também dos inorgânicos, e se se apropriado também de suas temperaturas de formação de filme e/ou temperaturas de reticulação.

[0044] De preferência a invenção refere-se a um processo, pelo qual a composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado com ela apresenta um teor de pelo menos um formador de complexo para cátions metálicos ou um polímero, que é modificado por cátions metálicos complexantes.

[0045] Particularmente preferido, o processo de acordo com a invenção é um tal no qual a composição aquosa, e/ou o revestimento orgânico preparado com ela, apresenta um teor de pelo menos um formador de complexo selecionado daqueles à base de ácido maleico, ácido alendrônico, ácido itacônico ácido citracônico ou ácido mesacônico ou os anidridos ou semiésteres desses ácidos carboxílicos.

[0046] De maneira vantajosa a composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado com ela apresenta um teor de pelo menos um emulsificante.

[0047] Particularmente preferido, a composição aquosa, e/ou o revestimento orgânico preparado com ela, apresenta um teor de pelo

menos um emulsificante selecionado daqueles à base de emulsificantes aniônicos.

[0048] De preferência a composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado com ela, contem uma mistura de pelo menos dois polieletrólitos aniônicos diferentes.

[0049] Particularmente preferido, a composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado com ela contém uma mistura de duas pectinas.

[0050] Além disso, a composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado com ela contém pelo menos um polissacarídeo aniônico selecionado daqueles com um grau de esterificação da função carbóxi na faixa de 5 até 75% relativo ao número total de grupos álcool e carbóxi.

[0051] Muito particularmente preferido, a composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado com ela contém pelo menos um polissacarídeo e/ou pelo menos um polieletrólito aniônico selecionado daqueles com um peso molecular na faixa de 500 até $1000000 \text{ g/mol}^{-1}$.

[0052] De preferência a composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado com ela contém pelo menos um polissacarídeo aniônico e/ou pelo menos um polieletrólito aniônico selecionado daqueles com um grau de amidação da função carbóxi na faixa de 1 até 50%, um grau de epoxidação da função carbóxi de até 80%.

[0053] Particularmente preferido no processo de acordo com a invenção é que os polieletrólitos aniônicos serão modificados ou são modificados com adesão de grupos de ligação promotores de adesão selecionados do grupo que consiste em grupos químicos de epóxidos multifuncionais, isocianatos, aminas primárias, aminas secundárias, aminas terciárias, aminas quaternárias, imidas, imidazóis, formamidas, produtos de reação de Michael, carbodiimidas, carbenos, carbenos cíclicos, ciclocarbonatos, ácidos carboxílicos multifuncionais, aminoá-

cidos, ácidos nucleicos, metacrilamidas, ácidos poliacrílicos, derivados do ácido poliacrílico, álcoois polivinílicos, polifenóis, polióis com pelo menos um radical alquila e/ou radical arila, caprolactama, ácidos fosfóricos, ésteres de ácido fosfórico, epoxiésteres, ácidos sulfônicos, ésteres de ácidos sulfônicos, ácidos vinilsulfônicos, ácidos vinilfosfônicos, catecol, silanas assim como os silanóis daí formados e/ou siloxanas, triazinas, tiazóis, tiazinas, ditiazinas, acetais, semiacetais, quinonas, ácidos graxos saturados, ácidos graxos insaturados, alquidenos, ésteres, poliésteres, poliésteres, éteres, glicóis, éteres cíclicos, éteres coroa, anidridos, assim como de acetilacetonas e de grupos beta-diceto-, grupos carbonila e grupos hidróxi.

[0054] De maneira vantajosa Al, Cu, Fe e/ou Zn são selecionados como cátions, que foram/são liberados da superfície metálica e/ou que foram/são adicionados à composição aquosa.

[0055] Particularmente preferido a composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado com ela contem pelo menos um aditivo selecionado dos aditivos que consistem do grupo dos biocidas, coadjuvantes de dispersão, coadjuvantes de formação de filme, coadjuvantes ácidos e/ou básicos para ajuste do valor do pH e espessante e agentes de escoamento.

[0056] Muito particularmente preferido, antes da contatação e revestimento das superfícies metálicas com uma composição aquosa na etapa de processo II, as superfícies metálicas são limpas, decapadas e/ou pré-tratadas.

[0057] Vantajosamente a composição aquosa forma um revestimento com base em um gel ionogênico, com o qual o filme seco formado aí ou mais tarde apresenta uma espessura de pelo menos 1 μm .

[0058] Particularmente preferido o revestimento orgânico é formado em 0,05 até 20 minutos no banho de imersão e apresenta após a secagem uma espessura de filme seco na faixa de 5 até 100 μm .

[0059] A invenção refere-se, além disso, a uma composição aquosa, que apresenta, em uma dispersão de polímeros formadores de filme e/ou uma suspensão de partículas inorgânicas formadoras de filme com um teor de sólidos de 2 até 40% em peso e um tamanho médio de partículas de 10 até 1000 nm, pelo menos um polieletrólito aniônico em uma quantidade de 0,01 até 5,0% em peso relativo à massa total da mistura resultante, sendo que a composição aquosa apresenta um valor de pH na faixa de 4 até 11.

[0060] De preferência a composição aquosa é uma que, na dispersão de polímeros formadores de filme, apresenta um teor de partículas orgânicas à base de poliacrilatos, poliuretanos, poliepóxidos e/ou seus híbridos, um teor de pelo menos um formador de complexo selecionado daqueles à base de ácido maleico, ácido alendrônico, ácido itacônico, ácido citracônico ou ácido mesacônico ou anidridos ou semi-esteres desses ácidos carboxílicos e pelo menos um polieletrólito aniônico à base de pectinas ou goma de gelano.

[0061] Verificou-se que a partir das superfícies revestidas de acordo com a invenção podem ser preparados subsequentemente revestimentos fechados ou essencialmente fechados com uma espessura de camada na faixa de 5 nm até 50 μm , especialmente na faixa de 15 nm até 40 μm , de 25 nm até 30 μm , de 45 nm até 20 μm , de 60 nm até 15 μm , de 80 nm até 10 μm , de 100 nm até 8 μm , de 130 nm até 6 μm , de 160 nm até 4 μm , de 200 nm até 2 μm ou de 400 nm até 1 μm . As respectivas espessuras de camada podem apresentar os revestimentos individuais antes e/ou após aplicação de filme e/ou antes de sua reticulação.

[0062] Verificou-se que as superfícies revestidas de acordo com a invenção, a partir das quais foram preparados subsequentemente revestimentos fechados ou essencialmente fechados, puderam ser preparadas de maneira visivelmente mais simples e a um preço visivel-

mente mais acessível do que por exemplo, os revestimentos com tinta por eletrodeposição, revestimentos com pintura autoforética ou revestimentos com tinta em pó.

[0063] Além disso, verificou-se que estes tipos de revestimentos preparados de acordo com a invenção podem ser equivalentes em suas propriedades a revestimentos por eletrodeposição, revestimentos com pintura autoforética ou revestimentos de tinta em pó da prática industrial moderna quando são empregados compostos quimicamente correspondentes, em particular formulações.

[0064] Verificou-se surpreendentemente que o processo de acordo com a invenção, que não é nenhum ou essencialmente nenhum processo eletrolítico, mesmo no caso em que ele é ligeiramente suportado por uma tensão elétrica, e, portanto, normalmente não precisa de qualquer aplicação de uma tensão elétrica externa, pode ser operado facilmente e sem controle complicado. Esse processo pode ser empregado em amplas faixas de temperatura e à temperatura ambiente, quando se pode prescindir da secagem subsequente.

[0065] Verificou-se surpreendentemente que no processo de acordo com a invenção, no que se refere à introdução do agente de ativação, não são necessárias medidas de controle complicadas para se obter um revestimento uniforme e homogêneo, e que com um baixo consumo de produtos químicos são formados revestimentos de proteção de qualidade, que atingem uma espessura na faixa de 500 nm até 30 μm .

[0066] Verificou-se surpreendentemente que no processo de acordo com a invenção, com relação à deposição, em particular o revestimento subsequente é um processo de autorregulação, no qual nenhuma medida de controle complicada é necessária, e com um baixo consumo de produtos químicos são formados revestimentos de proteção valiosos.

[0067] Verificou-se surpreendentemente que os revestimentos subsequentes depositados de acordo com a invenção formam uma camada homogênea com uma espessura de camada seca uniforme em uma peça moldada complexa, comparável com a qualidade de uma camada de revestimento eletroforético ou autoforético usual depositada.

[0068] O revestimento de acordo com a invenção pode ser empregado de preferência para substratos revestidos, tais como fios, telas de arame, tiras, chapas, perfis, painéis, peças de veículos ou de aeronaves, elementos para eletrodomésticos, elementos de construção, suportes, guarda-corpos, radiadores ou elementos de cercas, peças de geometria complicada ou pequenas peças como, por exemplo, parafusos, porcas, flanges ou molas. Ele é particularmente empregado na indústria automotiva, na construção civil, para fabricação de aparelhos, para aparelhos eletrodomésticos ou aquecedores. O uso do processo de acordo com a invenção é particularmente preferido para o revestimento de substratos, que apresentaram problemas no revestimento durante um revestimento com uma tinta por eletrodeposição.

[0069] A invenção é a seguir esclarecida por meio de 16 exemplos de execução e 2 exemplos comparativos. Assim, na etapa I foram empregados como substratos:

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

2 : aço laminado a frio, espessura da chapa cerca de 0,8 mm;

3 : liga de alumínio de classe AC 170, espessura da chapa cerca de 1,0 mm

e realizadas as seguintes etapas de tratamento gerais:

II. Limpeza alcalina:

30 g/l Gardoclean[®] S 5176 e 4 g/l Gardobond[®] Additiv H

7406 da Chemetall GmbH em água encanada. As chapas foram limpas por 180 s com borrifo a 60°C e em seguida por 120 s com água encanada e enxaguada por 120 s em imersão com água desionizada.

III. Revestimento das superfícies com dispersões de acordo com a invenção para a formação do revestimento orgânico:

Composição da Dispersão

DPE dispersão com ácido maleico	
$nfA_{\text{theoretical}} = 40\%$	
$nfA_{\text{practical}} = 39\%$	
Chemicals	(g)
Etapa 1	
H ₂ O	770
NH ₃ (25%)	6,24
MS	5,06
DPE	2,0531
MMA	25,05
APS	3,12
H ₂ O	67,6
Etapa 1	
BMA	500
HEMA	25

Abreviaturas:

NH₃ solução de amônia (25%)

AS: ácido acrílico

DPE: difeniletileno

MMA: metacrilato de metila

APS: peroxodissulfato de amônia

BMA: metacrilato de butila

HEMA: metacrilato de hidroxietila

MS: ácido maleico

VTES: viniltrióxissilano

nfA: conteúdo não volátil resp. ao teor de sólidos

[0070] Para ambos os exemplos comparativos foi empregada exclusivamente a dispersão acima sem adição dos polieletrólitos em questão, para uso de acordo com a invenção. A mistura foi ajustada, quando necessário, antes da utilização com ácido, de preferência ácido nítrico e/ou ácido fosfórico a um pH de 4.

IV: Enxágue do revestimento orgânico:

[0071] O enxágue do revestimento orgânico serve para remover constituintes não aderentes da formulação e acumulações da formulação e realizar as sequências de processo como usuais na indústria automotiva o mais realisticamente possível. Porque na indústria automobilística o enxágue com água é realizado normalmente ou com um enxágue por imersão ou com um enxágue por borrifo.

V: Secagem e/ou Reticulação do revestimento:

Secagem ou secagem sob aplicação de filme em particular dos constituintes poliméricos orgânicos:

175°C por 15 minutos

[0072] Verificações paralelas com dispositivos de medição de corrente parasita e microscopia eletrônica de retícula (REM) deixam claro que foram formados revestimentos de acordo com a invenção, a partir dos quais puderam ser formados revestimentos fechados ou amplamente fechados por contatação das superfícies com dispersões e/ou formulações.

Exemplo 1

[0073] O substrato 1 com uma mistura da dispersão anteriormente descrita e 0,5% em peso-% relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina com um peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, um grau de amidação de 0%, um grau de esterificação de 52%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 87% com 99,5% em peso da dispersão acima. A mis-

tura caso necessário, foi ajustada a um pH de 4 antes da utilização com ácido, de preferência ácido nítrico e/ou ácido fosfórico. Constatou-se uma espessura de filme seco de 5 μm com um dispositivo de medição de corrente parasita e REM.

Exemplo 2

[0074] O ensaio 1 foi repetido com o substrato 2 e constatou-se uma espessura de filme seco de 1 μm com REM.

Exemplo 3

[0075] O substrato 1 com uma mistura da dispersão anteriormente descrita e 0,5% em peso -% relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina 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% com 99,5% em peso da dispersão acima. A mistura foi caso necessário ajustada com um pH de 4 antes da utilização com ácido, de preferência ácido nítrico e/ou ácido fosfórico. Foi constatada uma espessura de filme seco de 12 μm medida com um dispositivo de medição de corrente parasita e REM.

Exemplo 4

[0076] O ensaio 3 foi repetido com o substrato 2 e constatou-se uma espessura de filme seco de 3 μm com REM.

Exemplo 5

[0077] O substrato 1 com uma mistura da dispersão anteriormente descrita e 0,5% em peso.-% relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina com um peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, um grau de amidação de 0%, um grau de esterificação de 10%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 85% com 99,5% em peso da dispersão acima. A mistura foi caso necessário ajustada a um pH de 4 antes da utilização com ácido, de preferência ácido nítrico e/ou ácido fosfórico. Constatou-se

uma espessura de filme seco de 10 μm medida com um dispositivo de medição de corrente parasita e REM.

Exemplo 6

[0078] O ensaio 5 foi repetido com o substrato 2 e constatou-se uma espessura de filme seco de 2 μm com REM.

Exemplo 7

[0079] O substrato 1 com uma mistura da dispersão anteriormente descrita e 0,25% em peso-% relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina com um peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, um grau de amidação de 11%, um grau de esterificação de 41%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 88% com 99,5% em peso e 0,25% em peso - % relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina com um peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, um grau de amidação de 0%, um grau de esterificação de 52%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 87% com 99,5% em peso da dispersão acima. A mistura foi ajustada a um pH 4, caso necessário, antes da utilização com ácido, de preferência ácido nítrico e/ou ácido fosfórico. Constatou-se uma espessura de filme seco de 50 μm medido com um dispositivo de medição de corrente parasita e REM.

Exemplo 8

[0080] O substrato 1 com uma mistura da dispersão anteriormente descrita e 0,25% em peso-% relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina com um peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, um grau de amidação de 11%, um grau de esterificação de 41%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 88% com 99,5% em peso e 0,25% em peso-% relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina 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% com 99,5% em peso da dispersão acima. A mistura foi ajustada a um pH 4, caso necessário, antes da utilização com ácido, de preferência ácido nítrico e/ou ácido fosfórico. Constatou-se uma espessura de filme seco de 23 µm medida com um dispositivo de medição de corrente parasita e REM.

Exemplo 9

[0081] O substrato 1 com uma mistura da dispersão anteriormente descrita e 0,25% em peso-% relativa à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina com um peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, um grau de amidação de 23 %, um grau de esterificação de 29%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 89% com 99,5% em peso e 0,25% em peso-% relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina com um peso molecular de aproximadamente 7.000 g/mol, um grau de amidação de 0%, um grau de esterificação de 72%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 83% com 99,5% em peso com 99,5% em peso da dispersão acima. A mistura foi caso necessário ajustada a um pH 4, antes da utilização com ácido, de preferência ácido nítrico e/ou ácido fosfórico. Constatou-se uma espessura de filme seco de 22 µm medida com um dispositivo de medição de corrente parasita e REM.

Exemplo 10

[0082] O substrato 1 com uma mistura da dispersão anteriormente descrita e 0,25% em peso - % relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina com um peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, um grau de amidação de 23 %, um grau de esterificação de 29%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 89% com 99,5% em peso e 0,25% em peso-

% relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina com um peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, um grau de amidação de 0%, um grau de esterificação de 10%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 85% com 99,5% em peso da dispersão acima. A mistura foi ajustada a um pH 4, caso necessário, antes da utilização com ácido, de preferência ácido nítrico e/ou ácido fosfórico. Constatou-se uma espessura de filme seco de 27 μm medida com um dispositivo de medição de corrente parasita e REM.

Exemplo 11

[0083] O ensaio 10 foi repetido com o substrato 2 e constatou-se uma espessura de filme seco de 2 μm com REM.

Exemplo 12

[0084] O substrato 1 com uma mistura da dispersão anteriormente descrita e 0,25% em peso - % relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina com um peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, um grau de amidação de 0%, um grau de esterificação de 52%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 87% e 0,25% em peso - % relativo à quantidade total da mistura resultante misturado a uma pectina com um peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, um grau de amidação de 0%, um grau de esterificação de 10%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 85% com 99,5% em peso da dispersão acima. A mistura foi ajustada ao pH 4, caso necessário, antes da utilização com ácido, de preferência ácido nítrico e/ou ácido fosfórico. Constatou-se uma espessura de filme seco de 40 μm medida com um dispositivo de medição de corrente parasita e REM.

Exemplo 13

[0085] O ensaio 12 foi repetido com o substrato 2 e constatou-se uma espessura de filme seco de 10 μm com REM.

Exemplo 14

[0086] O substrato 1 com uma mistura da dispersão anteriormente descrita e 0,5% em peso - % relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado a uma pectina 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% e 0,25% em peso - % relativo à quantidade total da mistura resultante, a uma pectina com um peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, um grau de amidação de 0%, um grau de esterificação de 10%, um grau de epoxidação de 0%, um teor de ácido galacturônico de 85% com 99,5% em peso da dispersão acima. A mistura foi ajustada em um pH de 4, caso necessário, antes da utilização com ácido, de preferência ácido nítrico e/ou ácido fosfórico. Constatou-se uma espessura de filme seco de 30 μm medida com um dispositivo de medição de corrente parasita e REM.

Exemplo 15

[0087] O ensaio 14 foi repetido com o substrato 2 e constatou-se uma espessura de filme seco de 10 μm com REM.

Exemplo 16

[0088] O substrato 3 com uma mistura da dispersão anteriormente descrita e 0,5% em peso - % relativo à quantidade total da mistura resultante foi misturado com uma goma gelana com um peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, um pequeno teor de acila com 99,5% em peso da dispersão acima. A mistura foi ajustada a um pH de 4, caso necessário, antes da utilização com ácido, de preferência ácido nítrico e/ou ácido fosfórico. Constatou-se uma espessura de filme seco de 4 μm medida com um dispositivo de medição de corrente parasita e REM.

Exemplo Comparativo 1

[0089] O substrato 1 foi revestido com a dispersão acima. Consta-

tou-se uma espessura seca de filme de 300 nm até 500 nm com REM.

Exemplo Comparativo 2

[0090] O substrato 2 foi revestido com a dispersão acima. Constatou-se uma espessura de filme seco de 300 nm até 500 nm com REM.

[0091] As micrografias mostram consistentemente uma formação de camadas homogênea, o que indica um processo de revestimento confiável, auto regulável, e bem controlável.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para revestimento de superfícies metálicas de substratos, caracterizado por compreender ou consistir nas seguintes etapas:

- I. fornecer um substrato com uma superfície metálica limpa,
- II. contato e revestimento da superfície metálica com uma composição aquosa na forma de dispersão e/ou suspensão,
- III. opcionalmente enxaguar o revestimento orgânico; e
- IV. opcionalmente secar o revestimento orgânico e realizar o revestimento com uma composição de revestimento do mesmo tipo ou uma composição de revestimento adicional antes da secagem e/ou cozimento, em que o revestimento na etapa II ocorre com uma composição aquosa na forma de dispersão e/ou suspensão, onde uma dispersão de polímeros formadores de filme com um teor de sólidos de 2 a 40% em peso e um tamanho médio de partícula de 10 a 1000 nm é misturada com pelo menos um polieletrólito aniônico em uma quantidade de 0,01 a 5,0% em peso, com base na massa total da mistura resultante, em que a composição aquosa tem um valor de pH na faixa de 4 a 11 e forma um revestimento à base de um gel ionogênico que se liga cátions extraídos da superfície metálica, esses cátions originando-se de uma etapa de pré-tratamento e/ou do contato na etapa II.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo polieletrólito aniônico compreender ou consistir de:

- a) pelo menos um polissacarídeo com base em glicogênio, amilose, amilopectina, calose, ágar, alginas, alginatos, pectinas, carrageninas, celulose, quitina, quitosana, curdlano, dextrano, fructano, colágeno, goma gelana, goma arábica, amido, xantana, tragacanto, caraia, farinhas de grão de tara e glucomanano;
- b) pelo menos um polieletrólito aniônico de origem natural com base em ácidos poliamínicos, colágeno, polipeptídeos, lignina e/ou
- c) pelo menos um polieletrólito aniônico sintético com base em poliaminoácidos, ácidos poliacrílicos, copolímeros de ácidos poliacrílicos, copolímeros de acrilamida, lignina, ácido polivinilsulfônico, ácidos policarboxílicos, ácidos polifosfóricos ou poliestirenos.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo polieletrólito aniônico compreender ou consistir de pelo menos um polissacarídeo com base em pectina ou goma de gelana.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pela

composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado a partir dela compreender uma mistura de pelo menos dois polieletrólitos aniônicos diferentes.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado a partir dela conter uma mistura de duas pectinas.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pela composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado a partir dela conter pelo menos um polissacarídeo aniônico selecionado entre aqueles com um grau de esterificação da função carboxila na faixa de 5 até 75% relativo ao número total de grupos álcool e carboxila.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pela composição aquosa ou o revestimento orgânico preparado a partir dela compreender pelo menos um polissacarídeo aniônico ou pelo menos um polieletrólito aniônico selecionado entre aqueles com um peso molecular na faixa de 500 até 1.000.000 g/mol.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pela composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado a partir dela compreender pelo menos um polissacarídeo aniônico ou pelo menos um polieletrólito aniônico selecionado entre aqueles com um grau de amidação das funções carboxilas na faixa de 1 até 50%, um grau de epoxidação das funções carboxilas de até 80%.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo polieletrólito aniônico ser modificado com grupos aderentes promotores de adesão selecionados do grupo que consiste de grupos químicos de epóxidos multifuncionais, isocianatos, amins primárias, amins secundárias, amins terciárias, amins quaternárias, amidas, imidas, imidazóis, formamidas, produtos de reação de Michael, carbodiimidas, carbenos, carbenos cíclicos, ciclocarbonatos, ácidos carboxílicos multifuncionais, aminoácidos, ácidos nucleicos, metacrilamidas, ácidos poliacrílicos, derivados de ácidos poliacrílicos, álcoois polivinílicos, polifenóis, polióis com pelo menos um radical alquila e/ou arila, caprolactama, ácidos fosfóricos, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de epóxido, ácidos sulfônicos, ésteres de ácido sulfônico, ácidos vinilsulfônicos, ácidos vinilfosfônicos, catecol, silanos assim como os silanois e/ou siloxanos formados deles, triazinas, tiazóis, tiazinas, ditiazinas, acetais, semiacetais, quinonas, ácidos graxos saturados, ácidos graxos insaturados, alquídeos, ésteres,

poliésteres, éteres, glicóis, éteres cíclicos, éter de coroa, anidridos, acetilacetonas e de grupos beta-diceto, grupos carbonila e grupos hidroxila.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pela composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado a partir dela compreender pelo menos um formador de complexo para cátions metálicos ou um polímero, que é modificado por cátions metálicos complexantes.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pela composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado a partir dela compreender pelo menos um agente complexante selecionado entre os membros do grupo que consiste em ácido maleico, ácido alendrônico, ácido itacônico, ácido citracônico ou ácido mesacônico, ou os anidridos ou monoésteres de qualquer um desses ácidos.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pela composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado a partir dela compreender pelo menos um tipo de cátions, selecionados entre aqueles com base em sais que atuam cationicamente selecionados do grupo que consiste em sal de melamina, sal nitroso, sal de oxônio, sal de amônio, sal com cátions de nitrogênio quaternário, sal de derivados de amônio e sal metálico que compreende um metal selecionado do grupo que consiste de Al, B, Ba, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn e/ou Zr.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelos cátions, que são ou foram desprendidos da superfície metálica ou foram adicionados à composição aquosa, são selecionados do grupo que consiste de Al, Cu, Fe e/ou Zn.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pela composição aquosa e/ou revestimento orgânico preparado a partir dela compreender partículas orgânicas à base de poliácrlatos, poliuretanos, poliepóxidos e/ou seus híbridos.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pela composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado a partir dela compreender pelo menos um emulsificante.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pela composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado a partir dela compreender pelo menos um emulsificante selecionado entre aqueles com base em emulsificantes aniônicos.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores,

caracterizado pela composição aquosa e/ou o revestimento orgânico preparado a partir dela compreender pelo menos um aditivo selecionado do grupo que consiste de biocida, adjuvante de dispersão, adjuvante formador de filme, adjuvante ácido para ajuste do valor de pH, adjuvante básico para ajuste do valor de pH e espessantes e promotores de controle de fluxo.

18. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por antes do contato e revestimento das superfícies metálicas com uma composição aquosa na etapa do método II, as superfícies metálicas serem limpas, decapadas e/ou pré-tratadas.

19. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pela composição aquosa formar um revestimento à base de um gel ionogênico e em que o filme seco formado nesse processo ou posteriormente, tem uma espessura de pelo menos 1 μm .

20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo revestimento orgânico ser formado em 0,05 até 20 minutos no banho de imersão e após a secagem apresentar uma espessura de filme seco na faixa de 5 até 100 μm .

21. Composição aquosa utilizada em um método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que uma dispersão de polímeros formadores de filme tendo um teor de sólidos de 2 a 40% em peso e um tamanho médio de partícula de 10 a 1000 nm, compreende pelo menos um polieletrólito aniônico em uma quantidade de 0,01 a 5,0% em peso, com base na massa total da mistura resultante, em que a composição aquosa tem um valor de pH na faixa de 4 a 11.

22. Composição aquosa, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de que uma dispersão de polímeros formadores de filme compreende partículas orgânicas à base de poliacrilatos, poliuretanos, poliepóxidos e/ou seus híbridos, pelo menos um agente complexante selecionado daqueles à base de ácido maleico, ácido alendrônico, ácido itacônico, ácido citracônico ou ácido mesacônico ou anidridos ou monoésteres de qualquer um desses ácidos, e pelo menos um polieletrólito aniônico baseado em pectinas ou goma gelana.

23. Uso do método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado por se destinar ao revestimento de substratos que causaram problemas no caso de revestimento com um material de revestimento de electrodeposição.