



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

(11) PI 0605834-5 B1

(22) Data do Depósito: 13/06/2006

(45) Data de Concessão: 14/06/2016



* B R F I D 6 0 5 8 3 4 B 1 *

(54) Título: PROCESSO PARA A PASSIVAÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS.

(51) Int.Cl.: C23C 22/12; C23C 22/53; C09D 5/08; B05D 7/14

(30) Prioridade Unionista: 14/06/2005 DE 10 2005 027 567.2

(73) Titular(es): BASF AKIENGESELLSCHAFT

(72) Inventor(es): HELMUT WITTELER, WALTER BERTKAU, THOMAS HEIDENFELDER,
ALEXANDER GÖTHLICH, JENS HAAS, FRANK KLIPPEL, GUNNAR SCHORNICK

“PROCESSO PARA A PASSIVAÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS”

[01] A presente invenção refere-se a um processo para a passivação de superfícies metálicas pelo tratamento da superfície com uma preparação aquosa, ácida, que compreende pelo menos um polímero contendo grupo ácido e solúvel em água, íons de Zn, Ca, Mg ou Al e íons fosfato. O processo é adequado em particular para a passivação de metais em tira.

[02] Nos dias de hoje, tiras longas de metal que são produzidas por laminação a quente e/ou laminação a frio de blocos de metal (denominados de “chapas”), e são enrolados em bobinas para armazenagem e transporte são normalmente usadas como matéria-prima para a produção de peças de trabalho metálicas foliares, tais como, por exemplo, partes automotivas, partes de corpo, revestimentos internos de equipamento, revestimentos de fachada, revestimentos de teto ou perfis de janela.

[03] As tiras de metal são divididas e são moldadas em artigos moldados desejados por meio de técnicas adequadas, tais como brocagem, perfuração, dobramento, conversão em perfis e/ou estiramento intenso. Componentes maiores, tais como, por exemplo, corpos de veículo automotivo, são, se apropriado, unidos por solda de uma pluralidade de partes individuais.

[04] Tratamento de proteção contra corrosão de tais materiais metálicos é normalmente efetuado em processos de multiestágios, e a superfície dos metais tratados possui uma pluralidade de camadas diferentes. Um tratamento de proteção contra corrosão pode ser realizado em vários pontos do processo de produção. Isto pode ser proteção contra corrosão temporária bem como proteção contra corrosão permanente. Proteção temporária é aplicada, por exemplo, apenas para armazenagem e transporte de uma tira de metal ou de outra peça de trabalho de metal e é removida de novo antes do processamento final.

[05] De importância técnica e econômica específica são as tiras

possuindo uma superfície galvanizada, em particular as tiras de aço ou de ferro galvanizadas a quente ou eletro galvanizadas. A proteção contra corrosão do zinco é baseada no fato de que ele é menos nobre do que o próprio material metálico e, portanto, se corrói inicialmente. O material metálico por se permanece intacto desde que ele ainda esteja continuamente coberto com zinco. De importância adicional são as tiras de metal de alumínio ou de ligas de alumínio. Na presença de oxigênio atmosférico, uma camada de óxido fina inicialmente se forma sobre a superfície de Zn ou de ligas de Zn ou de Al ou de ligas de Al e, dependendo das condições externas, desacelera em uma extensão menor ou maior o ataque corrosivo sobre o metal subjacente.

[06] Com o objetivo de intensificar o efeito protetor de uma tal camada de óxido, superfícies de Al e de Zn são como uma regra submetidas a um tratamento de passivação adicional. No curso de um tal tratamento, uma parte do metal a ser protegido se dissolve e é pelo menos parcialmente incorporada e um filme sobre a superfície metálica. Este filme parece-se com o filme de óxido em qualquer caso presente e como uma regra compreende fosfato, metais pesados e/ou fluoretos deliberadamente introduzidos. Ele proporciona proteção contra corrosão maior do que a do filme que adere naturalmente no zinco e predominantemente compreende óxido de zinco e carbonato de zinco e é normalmente referido como uma camada de passivação. Ele freqüentemente também melhora a adesão de revestimentos de tinta aplicados no metal. Em vez do termo “camada de passivação” o termo “camada de conversão” é, portanto, freqüentemente utilizado sinonimamente, algumas vezes também o termo “camada de pré-tratamento”. Uma camada de passivação aplicada em aço em tira imediatamente após a galvanização é ocasionalmente também referida como “camada de pós-tratamento”. Camadas de passivação são comparativamente finas e normalmente possuem uma espessura de não maior do que 3 μm .

[07] Para intensificar a proteção contra corrosão, como uma regra a

adição de revestimentos (de tinta) é aplicada na camada de passivação. Em geral, há uma combinação de uma pluralidade de revestimentos de tinta que em cada caso servem para propósitos diferentes. Servem, por exemplo, para proteger a camada de passivação e o metal contra os líquidos e/ou gases corrosivos, mas também contra dano mecânico, tal como, por exemplo, lasca de pedra, e claro também para propósitos estéticos. Revestimentos de tinta são normalmente substancialmente mais finos do que as camadas de passivação. Espessuras típicas variam de 4 μm a 400 μm .

[08] Até o presente, as camadas de passivação sobre superfícies de zinco ou de alumínio têm sido normalmente obtidas pelo tratamento da peça de trabalho a ser protegida com soluções aquosas, ácidas de soluções que compreendem cromatos. O mecanismo de uma tal passivação é complexo. Inter alia, Al ou Zn metálico é dissolvido da superfície e é precipitado de novo na forma de camadas amorfas ou cristalinas que, em adição ao zinco ou ao alumínio, estão dopadas com Cr (III) e/ou Cr (VI). Contudo, as camadas também podem compreender íons estranhos e/ou outros componentes da solução de tratamento, tais como, por exemplo, fosfatos. No tratamento com ácido crômico, é em particular desejável que uma certa proporção de Cr (VI) também seja incorporada na camada de passivação.

[09] Com o propósito de se evitar o tratamento com soluções de Cr (VI), o tratamento com soluções aquosas, ácidas de Cr (III) tem sido proposto. Referência pode ser feita por meio de exemplo a US 4.384.902 ou WO/40208. Contudo, há aplicações cada vez maiores que requerem processos de passivação completamente livres de cromo, por exemplo devido às provisões legais que se referem à construção de automóveis e de equipamento elétrico ou por causa do desejo dos consumidores que seguramente rejeitam o contato de alimentos com certos compostos de metal pesado. Para evitar o uso de Cr (VI) bem como de Cr (III), o emprego de polímeros está se tornando portanto cada vez mais importante. Em adição, por razões toxicológicas e/ou

ecológicas há o desejo da eliminação de cobalto, ácido fluorídrico, fluoretos e hexafluorometalatos no pré-tratamento de superfícies de metal.

[010] DE-A 195.16.765 descreve um processo livre de fluoreto e de cromo para a produção de camadas de conversão sobre superfícies metálicas de Zn ou Al. A solução ácida usada para a passivação compreende um polímero solúvel em água, ácido fosfórico e complexos quelantes de alumínio. Opcionalmente, polímeros e co(polímeros) de ácido (met)acrílico também podem ser utilizados.

[011] DE-A 197.54.08 descreve um inibidor de corrosão aquoso livre de cromo que compreende ânions hexafluoro de Ti (IV) e/ou Zr (IV), íons de vanádio, íons de cobalto e ácido fosfórico. Opcionalmente, vários polímeros formadores de filme podem ser além disso adicionados, incluindo copolímeros contendo grupos carboxila tais como copolímeros de ácido acrílico / ácido maleico.

[012] WO 2004/74372 descreve um processo para a passivação de superfícies de metal usando copolímeros de 50 a 99,9% em peso de ácido (met)acrílico e de 0,1 a 50% em peso de comonômeros ácidos, incluindo ácidos dicarboxílicos etilenicamente insaturados e/ou ácidos fosfônicos e/ou fosfóricos polimerizáveis. A combinação de polímeros com íons de zinco, Ca, Mg ou Al não é descrita.

[013] WO 00/55391 descreve o uso de homo- ou copolímeros de ácido vinil-fosfônico em combinação com SiO₂ para o tratamento de superfícies metálicas. A combinação de polímeros com íons de zinco, Ca, Mg ou Al não é descrita.

[014] Um objetivo da invenção foi proporcionar um processo melhorado para a passivação de superfícies metálicas. Preferivelmente, este foi para ser um processo livre de cromo que pode ser usado para o tratamento de metais em tira e de artigos moldados a serem produzidos a partir de metais em tira. O processo foi além disso preferivelmente para estar livre de fluoreto,

livre de níquel e livre de cobalto e para ser capaz de ser realizado sem lavagem da tira em uma etapa, i.e. pela aplicação de uma formulação e secagem subsequente.

[015] Conseqüentemente, foi verificado um processo para a passivação de superfícies metálicas pelo tratamento da superfície com uma preparação aquosa, ácida que compreende pelo menos um polímero X solúvel em água compreendendo grupos ácidos e pelo menos um íon de metal,

- o polímero X possuindo pelo menos 0,6 mol de grupos ácidos / 100 g do polímero,
- o pH da formulação sendo não maior do que 5,
- a quantidade do polímero X sendo de 1 a 40% em peso, baseada na quantidade de todos os componentes da formulação,
- o íon de metal sendo pelo menos um selecionado do grupo consistindo de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} , e
- a quantidade dos íons de metal sendo de 0,01% em peso a 25% em peso, baseada no polímero X.

[016] Em uma modalidade preferida da invenção a formulação compreende além disso íons fosfato.

[017] Em uma modalidade particularmente preferida da invenção, o polímero X é um copolímero X1 que contém grupos carboxila e é composto das seguintes unidades monoméricas - baseado em cada caso em uma quantidade de todos os monômeros incorporados como unidades polimerizadas no copolímero:

- (A) de 40 a 90% em peso de ácido (met)acrílico,
- (B) de 10 a 60% em peso de pelo menos um outro monômero monoetilenicamente insaturado que difere de (A) e possui um ou mais grupos ácidos, e
- (C) opcionalmente de 0 a 30% em peso de pelo menos um outro monômero etilenicamente insaturado diferindo de (A) e (B).

[018] Surpreendentemente, foi verificado que a combinação descrita acarreta proteção contra corrosão substancialmente melhorada.

[019] Em relação à invenção, o seguinte pode ser especificamente enunciado:

[020] As superfícies metálicas que podem ser passivadas por meio do processo de acordo com a invenção, são em particular superfícies de metais não-nobres. Estas podem ser, por exemplo, a superfície de ferro, aço, Zn, ligas de Zn, Al ou ligas de Al, Sn e ligas de Sn, Mg ou ligas de Mg. Os aços podem ser aços tanto de baixa-liga quanto de alta-liga.

[021] O processo de acordo com a invenção é particularmente adequado para a passivação de superfícies metálicas compreendendo Zn, ligas de Zn, Al ou ligas de Al. Estas podem ser superfícies de corpos ou de peças de trabalho consistindo inteiramente de citados metais ou de citadas ligas. Contudo, também podem ser as superfícies de corpos revestidos com Zn, ligas de Zn, Al ou ligas de Al, sendo possível que os corpos consistam de outros materiais, por exemplo de outros metais, ligas, polímeros ou materiais compósitos. Em particular, podem ser a superfície de ferro ou aço galvanizado. O termo “galvanizado” claro que também compreende o revestimento com uma liga de zinco, em particular galvanização quente com ligas de ZnAl e galvanização eletrolítica com ligas de ZnNi, ZnFe, AlMn e ZnCo.

[022] Ligas de Zn ou de Al são conhecidas pela pessoa experiente na arte. A pessoa experiente na arte escolhe o tipo e a quantidade de constituintes de liga de acordo com o uso desejado. Constituintes típicos de ligas de zinco compreendem em particular, Al, Mg, Pb, Si, Mg, Sn, Cu ou Cd. ligas de Al/Zn nas quais Al e Zn estão presentes em quantidades aproximadamente iguais também são possíveis. O revestimento pode ser revestimento substancialmente homogêneo ou revestimento possuindo gradientes de concentração. Um exemplo possível deste é aço galvanizado no qual Mg foi

adicionalmente aplicado por deposição de vapor. Como um resultado, uma liga de Zn/Mg pode ser formada sobre a superfície. Constituintes típicos de ligas de alumínio compreendem em particular Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu ou Ti.

[023] Uma modalidade preferida do processo refere-se à superfície de um metal em tira, preferivelmente compreendendo alumínio ou ligas de alumínio ou ferro ou aço, em particular tiras de aço eletrogalvanizado ou galvanizado a quente.

[024] Além disso, as superfícies são preferivelmente aquelas de corpos moldados que são obteníveis de citados metais em tira por procedimentos de processamento tais como corte, usinagem e/ou junção. Exemplos compreendem corpos de veículo automotivo ou suas partes, corpos de caminhão, revestimentos internos de aparelhos domésticos, tais como, por exemplo, máquinas lavadoras de roupas, máquinas lavadoras de louça, lavadoras-secadoras, fogões elétricos e a gás, fornos de microondas, refrigeradores ou congeladores, revestimentos internos para aparelhagens ou equipamentos técnicos, tais como, por exemplo, máquinas, caixas de interruptores, gabinetes de computador ou semelhantes, componentes no setor de arquitetura, tais como partes de parede, elementos de fachada, elementos de teto, partições ou perfis de porta ou de janela, móveis compreendendo materiais metálicos, tais como gabinetes metálicos ou prateleiras metálicas.

[025] Claro que as superfícies metálicas a serem tratadas possuem camadas de superfície de óxido / hidróxido e/ou de carbonato ou camadas de composição semelhante. Tais camadas formam-se espontaneamente sobre superfícies metálicas em contato com a atmosfera e estão incluídas no termo “superfície metálica”.

[026] A preparação usada para a passivação compreende um ou mais polímeros X solúveis em água contendo grupos ácidos. Os polímeros X utilizados podem ser homopolímeros ou copolímeros. No curso do

tratamento, a natureza química da superfície metálica muda.

[027] Os grupos ácidos são preferivelmente selecionados do grupo consistindo de grupos carboxila, grupos sulfo, grupos ácido fosfórico o grupos ácido fosfônico. São particularmente preferivelmente grupos carboxila, grupos ácido fosfórico ou grupos ácido fosfônico.

[028] De acordo com a invenção, os polímeros X usados possuem pelo menos 0,6 mol de grupos ácidos /100 g do polímero. Esta quantidade enunciada refere-se aos grupos ácido livres. Preferivelmente, os polímeros possuem pelo menos 0,9 mol de grupos ácidos /100 g, particularmente preferivelmente pelo menos 1 mol/100 g, muito particularmente preferivelmente pelo menos 1,2 moles/100 g.

[029] O termo solúvel em água no contexto desta invenção é intencionado para significar que o polímero ou os polímeros X usados devem ser homoganeamente solúveis em água. Dispersões aquosas de partículas de polímero reticulado de polímeros essencialmente insolúveis em água como polímero X não estão dentro do escopo desta invenção.

[030] Os polímeros X contendo grupo ácido usados devem ser preferivelmente continuamente miscíveis com água, até mesmo se isto não for absolutamente essencial em cada caso. Contudo, têm que ser solúveis em água pelo menos em um grau tal que a passivação por meio do processo de acordo com a invenção seja possível. Como uma regra, os copolímeros usados devem possuir uma solubilidade de pelo menos 50 g/L, preferivelmente 100 g/L e particularmente preferivelmente de pelo menos 200 g/L.

[031] É sabido pela pessoa experiente na arte na área de polímeros que a solubilidade de polímeros contendo grupo ácido em água pode ser dependente do pH. O pH desejado para o respectivo uso intencionado deve ser, portanto, escolhido em cada caso como um ponto de referência. Um polímero que possui solubilidade insuficiente para o uso intencionado em um certo pH pode possuir uma solubilidade suficiente em outro pH.

[032] O polímero X usado é preferivelmente um copolímero de pelo menos dois monômeros contendo grupo ácido diferentes. Por exemplo, pode ser um copolímero de ácido (met)acrílico e outros monômeros ácidos, tais como ácido maleico, ácido itacônico e/ou ácido vinil-fosfônico. O copolímero podem além disso compreender opcionalmente outros monômeros sem grupos contendo ácido. A quantidade de tais monômeros deve, contudo, não exceder 30% em peso, baseada na quantidade total de todos os monômeros incorporados como unidades polimerizadas no copolímero.

[033] Em uma modalidade particularmente preferida da invenção, o polímero X é um ou mais copolímeros X1 solúveis em água compreendendo unidades de ácido (met)acrílico (A), monômeros monoetilenicamente insaturados diferindo deles e possuindo grupos ácidos (B) e opcionalmente outros monômeros (C) como unidades estruturais.

[034] O monômero (A) para a preparação do copolímero X1 é ácido (met)acrílico. Claro que é possível o uso de misturas de ácido acrílico e ácido metacrílico.

[035] A quantidade de ácido (met)acrílico no copolímero X1 é de 40 a 90% em peso, preferivelmente de 50 a 80% em peso e particularmente preferivelmente de 50 a 70% em peso, estes dados estando baseados na soma de todos os monômeros no polímero.

[036] O monômero (B) é pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado que difere de (A) mas é copolimerizável com (A) e possui um ou mais grupos ácidos. Claro que é possível o uso de uma pluralidade de monômeros (B) diferentes.

[037] Os grupos ácidos podem ser, por exemplo, grupos carboxila, grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfônico ou grupos sulfo, sem ser intencionado para limitar a invenção a estes grupos ácidos.

[038] Exemplos de tais monômeros compreendem ácido crotônico, ácido vinil-acético, monoésteres C₁-C₄ de ácidos dicarboxílicos

monoetilenicamente insaturados, ácido estireno-sulfônico, ácido vinil-sulfônico, ácido vinil-fosfônico, fosfato de monovinila, ácido maleico ou ácido fumárico.

[039] A quantidade dos monômeros (B) no copolímero X1 é de 10 a 60% em peso, preferivelmente de 20 a 50% em peso e particularmente preferivelmente de 30 a 50% em peso, baseada em cada caso na soma de todos os monômeros no polímero.

[040] Em uma modalidade preferida da invenção, os monômeros (B) são ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados possuindo 4 a 7 átomos de carbono (B1) e/ou ácidos fosfóricos e/ou fosfônicos monoetilenicamente insaturados (B2).

[041] Exemplos de monômeros (B1) compreendem ácido maleico, ácido fumárico, ácido metil-fumárico, ácido metil-maleico, ácido dimetil-maleico, ácido metileno-malônico ou ácido itacônico. Os monômeros também podem, se apropriado, ser usados na forma dos anidridos cíclicos correspondentes. Ácido maleico, ácido fumárico e ácido itacônico são preferidos, e ácido maleico e anidrido maleico são particularmente preferidos.

[042] Exemplos de monômeros (B2) compreendem ácido vinil-fosfônico, fosfato de monovinila, ácido alil-fosfônico, fosfato de monoalila, ácido 3-butenil-fosfônico, fosfato mono-3-butenila, fosfato de 4-vinil-óxi-butila, acrilato de fosfonóxi-etila, metacrilato de fosfonóxi-etila, fosfato de mono(2-hidróxi-3-vinil-óxi-propila), fosfato de (1-fosfonóxi-metil-2-vinil-óxi-etila), fosfato de mono(3-alil-óxi-2-hidróxi-propila), fosfato de mono-2-(alil-óxi-1-fosfonóxi-metil-etila), 2-hidróxi-4-vinil-óxi-metil-1,3,2-dioxafosfol, 2-hidróxi-4-alil-óxi-metil-1,3,2-dioxafosfol. São preferivelmente ácido vinil-fosfônico, fosfato de monovinila ou ácido alil-fosfônico, e ácido vinil-fosfônico é particularmente preferido.

[043] Em adição aos monômeros (A) e (B), opcionalmente de 0 a 30% em peso de pelo menos um outro monômero etilenicamente insaturado

(C) diferindo de (A) e (B) pode ser usado. Em excesso ou acima disto, nenhuns outros monômeros são usados.

[044] Os monômeros (C) servem para controle final das propriedades do copolímero X1. Claro que é possível o uso de uma pluralidade de monômeros (C) diferentes. São escolhidos pela pessoa experiente na arte de acordo com as propriedades desejadas do copolímero e além disso desde que tenham que ser copolimerizáveis com os monômeros (A) e (B).

[045] Como no caso de (A) e (B), são preferivelmente monômeros monoetilenicamente insaturados. Em casos particulares, contudo, quantidades pequenas de monômeros possuindo uma pluralidade de grupos polimerizáveis também podem ser usadas. Como um resultado disto, o copolímero pode ser reticulado em uma extensão pequena.

[046] Exemplos de monômeros (C) adequados compreendem em particular alquil-ésteres ou hidróxi-alkil-ésteres de ácido (met)acrílico, tais como metil (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato de 2-etil-hexila, (met)acrilato de hidróxi-etila, (met)acrilato de hidróxi-propila ou 1,4-monoacrilato de butanodiol. Adicionalmente apropriados são vinil- ou alil-éteres, tais como, por exemplo, metil-vinil-éter, etil-vinil-éter, propil-vinil-éter, 2-etil-hexil-vinil-éter, vinil-ciclo-hexil-éter, vinil-4-hidróxi-butil-éter, decil-vinil-éter, 2-(dietil-amino)etil-vinil-éter, 2-(di-n-butil-amino)etil-vinil-éter ou metil-diglicol-vinil-éter ou os compostos alilados correspondentes. Também é possível o uso de vinil-ésteres, tais como, por exemplo, acetato de vinila ou propionato de vinila. Comonômeros básicos, por exemplo, acrilamida e acrilamidas alquil-substituídas, também podem ser usados. Monômeros alcoxilados, em particular monômeros etoxilados, também podem ser utilizados. Monômeros alcoxilados que são derivados de ácido acrílico ou ácido metacrílico são particularmente adequados.

[047] Exemplos de monômeros reticulantes compreendem moléculas possuindo uma pluralidade de grupos etilenicamente insaturados, por exemplo, di(met)acrilatos, tais como di(met)acrilato de etileno-glicol ou 1,4-di(met)acrilato de butanodiol, ou poli(met)acrilatos tais como tri(met)acrilato de trimetilol-propano, ou di(met)acrilatos de oligo- ou polialquileno-glicóis, tais como di(met)acrilato de di-, tri- ou tetraetileno-glicol. Outros exemplos compreendem (met)acrilato de vinila ou butadienol-divinil-éter.

[048] A quantidade de todos os monômeros (C) usados juntos é de 0 a 30% em peso, baseada na quantidade total de monômeros usados. Preferivelmente, a quantidade é de 0 a 20% em peso, particularmente preferivelmente de 0 a 10% em peso. Se monômeros reticulantes (C) estiverem presentes a sua quantidade deverá como uma regra não ultrapassar 5%, preferivelmente 2% em peso, baseada na quantidade total de todos os monômeros usados para o processo. Pode ser, por exemplo, de 10 ppm a 1% em peso.

[049] Em uma modalidade particularmente preferida da invenção, o copolímero X1 compreende, em adição a (A), pelo menos um monômero (B1) e pelo menos um monômero (B2). Além disso, particularmente preferivelmente nenhuns outros monômeros (C) estão presentes em adição aos monômeros (A), (B1) e (B2).

[050] Copolímeros X1 de monômeros (A), (B1) e (B2) são preferidos para realizar a presente invenção, a quantidade de (A) sendo de 50 a 90% em peso, a quantidade de (B1) sendo de 5 a 45% em peso, a quantidade de (B2) sendo de 5 a 45% em peso e a quantidade de (C) sendo de 0 a 20% em peso. (B1) e (B2) podem ser em cada caso apenas um monômero (B1) ou (B2) ou podem ser em cada caso dois ou mais monômeros (B1) ou (B2) diferentes.

[051] Particularmente preferivelmente, a quantidade de (A) é de 50 a 80% em peso, a quantidade de (B1) é de 12 a 42% em peso, a quantidade de

(B2) é de 8 a 38% em peso e a quantidade de (C) é de 0 a 10% em peso.

[052] Muito particularmente preferivelmente, a quantidade de (A) é de 50 a 70% em peso, a quantidade de (B1) é de 15 a 35% em peso, a quantidade de (B2) é de 15 a 35% em peso e a quantidade de (C) é de 0 a 5% em peso.

[053] Particularmente preferivelmente, o citado copolímero X1 é um copolímero X1 de ácido acrílico, ácido maleico e ácido vinil-fosfônico nas quantidades mencionadas acima.

[054] Os componentes (A), (B) e opcionalmente (C) podem ser polimerizados um com o outro em uma maneira em princípio conhecida. Técnicas de polimerização correspondentes são conhecidas pela pessoa experiente na arte. Preferivelmente, os copolímeros são preparados por polimerização radicalar livre de citados componentes (A), (B) e opcionalmente (C) em solução aquosa. Em adição, quantidades pequenas de solventes orgânicos miscíveis com água também podem estar presentes, e, se apropriadas, quantidades pequenas de emulsificadores. Detalhes para a realização de uma polimerização radicalar livre são conhecidos pela pessoa experiente na arte.

[055] No caso de monômeros ácidos, em cada caso os ácidos livres podem ser usados para a preparação dos copolímeros X1. Contudo, a preparação dos polímeros também pode ser efetuada pelo uso de polimerização no caso de monômeros ácidos não estarem na forma de ácidos livres mas na forma de seus ésteres, anidridos ou outros derivados hidrolisáveis. Estes podem se hidrolisar no curso da ou após a polimerização em solução aquosa para dar os grupos ácidos correspondentes. Em particular, ácido maleico ou outros ácidos cis-dicarboxílicos podem ser vantajosamente usados como anidridos cíclicos. Estes se hidrolisam como uma regra muito rapidamente em solução aquosa para dar os ácidos dicarboxílicos correspondentes. Outros monômeros ácidos, em particular os monômeros (A)

e (B2), são preferivelmente usados como ácidos livres.

[056] A polimerização além disso também pode ser conduzida na presença de pelo menos uma base. Isto torna possível em particular a melhoria da incorporação de monômeros (B1), tal como, por exemplo, ácido maleico, no polímero de modo que a proporção de ácidos dicarboxílicos não incorporada na forma de unidades polimerizadas seja mantida baixa.

[057] Bases adequadas para a neutralização são em particular amônia, aminas, amino-alcoóis ou hidróxidos de metal alcalino. Claro que é possível o uso de misturas de bases diferentes. Aminas preferidas são alquil-aminas possuindo até 24 átomos de carbono e amino-alcoóis que possuem até 24 átomos de carbono e unidades estruturais do tipo $-N-C_2H_4-O-$ e $-N-C_2H_4-OH$ e $-N-C_2H_4-O-CH_3$. Exemplos de tais amino-alcoóis compreendem etanol-amina, dietanol-amina, trietanol-amina e seus derivados metilados. As bases podem ser adicionadas antes ou após a polimerização. Claro que também é possível polimerizar sem bases e opcionalmente adicionar a base após a polimerização. Como um resultado disto, o pH do polímero pode ser otimamente ajustado.

[058] Contudo de modo algum o grau de neutralização deve ser muito alto, mas grupos ácidos livres suficientes ainda devem estar presentes no polímero. Adesão particularmente boa dos polímeros na superfície de metal é alcançada pelos grupos ácidos livres. Como uma regra, não mais do que 40% dos grupos ácidos presentes no polímero X ou copolímero X1 devem ser neutralizados, preferivelmente de 0 a 30% em mol, particularmente preferivelmente de 0 a 20% em mol e muito particularmente preferivelmente de 0 a 12% em mol e por exemplo de 2 a 10% em mol.

[059] A polimerização radicalar livre é preferivelmente iniciada pelo uso de iniciadores de polimerização termicamente ativáveis.

[060] Os iniciadores usados podem em princípio serem todos compostos que se decompõem em radicais livres sob as condições de

polimerização. Dentre os iniciadores de polimerização termicamente ativáveis, os iniciadores possuindo uma temperatura de decomposição dentro da faixa de 30 a 150°C, em particular de 50 a 120°C, são preferidos. Estes dados de temperatura referem-se como usual à meia-vida de 10 h.

[061] A pessoa experiente na arte faz uma escolha adequada dos iniciadores que são em princípio apropriados. Os iniciadores radicalares livres devem ser solúveis no solvente da reação. Se apenas água for utilizada como o solvente os iniciadores devem apresentar solubilidade suficiente em água. Se o procedimento for efetuado em solventes orgânicos ou em misturas de água e solventes orgânicos, também será possível usar os iniciadores solúveis em meios orgânicos. Iniciadores solúveis em água são preferivelmente empregados.

[062] Exemplos de iniciadores adequados compreendem compostos peroxo inorgânicos, tais como peroxodissulfatos, em particular peroxodissulfato de amônio, de potássio e preferivelmente de sódio, peroxossulfatos, hidroperóxidos, percarbonatos e peróxido de hidrogênio e os denominados iniciadores redox. Em alguns casos, é vantajoso o uso de iniciadores diferentes, por exemplo, misturas de peróxido de hidrogênio e peroxodissulfato de sódio ou de potássio. Misturas de peróxido de hidrogênio e de peroxodissulfato de sódio podem ser usadas em qualquer proporção desejada.

[063] Além disso compostos peroxo orgânicos tais como peróxido de diacetila, peróxido de di-terc-butila, peróxido de diamila, peróxido de dioctanoíla, peróxido de didecanoíla, peróxido de dilauroíla, peróxido de dibenzoíla, peróxido de bis(o-toloíla), peróxido de succinila, peracetato de terc-butila, permaleato de terc-butila, perisobutirato de terc-butila, perpivalato de terc-butila, peroctanoato de terc-butila, perneodecanoato de terc-butila, perbenzoato de terc-butila, peróxido de terc-butila, hidroperóxido de terc-butila (solúvel em água), hidroperóxido de cumila, peróxi-2-etil-hexanoato de

terc-butila e peróxi-dicarbamato de diisopropila, também podem ser utilizados.

[064] Outros iniciadores preferidos são compostos azo. Exemplos de compostos azo solúveis em água adequados compreendem dicloridrato de 2,2'-azobis[2-(5-metil-2-imidazolin-2-il)propano], dissulfato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano di-hidratado, 2,2'-azobis [N-(2-carbóxi-etil)-2-metil-propionamida] tetra-hidratada, dicloridrato de 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidróxi-etil)-2-imidazolin-2-il]propano}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidróxi-metil)-2-hidróxi-etil]propionamida, 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidróxi-etil)propionamida], dicloridrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], dicloridrato de 2,2'-azobis(2-metil-propionamida), dicloridrato de 2,2'-azobis[2-(3,4,5,6-tetra-hidro-pirimidin-2-il)propano], 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidróxi-butil)]propionamida}.

[065] Exemplos de compostos azo solúveis em solventes orgânicos compreendem 2,2'-azobis(4-metóxi-2,4-dimetil valeronitrila), 2,2'-azobis(2-dimetil-propionato) de dimetila, 1,1'-azobis(ciclo-hexano-1-carbonitrila), 1-[(ciano-1-metil-etil)azo]formamida, 2,2'-azobis(N-ciclo-hexil-2-metil-propionamida), 2,2'-azobis(2,4-dimetil valeronitrila), 2,2'-azobis(2-metil-butironitrila), 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metil-propionamida], 2,2'-azobis(N-butil-2-metil-propionamida).

[066] Outros iniciadores preferidos são iniciadores redox. Iniciadores redox compreendem pelo menos um dos compostos peroxo acima mencionados como o componente oxidante e, por exemplo, ácido ascórbico, glicose, sorbose, sulfito, tiosulfato, hipossulfito, pirossulfito, hidrogeno-sulfito de amônio ou de metal alcalino, ou hidróxi-metil-sulfoxilato de sódio como o componente redutor. Preferivelmente, ácido ascórbico ou pirossulfito de sódio é usado como o componente redutor do catalisador redor. Baseado na quantidade de monômeros empregados na polimerização, é usado por

exemplo de 1×10^{-5} a 1% em mol de componente redutor do catalisador redox.

[067] Em combinação com os iniciadores ou sistemas iniciadores redox, catalisadores de metal de transição podem ser adicionalmente usados, por exemplo sais de ferro, cobalto, níquel, cobre, vanádio e manganês. Sais adequados são, por exemplo, sulfato de ferro (II), cloreto de cobalto (II), sulfato de níquel (II), cloreto de cobre (I). O sal de metal de transição redutor é normalmente usado em uma quantidade de 0,1 a 1.000 ppm, baseada na soma dos monômeros. Por exemplo, combinações de peróxido de hidrogênio e sais de ferro (II) são particularmente vantajosas, tal como uma combinação de 0,5 a 30% em peso de peróxido de hidrogênio e de 0,1 a 500 ppm de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, baseado em cada caso na soma dos monômeros.

[068] Claro que também é possível o uso de misturas de iniciadores diferentes desde que não se afetem adversamente. A quantidade é determinada pela pessoa experiente na arte de acordo com o copolímero desejado. Como uma regra, são usados de 0,05% em peso a 30% em peso, preferivelmente de 0,1 a 15% em peso e particularmente preferivelmente de 0,2 a 8% em peso de iniciador.

[069] Em uma maneira conhecida em princípio, também é possível o uso de reguladores adequados, tal como, por exemplo, mercapto-etanol. Preferivelmente, nenhuns reguladores são usados.

[070] Iniciadores térmicos são preferivelmente empregados, compostos azo solúveis em água e compostos peroxo solúveis em água sendo preferidos. Peróxido de hidrogênio e peroxodissulfato de sódio ou suas misturas, se apropriado em combinação com de 0,1 a 500 ppm de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, são muito particularmente preferidos.

[071] Contudo, a polimerização também pode ser alternativamente iniciada, por exemplo, por radiação apropriada. Exemplos de fotoiniciadores adequados compreendem acetofenona, benzoína-éteres, benzil-dialquil-

cetonas e seus derivados.

[072] A polimerização radicalar livre é preferivelmente realizada em uma temperatura menor do que 130°C. À parte disto, a temperatura pode ser variada pela pessoa experiente na arte dentro de limites amplos dependendo do tipo de monômeros utilizado, do tipo de iniciador e do copolímero desejado. Uma temperatura mínima de 60°C tem se mostrado aqui útil. A temperatura pode ser mantida constante durante a polimerização ou perfis de temperatura também podem ser usados. A temperatura de polimerização é preferivelmente de 75 a 125°C, particularmente preferivelmente de 80 a 120°C, muito particularmente preferivelmente de 90 a 110°C e, por exemplo de 95 a 105°C.

[073] A polimerização pode ser conduzida em aparelhagens convencionais para polimerização radicalar livre. Se o procedimento for efetuado acima do ponto de ebulição da água ou da mistura de água e outros solventes, um vaso de pressão adequado será empregado; de outro modo o procedimento poderá ser efetuado em pressão atmosférica.

[074] Os copolímeros X1 sintetizados podem ser isolados da solução aquosa por meio de métodos convencionais conhecidos pela pessoa experiente na arte, por exemplo por evaporação da solução, secagem por pulverização, secagem por congelamento ou precipitação. Contudo, os copolímeros X1 preferivelmente não são isolados da solução aquosa após a polimerização, mas as soluções resultantes dos copolímeros são usadas como tais para o processo de acordo com a invenção.

[075] Para realizar o processo de acordo com a invenção, uma preparação aquosa, ácida Z1 dos polímeros X é usada. Claro que esta pode ser uma mistura de uma pluralidade de polímeros X diferentes. Copolímeros X1 são preferidos.

[076] O peso molecular M_w (média ponderal) dos polímeros X usados para o processo de acordo com a invenção é determinado pela pessoa

experiente na arte de acordo com o uso desejado. Por exemplo, polímeros possuindo um peso molecular M_w de 3.000 a 1.000.000 g/mol podem ser usados. Polímeros de 5.000 g/mol a 500.000 g/mol, preferivelmente de 10.000 g/mol a 250.000 g/mol, particularmente preferivelmente de 15.000 a 100.000 g/mol e muito particularmente preferivelmente de 20.000 a 75.000 g/mol têm se mostrado particularmente úteis.

[077] A preparação preferivelmente compreende apenas água como o solvente. Também pode compreender solventes orgânicos miscíveis com água. Exemplos compreendem monoalcoóis, tais como metanol, etanol ou propanol, alcoóis superiores, tais como etileno-glicol, ou poliéter-polióis e éter-alcoóis tais como butil-glicol ou metóxi-propanol, e N-metil-pirrolidona. Como uma regra, a quantidade de água é, contido, pelo menos 80% em peso, preferivelmente de pelo menos 90% em peso e muito particularmente preferivelmente de pelo menos 95% em peso. Os dados são baseados em cada caso na quantidade total de todos os solventes.

[078] Vantajosamente, as soluções contendo polímero que resultam da polimerização podem ser usadas diretamente, cujas soluções, se apropriado, são adicionalmente diluídas. Com o propósito de facilitar tal uso direto posterior, a quantidade de solvente aquoso usado para a polimerização deve ser desde o início tal que a concentração do polímero no solvente seja adequada para a aplicação.

[079] A concentração dos polímeros X na preparação Z1 é de 1 a 40% em peso, baseada na quantidade de todos os componentes da formulação. Preferivelmente, a quantidade é de 2 a 35% em peso e particularmente preferivelmente de 5 a 25% em peso. As propriedades da preparação, por exemplo, a sua viscosidade ou o seu pH, podem ser influenciadas pela concentração e pelo tipo de polímeros usados. As propriedades da preparação, portanto, podem ser otimamente adaptadas a uma certa técnica de processo para o tratamento. Assim, uma concentração de 5 a

15% em peso tem se mostrado útil, por exemplo, no caso de uma técnica de secagem com rodo, e uma concentração de 15 a 25% em peso no caso de aplicação por meio de rolos de revestimento. As concentrações enunciadas são baseadas na preparação pronta-para-uso. Também é possível inicialmente preparar um concentrado quantidade eficaz é diluído para a concentração desejada com água ou opcionalmente outras misturas de solventes apenas no sítio.

[080] A preparação Z1 usada de acordo com a invenção possui um pH de não maior do que 0,5 a 5, preferivelmente de 1,5 a 3.5. O pH da preparação pode ser controlado, por exemplo, pelo tipo e pela concentração dos polímeros utilizados de acordo com a invenção. Claro que o grau de neutralização do polímero desempenha aqui um papel decisivo.

[081] A preparação adicionalmente compreende pelo menos um íon de metal selecionado do grupo consistindo de Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ou Al^{3+} . Os íons podem estar presentes como íons de metal hidratados, mas também podem estar presentes na forma de compostos dissolvidos, por exemplo como compostos complexos. Em particular, os íons podem possuir ligações complexas nos grupos ácidos do polímero. Os íons de metal são em particular pelo menos um íon de metal selecionado do grupo consistindo de Zn^{2+} , Mg^{2+} ou Ca^{2+} . São preferivelmente Zn^{2+} ou Mg^{2+} e muito particularmente preferivelmente Zn^{2+} . A precipitação preferivelmente não compreende outros íons de metal.

[082] Se outros íons de metal ou compostos de metal também estiverem presentes, contudo, as preparações serão preferivelmente aquelas que não compreendem compostos de cromo. Além disso, preferivelmente não devem estar presentes fluoretos de metal ou fluoretos de metal complexos. A passivação de acordo com a invenção é portanto preferivelmente uma passivação livre de cromo, particularmente preferivelmente uma passivação livre de cromo e de fluoreto.

[083] Em adição, preferivelmente nenhuns íons de metal pesado à parte aqueles de zinco e de ferro, em particular nenhuns íons de níquel, de manganês e de cobalto, são usados no processo de acordo com a invenção.

[084] A quantidade de íons de metal do grupo consistindo de Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ou Al^{3+} é de 0,01% em peso a 25% em peso, preferivelmente de 0,5 a 20% em peso, particularmente preferivelmente de 1 a 15% em peso e muito particularmente preferivelmente de 3 a 12% em peso, baseado em cada caso na quantidade total de todos os polímeros X na formulação.

[085] Em uma modalidade preferida da invenção, a formulação compreende além disso pelo menos um íon fosfato dissolvido. Citado íon pode ser de todos os tipos de íons fosfato. Por exemplo, os citados íons podem ser os orto-fosfatos ou os difosfatos. Para a pessoa experiente na arte, está claro que um equilíbrio pode estar presente entre os estados de dissociação diferentes dos íons em solução aquosa, dependendo do pH e da concentração.

[086] Em uma outra modalidade preferida da invenção, a formulação pode compreender adicionalmente íons metano-sulfonato.

[087] Se íons fosfato estiverem presentes, os íons de metal e os íons fosfato poderão ser preferivelmente usados de acordo com a invenção na forma de sais solúveis, ambos os quais compreendem íons. Exemplos de tais compostos compreendem $Zn_3(PO_4)_2$, ZnH_2PO_4 , $Mg_3(PO_4)_2$ ou $Ca(H_2PO_4)_2$ ou seus hidratos correspondentes.

[088] Os íons de metal e íons fosfato podem, contudo, também serem adicionados separadamente uns dos outros. Por exemplo, os íons de metal podem ser usados na forma de correspondentes nitratos, alcansulfonatos ou carboxilatos, por exemplo acetatos e os fosfatos podem ser utilizados na forma de ácido fosfórico. Também é possível o uso de compostos insolúveis ou muito pouco solúveis, tais como, por exemplo, os correspondentes carbonatos, óxidos, óxidos hidratados ou hidróxidos, que são dissolvidos sob a influência de ácido.

[089] Analogamente, os íons de metal e íons metano-sulfonato podem ser usados juntos como sais de metal de ácido metano-sulfônico, tal como, por exemplo, $Zn(CH_3SO_3)_2$, ou separadamente na forma de outros sais de metal e ácido metano-sulfônico.

[090] A quantidade de íons fosfato e/ou íons metano-sulfonato na formulação é determinada pela pessoa experiente na arte de acordo com as propriedades desejadas da formulação. Se presente, a citada quantidade é como uma regra de 0,01% em peso a 25% em peso, preferivelmente de 0,5 a 25% em peso, particularmente preferivelmente de 1 a 25% em peso e muito particularmente preferivelmente de 5 a 25% em peso, calculada em cada caso como ácido orto-fosfórico e baseado em cada caso nos polímeros X.

[091] A vantagem particular do presente processo é que resultados excelentes são alcançados até mesmo com preparações que compreendem apenas os componentes descritos. A preparação pode, contudo, opcionalmente compreender outros componentes a mais ou além dos componentes citados.

[092] Ácidos orgânicos ou inorgânicos ou suas misturas podem ser mencionados em particular como outros componentes. A escolha de um tal ácido não é limitada desde que não hajam efeitos adversos juntamente com os outros componentes da formulação. A pessoa experiente na arte faz uma escolha apropriada.

[093] Exemplos de ácidos apropriados compreendem ácido fosfórico, ácidos fosfônicos orgânicos, tais como ácido 1-hidróxi-etano-1,1-difosfônico (HEDP), ácido 2-fosfono-butano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido amino-tri(metileno-fosfônico) (ATMP), ácido etileno-diamina-tetra(metileno-fosfônico) (EDTMP) ou ácido dietileno-triamina-penta(metileno-fosfônico) (DTPMP), ácidos sulfônicos, tais como ácido metano-sulfônico, ácido amido-sulfônico, ácido p-tolueno-sulfônico, ácido m-nitro-benzeno-sulfônico e seus derivados, ácido nítrico, ácido fórmico, ou ácido acético. Ácidos contendo fósforo, tais como H_3PO_4 , ácido fosfônico,

citados ácidos fosfônicos orgânicos, HNO_3 ou ácido metano-sulfônico são preferidos. H_3PO_4 é particularmente preferido. Se um ácido adicional estiver presente, a formulação muito particularmente preferivelmente compreenderá exclusivamente H_3PO_4 como o ácido.

[094] Ácido metano-sulfônico é além disso particularmente preferido como o ácido, em particular para uso em formulações que compreendem íons Al^{3+} .

[095] A preparação pode além disso opcionalmente compreender pelo menos uma cera dispersada na formulação. Claro que é possível o uso de misturas de ceras diferentes. O termo “cera” compreende aqui tanto a cera natural quanto os auxiliares usados se apropriados para a formação de uma dispersão de cera. Ceras para uso em dispersões aquosas são conhecidas pela pessoa experiente na arte, que faz uma escolha adequada. As ceras podem ser, por exemplo ceras de montana, ceras de polietileno, ceras baseadas em polietileno oxidado, aquelas baseadas em polietileno fluorado, tal como PTFE ou outros polímeros baseados em C, H e F. O termo “polietileno” também é intencionado para compreender copolímeros de etileno e outros monômeros, em particular outras olefinas, tal como, por exemplo, propileno. Preferivelmente, tais copolímeros de etileno compreendem pelo menos 65% em peso de etileno. Pela adição das ceras, a fricção entre a superfície das ferramentas usadas para usinagem pode ser vantajosamente reduzida.

[096] A quantidade de ceras opcionalmente usadas é determinada pela pessoa experiente na arte de acordo com as propriedades desejadas da camada de passivação. Como uma regra, uma quantidade de 0,01 a 70% em peso, preferivelmente de 0,5 a 25 e particularmente preferivelmente de 1 a 10% em peso, baseada em cada caso no polímero X contendo grupo ácido, tem se mostrado útil.

[097] Outros componentes opcionais da preparação compreendem compostos tensoativos, inibidores de corrosão, agentes complexantes,

auxiliares de galvanização típicos ou outros polímeros a serem distinguidos dos polímeros X usados de acordo com a invenção. Outros aditivos possíveis são aditivos de revestimento convencionais, como descritos em *H. Kittel (Editor.) Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Volume 5 - Pigmente, Füllstoffe und Farbmetrik -2nd edition, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart 2003.*

[098] A pessoa experiente na arte faz uma escolha apropriada dos componentes opcionais possíveis em princípio e com relação à sua quantidade de acordo com o uso desejado. Contudo, uma quantidade de componentes opcionais deve ser como uma regra não maior do que 20% em peso, preferivelmente não maior do que 10% em peso e particularmente preferivelmente não maior do que 5% em peso, baseada nos polímeros X.

[099] As preparações usadas de acordo com a invenção podem ser obtidas por misturação simples dos componentes. Se ceras forem usadas, elas serão preferivelmente dispersadas separadamente em água e misturadas como uma dispersão com os outros componentes. Tais dispersões de cera também estão comercialmente disponíveis.

[0100] Para a passivação de superfícies metálicas, a superfície do metal é contatada com a preparação, por exemplo por pulverização, imersão ou passagem de rolo sobre a mesma.

[0101] Há numerosas possibilidades com relação à técnica de processo para a realização da passivação. Estas dependem, inter alia, da forma da peça de trabalho, por exemplo, de se é usada uma chapa de metal ou uma tira de metal plana, ainda não moldada que possui, por exemplo, bordas ou superfícies curvas. O tratamento também pode compreender uma pluralidade de etapas de processo individuais. Processos contínuos ou em batelada podem ser utilizados. A pessoa experiente na arte faz uma escolha dos processos possíveis.

[0102] O tratamento pode ser conduzido, por exemplo, por imersão na preparação ou por pulverização ou revestimento com a preparação. Sobre tiras

de metal e chapas de metal, a preparação pode ser preferivelmente passada com rolo sobre as mesmas. A tira de metal pode ser além disso preferivelmente também passada através de um tanque ou de uma aparelhagem de pulverização com a preparação. Solução de passivação em excesso pode ser removida por rolos de secagem e reciclada para a aparelhagem de pulverização. A aparelhagem de pulverização pode produzir uma névoa de pulverização contínua ou a preparação pode ser simplesmente gotejada sobre a tira. Por exemplo, meios de pulverização costumeiros são aqueles que consistem de um tubo no qual aberturas são feitas a uma distância de 2 a 10 cm, através das quais a preparação é pulverizada sobre a tira. A corrida da preparação e a subsequente operação de secagem por rolo ocasionam então uma distribuição suficiente do produto. Bocais adicionais operados com ar comprimido podem garantir uma distribuição uniforme da preparação na região de borda da tira. Um processo contínuo para a produção de tiras de aço também pode compreender uma estação de galvanização seguida por uma aparelhagem para a passivação com a preparação. No caso de passagem de rolo sobre a mesma, como uma regra, o material de revestimento é coletado de uma gamela por um rolo coletor e então transferido para um rolo aplicador. O rolo aplicador transfere o material de revestimento para a tira. O rolo coletor e o rolo aplicador podem ser acoplados via um rolo que está localizado entre ambos e via os quais o material de revestimento é transferido. Os rolos podem girar na mesma direção ou em direção oposta ou contra a direção da tira. O resultado do revestimento pode ser adicionalmente determinado pela escolha da pressão de contato do rolo sobre a tira e pela aspereza e dureza do rolo.

[0103] Após um processo de imersão ou um processo de pulverização, a peça de trabalho pode ser permitida gotejar para remover o excesso da solução de tratamento; no caso de chapas de metal, folhas de metal ou semelhantes, contudo, a solução de tratamento em excesso pode ser seca

com rolo ou lâmina. Também é possível enxaguar a superfície após o tratamento com um líquido limpador, em particular com água, com o objetivo de remover os resíduos da preparação usada da superfície.

[0104] Em uma modalidade alternativa, o tratamento também pode ser um denominado processo de “não-enxágüe” no qual a solução de tratamento é seca diretamente em um forno de secagem imediatamente após a aplicação sem enxágüe.

[0105] O tratamento com a preparação pode ser efetuado na temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas. Como uma regra, o tratamento é efetuado a de 20 a 90°C, preferivelmente de 25 a 80°C e particularmente preferivelmente de 30 a 60°C. Para este propósito, por exemplo, um banho com a preparação pode ser aquecido, mas uma temperatura elevada também pode ser automaticamente estabelecida por imersão de um metal quente em um banho.

[0106] A duração do tratamento é determinada pela pessoa experiente na arte de acordo com as propriedades desejadas da camada, da composição usada para o tratamento e das condições técnicas gerais. Pode ser substancialmente menor do que um segundo ou pode ser de vários minutos. Em processo contínuo, tem se mostrado particularmente útil contatar a superfície com a preparação por uma duração de 1 a 60 s.

[0107] Após o tratamento, o solvente usado, i.e como uma regra a água, é removido. A remoção pode ser efetuada na temperatura ambiente por evaporação simples em ar na temperatura ambiente.

[0108] Contudo, a remoção do solvente também pode ser promovida por auxiliares, por exemplo, por aquecimento e/ou pela passagem sobre correntes gasosas, em particular correntes de ar. A evaporação do solvente pode ser promovida, por exemplo, por lâmpadas IV ou, por exemplo, por secagem em um túnel de secagem. Uma temperatura de 30°C a 210°C, preferivelmente de 40°C a 120°C e particularmente preferivelmente de 40°C a

80°C tem se mostrado útil para secagem. O que se entende por meio desta é a temperatura de pico do metal (PMT), que pode ser medida por métodos familiares para a pessoa experiente na arte (por exemplo, medição de infravermelho de não-contato ou determinação da temperatura usando tiras de teste adesivamente ligadas). A temperatura de secagem tem que ser, se apropriado, ajustada mais alta e é apropriadamente escolhida pela pessoa experiente na arte.

[0109] O processo de acordo com a invenção também pode compreender opcionalmente uma ou mais etapas de pré-tratamento. Por exemplo, a superfície metálica pode ser limpa antes da passivação com a preparação usada de acordo com a invenção, por exemplo, para remover gorduras ou óleos. Além disso, também pode ser decapada antes da passivação, com o objetivo de remover depósitos de óxido, incrustação, proteção de corrosão temporária e semelhantes. Em adição, a superfície, se apropriado, também tem que ser lavada com água após e entre tais etapas de pré-tratamento, e para remover as soluções de lavagem ou as soluções de decapagem.

[0110] A camada de passivação pode ser adicionalmente reticulada. Para este propósito, um agente reticulante pode ser misturado com a preparação. Contudo, o metal pode ser primeiro tratado com a preparação e a camada ser então tratada com um agente reticulante adequado, por exemplo pulverizada com a solução de um agente reticulante.

[0111] Agentes reticulantes apropriados são solúveis em água ou solúveis pelo menos em citada mistura aquosa de solventes. Exemplos de agentes reticulantes adequados compreendem aqueles que possuem pelo menos 2 grupos reticulantes selecionados do grupo consistindo de grupos azirano, oxirano ou tiirano. Outros detalhes sobre agentes reticulantes apropriados e sobre o seu uso são descritos em WO 05/042801, página 11, linha 34 até página 14, linha 39.

[0112] Reticulação também pode ser pela adição na formulação de compostos que compreendem mais do que um grupo OH e/ou grupo NH₂, tais como, por exemplo, alcanol-aminas, alcoóis poli-hídricos, di-, oligo- e poliaminas. Estes podem reticular dependendo da escolha apropriada da temperatura de secagem.

[0113] Por meio do processo de acordo com a invenção, uma camada de passivação ou camada de conversão é obtida, em particular sobre uma superfície metálica compreendendo Zn, ligas de Zn, Al ou ligas de Al. No curso do tratamento da superfície, uma parte do metal a ser protegido se dissolve e é incorporada imediatamente depois novamente em um filme de óxido sobre a superfície de metal. Pelo uso de copolímeros X com um conteúdo alto de grupos ácidos e um grau baixo de neutralização, dissolução superficial ocorre particularmente bem, e é obtida excelente proteção contra corrosão. A estrutura e composição exatas da camada de passivação são desconhecidas para nós. Contudo, a citada camada também compreende, em adição aos óxidos amorfos convencionais de alumínio ou de zinco e, se apropriados, de outros metais, os produtos de reação do polímero e, se apropriado, do agente reticulante e/ou de outros componentes da formulação. A composição da camada de passivação é em geral heterogênea, mas os componentes parecem possuir gradientes de concentração.

[0114] A espessura da camada de passivação é ajustada pela pessoa experiente na arte de acordo com as propriedades desejadas. Como uma regra, a espessura é de 0,01 a 3 µm, preferivelmente de 0,1 a 2,5 µm e particularmente preferivelmente de 0,2 a 1,5 µm.

[0115] A espessura é influenciada, por exemplo, pelo tipo e pela quantidade de componentes aplicados e pelo tempo de contato. Além disso, pode ser influenciada pelos parâmetros de processo, por exemplo pela remoção do excesso da solução de tratamento aplicada por meio de um rolo ou de uma lâmina.

[0116] A espessura da camada é determinada por pesagem diferencial antes e após a ação da composição usada de acordo com a invenção sobre a superfície metálica, assumindo que a camada possui uma densidade específica de 1 kg/l. Abaixo, “espessura de camada” é sempre entendida como significando um parâmetro determinado nesta maneira, independente da densidade específica real da camada. Estas camadas finas são suficientes para se obter excelente proteção contra corrosão. A estabilidade dimensional das peças de trabalho passivadas é garantida por tais camadas finas.

[0117] A presente invenção além disso refere-se a uma superfície metálica que compreende a camada de passivação de acordo com a invenção. A camada de passivação é aplicada diretamente sobre a superfície metálica real. Em uma modalidade preferida, a citada superfície de metal é uma tira metálica de aço que compreende um revestimento de Zn ou de uma liga de Zn sobre o qual uma camada de passivação de acordo com a invenção é aplicada. Pode ser adicionalmente um corpo de veículo automotivo que é revestido pela camada de passivação de acordo com a invenção.

[0118] Em uma modalidade preferida da invenção, a superfície metálica com a camada de passivação pode ser sobrerrevestida em uma maneira conhecida em princípio com um ou mais revestimentos de tinta que conferem efeito ou que conferem cor. Tintas típicas, e suas composições tais como no caso de uma pluralidade de revestimentos de tinta são conhecidas em princípio pela pessoa experiente na arte. É verificado que a passivação de acordo com a invenção melhora a adesão de tinta e produz proteção contra submigração.

[0119] A passivação de acordo com a invenção pode ser usada em estágios de processamento diferentes. Pode ser realizada, por exemplo, por um produtor de aço. Aqui, uma tira de aço pode ser galvanizada em um processo contínuo e passivada imediatamente após a galvanização pelo tratamento com a formulação usada de acordo com a invenção. Passivação

neste estágio é também frequentemente referida pela pessoa experiente na arte como “pós-tratamento”.

[0120] Esta pode ser apenas uma passivação temporária que serve para a proteção contra corrosão durante armazenagem e durante transporte e/ou em outras etapas de processo, mas é removida de novo antes da aplicação da proteção permanente contra corrosão. Os copolímeros ácidos podem ser removidos de novo da superfície por limpeza com soluções aquosas alcalinas.

[0121] Contudo, também pode ser um tratamento de proteção permanente contra corrosão que permanece sobre a tira ou a peça de trabalho finalmente moldada e é proporcionada com revestimentos de tinta adicionais. Passivação neste estágio também é frequentemente referida pela pessoa experiente na arte como “pré-tratamento”.

[0122] Com o auxílio da combinação, de acordo com a invenção, de copolímero X e íons de Zn, Ca, Mg ou Al, é possível obter uma melhoria substancial nas propriedades de proteção contra corrosão nas superfícies metálicas em comparação com o tratamento com apenas polímeros ácidos.

[0123] Os seguintes exemplos são intencionados para explicarem a invenção com mais detalhe:

Copolímero usado:

[0124] Um copolímero contendo grupo ácido de 60% em peso de ácido acrílico, 20% em peso de ácido maleico e 20% em peso de ácido vinil-fosfônico. A quantidade de grupos ácidos é de 1,37 moles/100 g de polímero. O grau de neutralização dos grupos ácidos é de cerca de 6% em mol (neutralizados com trietanol-amina), M_w de cerca de 25.000 g/mol.

A) Adição de íons de zinco

[0125] Uma solução do copolímero em água foi usada para os experimentos. Uma quantidade é mostrada na tabela 1. Para os exemplos de acordo com a invenção, em cada caso $Zn_3(PO_4)_2$ foi usado nas quantidades enunciadas na tabela 1 na solução. Para propósitos de comparação, as

formulações do polímero sem a adição de $Zn_3(PO_4)_2$ foram empregadas. Além disso, uma solução ácida de fosfato de zinco sem polímero foi utilizada para propósitos de comparação.

[0126] A solução foi aplicada com um rolo de revestimento em uma chapa de aço galvanizada a quente e seca por aquecimento. Em cada caso duas chapas de aço com espessuras de camadas diferentes foram revestidas.

[0127] Depois, a chapa de metal foi submetida a um teste de pulverização de sal de acordo com DIN 50017 e a quantidade de proteção contra corrosão foi avaliada de acordo com DIN EN ISO 10289. O número de avaliação é uma medição da formação de corrosão branca sobre a chama de metal. Um número de avaliação alto representa boa proteção contra corrosão.

[0128] Os resultados são listados na tabela 1.

[0129] Os resultados mostram que o efeito de proteção contra corrosão do revestimento é substancialmente aumentado pela adição de íons de Zn e de íons fosfato. O efeito é particularmente impressionante no caso de ação prolongada do meio corrosivo. A ação dos íons de zinco e fosfato sozinhos, i.e. sem polímero, não possui virtualmente qualquer efeito. Os íons de zinco e fosfato portanto possuem uma ação sinérgica juntamente com o polímero.

B) Adição de íons de alumínio

[0130] Uma solução do copolímero acima mencionado em água foi usada para os experimentos. A concentração de copolímero parcialmente neutralizado (i.e. incluindo base) na solução foi de 45,5% em peso (41,6% em peso sem considerar a base).

[0131] Em cada caso HNO_3 ou ácido metano-sulfônico e além disso quer $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ quer acetato de alumínio básico $Al(CH_3COO)_2OH$, em cada caso nas quantidades enunciadas na tabela 2 foram adicionados em 197 g

de citada solução. A solução foi completada em cada caso para 400 g com água desmineralizada. Para propósitos de comparação, formulações sem íons de alumínio foram preparadas. A concentração do copolímero parcialmente neutralizado na formulação de proteção contra corrosão foi em cada caso de 22,5% em peso, baseada na soma de todos os constituintes da formulação. As composições das formulações são sumariadas na tabela 2.

[0132] Chapas de aço galvanizadas a quente foram usadas para o teste. As chapas de metal foram imersos em cada caso na temperatura ambiente em cada caso por 1 s nas formulações mencionadas na tabela 2, comprimidas com um sistema de rolos e secas por 12 s a 160°C em um forno de secagem. Aqui, a temperatura de pico do metal não ultrapassou 50°C. 2 Chapas de metal foram revestidas em cada caso.

[0133] Depois, em cada caso o teste de clima cíclico / condensação com alternância da umidade atmosférica e da temperatura ambiente de acordo com DIN 50017 - KFW e um teste de pulverização de sal de acordo com DIN 50021-SS foram realizados com as chapas de metal.

[0134] A qualidade da proteção contra corrosão no teste de pulverização de sal foi avaliada de acordo com DIN EN ISO 10289 pela distribuição de números de avaliação de 0 a 10 de acordo com padrões especificados. O número de avaliação é uma medição da formação de corrosão branca sobre a chama de metal. Quanto maior o número de avaliação, menor a proporção de área corroída e melhor a proteção contra corrosão. A distribuição dos números de avaliação foi efetuada de acordo com a seguinte tabela:

Área defeituosa %	Avaliação R _p ou R _A
sem defeito	10
0 < A ≤ 0,1	9
0,1 < A ≤ 0,25	8
0,25 < A ≤ 0,5	7
0,5 < A ≤ 1,0	6
1,0 < A ≤ 2,5	5
2,5 < A ≤ 5,0	4
5,0 < A ≤ 10	3

$10 < A \leq 25$	2
$25 < A \leq 50$	1
$50 < A$	0

KFW:

[0135] As condições do teste de clima cíclico / condensação consistem de um ou mais ciclos de clima com em cada caso dois segmentos de teste. No primeiro segmento, os espécimes de teste são submetidos por 8 horas a uma temperatura de 40°C e uma umidade relativa de 100%; no segundo segmento, os citados espécimes são submetidos a uma temperatura de 18-28°C em uma umidade relativa menor do que 100% (condição ambiente). A duração do ciclo é portanto de 24 horas.

[0136] A avaliação óptica das amostras foi efetuada de acordo com os seguintes critérios:

0	não pulverulento	f:	estrutura ligeiramente manchada
1	pulverulento leve	F:	estrutura substancialmente pronunciada manchada
2	pulverulento moderado	WR:	corrosão branca
3	pulverulento forte	LM:	ligeiramente mosqueado
4	pulverulento muito forte	M:	mosqueado

[0137] Os resultados são sumariados na tabela 3.

[0138] Os exemplos e exemplos comparativos mostram que o efeito de proteção contra corrosão dos polímeros pode ser consideravelmente melhorado pela adição de sais de metal (tabela 1). Além disso, os testes de clima cíclico / condensação mostram que a adição de sais de metal e/ou de ácidos acarreta uma aparência óptica substancialmente melhorada dos espécimes de teste após estresse em comparação com os resultados dos polímeros puros (tabela 3).

No.	Quantidade de polímero [% peso] ¹	Quantidade de Zn [% peso] ¹	Quantidade de fósforo [% peso] ²	pH da formulação	Espessura do revestimento [g/m ²]	Avaliação no teste de pulverização de sul (determinação dupla)				
						48 h	72 h	168 h		
Exemplo comparativo 1	20	.	.	<2,7	0,27	6	7	2	3	
Exemplo comparativo 2	20	.	.	<2,7	0,42	7	7,5	4,5	6	1
Exemplo comparativo 3	.	1,68	2,52	<2,7	.	<1	<1	.	.	.
Exemplo 1	15,8	2,14	2,06	<2,7	0,27	8	8	7	7	4
Exemplo 2	15,8	2,14	2,06	<2,7	0,42	8	9	8	8,5	6,5

Tabela 1: Lista dos resultados dos exemplos e dos exemplos comparativos.

¹ calculado como PO_4^{3-} ² baseado em cada caso em uma quantidade de todos os componentes da formulação

Exemplo No.	C4	C5	3	4	5	6	C6	C7	9	10	11	12
Solução de copolímero [45,5% em peso de copolímero]	197	197	197	197	197	197	197	197	197	197	197	197
HNO ₃ [65%]	-	6	6	6	6	6	-	-	-	-	-	-
CH ₃ SO ₃ H [70%]	-	-	-	-	-	-	9	17	9	9	9	9
Al(CH ₃ COO) ₂ OH	-	-	-	-	0,87	1,74	-	-	-	-	0,87	1,74
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	-	-	2,0	4,0	-	-	-	-	2,0	4,0	-	-
% em peso de Al baseado em copolímero	-	-	0,16	0,32	0,15	0,29	-	-	0,16	0,32	0,15	0,29
Água	203	197	195	193	196	195	194	186	192	190	193	194
pH	1,38	0,85	0,78	0,72	0,87	0,89	0,86	0,57	0,79	0,75	0,90	0,92

Tabela 2: Composição das formulações, todos os dados em g e a não ser que enunciados de outro modo.

C: Exemplos comparativos sem sais de Al

Exemplo No.	C4	C5	3	4	5	6	C6	C7	9	10	11	12
Ácido	-	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	CH ₃ SO ₃ H	CH ₃ SO ₃ H quantidade dupla	CH ₃ SO ₃ H	CH ₃ SO ₃ H	CH ₃ SO ₃ H	CH ₃ SO ₃ H
Conteúdo de Al baseado em copolímero	-	-	0,16	0,32	0,15	0,29	-	-	0,16	0,32	0,15	0,29
Avaliação no teste de pulverização de sal (SSK):												
Avaliação após 24h	9	9	9	9,5	9,5	10	9	9	9	9	9	9
Avaliação após 48h	8,5	8	9	8,5	9	9	9	8	9	9	8,5	8
Avaliação após 72h	7	6,5	7,5	7,5	8	8	8	6,5	8	8	7,5	7
Avaliação óptica de "pulverimento" de acordo com KPW												
Avaliação após um ciclo	3	1 LM	1 LM	1 LM	1 LM	1 M	2	0,5 F	1 LM	0,5 LM	1 F	0,5

Tabela 3: Resultados dos testes de proteção contra corrosão

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a passivação de superfícies metálicas pelo tratamento da superfície com uma preparação aquosa, ácida compreendendo pelo menos um polímero X solúvel em água compreendendo grupos ácidos e pelo menos um íon de metal, caracterizado pelo fato de que:

- o polímero possui pelo menos 0,6 mol de grupos ácidos /100 g do polímero,
- o pH da formulação é de 0,5 a 3,5,
- a quantidade do polímero é de 5 a 40% em peso, baseada na quantidade de todos os componentes da formulação,
- o íon de metal é pelo menos um selecionado do grupo consistindo de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} , e
- a quantidade de íons de metal é de 0,01% em peso a 25% em peso, baseada na quantidade total de todos os polímeros X,

em que a passivação é uma passivação livre de cromo e fluoreto e o processo é livre de íons de níquel, de manganês e de cobalto.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a formulação compreende adicionalmente íons fosfato.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a formulação compreende adicionalmente íons metano-sulfonato.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero X solúvel em água é um copolímero X1 que é composto das seguintes unidades monoméricas - baseado em cada caso em uma quantidade de todos os monômeros incorporados como unidades polimerizadas no copolímero:

- (A) de 40 a 90% em peso de ácido (met)acrílico,
- (B) de 10 a 60% em peso de pelo menos um outro monômero monoetilenicamente insaturado que difere de (A) e possui um ou

mais grupos ácidos, e

(C) opcionalmente de 0 a 30% em peso de pelo menos um outro monômero etilenicamente insaturado diferindo de (A) e (B).

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que os monômeros (B) são monômeros

(B1) ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados possuindo 4 a 7 átomos de carbono ou

(B2) ácidos fosfóricos e/ou fosfônicos monoetilenicamente insaturados, ou uma mistura de (B1) e (B2).

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o copolímero compreende pelo menos um monômero (B1) e pelo menos um monômero (B2).

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a quantidade dos monômeros (A) é de 50 a 90% em peso, a quantidade de (B1) é de 5 a 45% em peso, a quantidade de (B2) é de 5 a 45% em peso e a quantidade de (C) é de 0 a 20% em peso.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a quantidade dos monômeros (A) é de 50 a 80% em peso, a quantidade de (B1) é de 12 a 42% em peso, a quantidade de (B2) é de 8 a 38% em peso e a quantidade de (C) é de 0 a 10% em peso.

9. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que (B1) é ácido maleico e (B2) é ácido vinil-fosfônico.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a preparação compreende adicionalmente de 0,01 a 70% em peso de pelo menos uma cera dispersada, baseado no polímero X.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é uma compreendendo Zn, Mg, Al, Sn, Fe, Ni ou suas ligas.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que a superfície metálica é a superfície de um metal em tira.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o metal em tira é aço galvanizado a quente ou eletrogalvanizado.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tratamento é realizado por meio de um processo contínuo.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade do polímero é de 2 a 35% em peso baseado no peso de todos os componentes na formulação.

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade do polímero é de 5 a 25% em peso baseado no peso de todos os componentes na formulação.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grau de neutralização dos grupos ácidos no polímero é não mais do que 40%.

18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grau de neutralização dos grupos ácidos no polímero é de 0 a 30% em mol.

19. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grau de neutralização dos grupos ácidos no polímero é de 0 a 20% em mol.

20. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grau de neutralização dos grupos ácidos no polímero é de 2 a 10% em mol.

RESUMO

“PROCESSO PARA A PASSIVAÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS”

A invenção refere-se a um método para a passivação de superfícies metálicas pelo tratamento da superfície com uma composição aquosa ácida, contendo pelo menos um grupo ácido solúvel em água compreendendo polímero e íons de Zn, Ca, Mg, ou Al, o citado método sendo particularmente um método contínuo para a passivação de metais em tira.