



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

(11) PI 0909501-2 B1



(22) Data do Depósito: 17/03/2009

(45) Data de Concessão: 26/03/2019

(54) Título: MÉTODO

(51) Int.Cl.: C23C 22/34; B05D 1/36; C23C 10/26.

(30) Prioridade Unionista: 17/03/2008 US 61/037153.

(73) Titular(es): HENKEL AG & CO. KGAA.

(72) Inventor(es): BRUCE H. GOODREAU; JIANPING LIU; EDIS KAPIC; MICHAEL FEBBRARO.

(86) Pedido PCT: PCT US2009037372 de 17/03/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/117397 de 24/09/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 17/09/2010

(57) Resumo: "MÉTODO, E, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO" Métodos que compreendem: (a) fornecer uma composição de revestimento que compreendem um composto de fluoroácido da fórmula geral (I): $XpMqFrOs$ (I) em que cada um de q e r independentemente representa um número inteiro de 1 a 10; cada um de p e s independentemente representa um número inteiro de 0 a 10; X representa pelo menos um cátion selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, amônio, metais alcalino terrosos e metais alcalinos; e M representa pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste de Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge, e B; (b) contatar um substrato metálico com a composição de revestimento; e (c) adicionar à composição de revestimento um componente selecionado do grupo que consiste de compostos isentos de flúor de um elemento M, compostos de metal do Grupo 2, compostos de metal do Grupo 12, compostos do Grupo 13, compostos do Grupo 14, e combinações dos mesmos.

“MÉTODO”

REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS RELACIONADOS

Este pedido reivindica o benefício de prioridade sob 35 U.S.C. §119(e) do pedido de patente provisório U.S. número de série 61/037.153, depositado em 17 de março de 2008, os conteúdos totais dos quais são aqui incorporados por referência.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Um revestimento é frequentemente aplicado aos substratos metálicos, especialmente substratos metálicos que contenham ferro, tais como aço, antes da aplicação de um revestimento protetor ou decorativo. O revestimento pode ajudar a minimizar a quantidade de corrosão ao substrato metálico, se e quando, o substrato metálico é exposto à umidade e oxigênio. Muitas das composições de revestimento de pré-tratamento presentemente conhecidas e usadas são fundamentadas em fosfatos metálicos, e algumas contam com um enxágue contendo cromo. Os fosfatos metálicos e as soluções de enxágue de cromo produzem correntes residuais que são nocivas para o ambiente. Como um resultado, existe o custo sempre crescente associado com o seu descarte.

As composições de revestimento que podem ser aplicadas sem soluções de enxágue de cromo são conhecidas. Por exemplo, o pós tratamento de metais fosfatados com soluções de enxágue contendo zircônio foi descrito e é conhecido na técnica. Entretanto, tais soluções de enxágue contendo zircônio isentas de cromo, são no geral apenas adequados para o uso em um número limitado de substratos metálicos, e a geração de correntes residuais de fosfato metálico não é minorada.

Composições de revestimento que não de cromo contendo um fluoroácido tal como ácido fluorotitânico, sílica, e um polímero solúvel em água tal como um polímero de ácido acrílico e/ou um polímero com funcionalidade de hidroxila foram descritas. Aquecendo-se a sílica e o

fluoroácido, a sílica é dissolvida ou pelo menos parcialmente dissolvida até que a solução seja clara. Como um resultado de sua dissolução, as partículas de sílica usadas nestas composições de revestimento não são consideradas partículas estáveis em ácido. O pH destas composições é muito ácido, e varia
5 de 0 a 4, preferivelmente de 0 a 1. As composições de revestimento podem realçar a resistência à corrosão de substratos de aço e aço galvanizado.

Outras composições de revestimento foram descritas para formar um revestimento sobre substratos metálicos, exceto alumínio. Uma tal composição de revestimento pode incluir um composto oxidante tal como
10 ácido nítrico ou peróxido de hidrogênio, silicato ou partículas de dióxido de silício, e um cátion metálico, ânion oximetálico ou ânion de fluorometalato de Ti, Zr, Ce, Sr, V, W, e Mo.

Uma outra composição de revestimento que não de cromo que contém um agente de tratamento de superfície metálica, sílica dispersável em
15 água, e um ou mais de um composto de zircônio ou titânio, composto de tiocarbonila, e uma resina acrílica solúvel em água também foi descrita. Os agentes de tratamento de superfície metálica são agentes de ligação de silano que são tipicamente usados na indústria de revestimento para melhorar a adesão entre o pré-revestimento e o revestimento decorativo.

20 Uma outra composição de revestimento que não de cromo que contém um sistema de polímero reticulado, que inclui um copolímero com funcionalidade acrílica e de hidroxila ou o produto de reação de um polímero acrílico e um polímero com funcionalidade de hidroxila também foi descrita. Um fluoroácido tal como ácido fluorozircônico ou ácido fluorotitânico pode
25 ser adicionado a estas composições. Tais composições com a adição de sílica dispersada e um carbonato de amônio contendo um metal do grupo IVB também foram descritas.

Infelizmente, embora o uso de soluções de enxágue de cromo tenha diminuído, e embora várias composições de revestimento tenham sido

sugeridas e usadas no lugar das composições de fosfato e revestimentos com base em cromato, revestimentos de pré tratamento isentos de fosfato e cromato para substratos, particularmente substratos multi-metálicos, que exibam a proteção contra a corrosão, aderência e outras propriedades de desempenho de revestimento dos revestimentos de fosfato e cromato conhecidos não foram adequadamente fornecidos na técnica. Além de falhar em atingir os padrões de desempenho de corrosão, aderência e revestimento dos revestimentos contendo fosfato e cromato anteriores, os revestimentos isentos de fosfato e cromato conhecidos no geral requerem grandes quantidades de água e/ou energia no uso, e no geral produzem grandes quantidades de sedimentos nos banhos de aplicação, os sedimentos tendo que ser removidos o que resulta em operação menos eficiente e custos mais altos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito, no geral, às composições de revestimento para substratos metálicos, processos para fabricar tais composições, métodos de uso para tais composições e substratos revestidos preparados usando tais composições. Mais particularmente, a presente invenção diz respeito às composições de revestimento isentas de cromato tendo teores de fluoreto livre vantajosos, e preferivelmente, tanto teores de fluoreto livre vantajosos quanto teores de fluoreto total vantajosos; os métodos para a sua preparação e uso incluindo a manutenção de teores de fluoreto livre, e preferivelmente também teores de fluoreto totais, de tais composições em uso; e substratos revestidos preparados com as mesmas. Os métodos e composições de revestimento de acordo com várias formas de realização da presente invenção podem fornecer revestimentos sobre as superfícies metálicas que oferecem proteção aumentada de corrosão, excelentes propriedades de aderência e revestimento, e são livres de cromato ambientalmente insalubre.

Uma forma de realização da presente invenção inclui métodos

que compreendem:

(a) fornecer uma composição de revestimento que compreenda um composto de fluoroácido da fórmula geral (I):



5 em que cada um de q e r independentemente representa um número inteiro de 1 a 10; cada um de p e s independentemente representa um número inteiro de 0 a 10; X representa pelo menos um cátion selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, amônio, metais alcalino terrosos e metais alcalinos; e M representa pelo menos um elemento selecionado do grupo que
10 consiste de Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge, e B;

(b) contatar um substrato metálico com a composição de revestimento; e

(c) adicionar à composição de revestimento um componente selecionado do grupo que consiste de compostos isentos de flúor de um
15 elemento M como definido acima, compostos de metal do Grupo 2, compostos de metal do Grupo 12, compostos do Grupo 13, compostos do Grupo 14, e combinações dos mesmos.

Em várias formas de realização preferidas de tais métodos, os métodos podem incluir (c) adicionar à composição de revestimento um
20 composto isento de flúor de um elemento M em que M no composto isento de flúor é o mesmo M como na fórmula (I), e um componente selecionado do grupo que consiste de outros compostos isentos de flúor de um elemento M, compostos de metal do Grupo 2, compostos de metal do Grupo 12, compostos do Grupo 13, compostos do Grupo 14, e combinações dos mesmos.

25 Uma outra forma de realização da invenção inclui composições de revestimento que compreendem:

(a) um composto de fluoroácido da fórmula geral (I):



em que cada um de q e r independentemente representa um

número inteiro de 1 a 10; cada um de p e s independentemente representa um número inteiro de 0 a 10; X representa pelo menos um cátion selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, amônio, metais alcalino terrosos e metais alcalinos; e M representa pelo menos um elemento selecionado do grupo que
 5 consiste de Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge, e B;

(b) partículas estáveis em ácido; e

(c) um componente selecionado do grupo que consiste de compostos isentos de flúor de um elemento M como definido acima, compostos de metal do Grupo 2, compostos de metal do Grupo 12, compostos
 10 do Grupo 13, compostos do Grupo 14, e combinações dos mesmos.

Em várias formas de realização preferidas de tais composições, as composições podem incluir um composto isento de flúor de um elemento M em que M no composto isento de flúor é o mesmo M como na fórmula (I), opcionalmente além de ou no lugar de outros compostos isentos de flúor de
 15 um elemento M.

Uma outra forma de realização da presente invenção inclui artigos que compreendem um substrato tendo uma superfície metálica, em que pelo menos uma porção da superfície metálica é revestida por um método ou com uma composição de revestimento de acordo com qualquer uma das
 20 várias formas de realização da presente invenção.

Já uma outra forma de realização da presente invenção inclui métodos para preparar composições de revestimento, os métodos compreendendo:

(a) fornecer um composto de fluoroácido da fórmula geral (I):

25
$$X_p M_q F_r O_s \quad (I)$$

em que cada um de q e r independentemente representa um número inteiro de 1 a 10; cada um de p e s independentemente representa um número inteiro de 0 a 10; X representa pelo menos um cátion selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, amônio, metais alcalino terrosos e metais

alcalinos; e M representa pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste de Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge, e B; partículas estáveis em ácido; e um componente selecionado do grupo que consiste de compostos isentos de flúor de um elemento M como definido acima, compostos de metal do Grupo 2, compostos de metal do Grupo 12, compostos do Grupo 13, compostos do Grupo 14, e combinações dos mesmos; e

(b) misturar o fluoroácido, as partículas estáveis em ácido e o componente em água.

Em várias formas de realização preferidas de tais métodos, o componente pode incluir um composto isento de flúor de um elemento M em que M no composto isento de flúor é o mesmo M como na fórmula (I), opcionalmente além ou no lugar de outros compostos isentos de flúor de um elemento M.

Em várias formas de realização preferidas de métodos e composições de acordo com a presente invenção, M na fórmula geral (I) representa zircônio (Zr). Também, em várias formas de realização preferidas de métodos e composições de acordo com a presente invenção, o componente inclui carbonato de zircônio básico. Além disso, em várias formas de realização preferidas de métodos e composições de acordo com a presente invenção, as composições de revestimento compreendem ainda íons metálicos bivalentes, tais como, por exemplo, íons Cu^{2+} .

Em várias formas de realização preferidas de métodos de acordo com a presente invenção, os métodos compreendem ainda determinar o teor de fluoreto livre da composição de revestimento. Em várias formas de realização preferidas de métodos de acordo com a presente invenção, os métodos compreendem ainda determinar o teor de fluoreto livre da composição de revestimento e a razão molar de fluoreto total:elemento M da composição de revestimento. Também, em várias formas de realização preferidas de métodos de acordo com a presente invenção, os métodos

compreendem ainda adicionar o componente à composição de revestimento para ajustar o teor de fluoreto livre a um valor desejado, e em várias formas de realização preferidas para ajustar tanto o teor de fluoreto livre quanto a razão molar de fluoreto total:elemento M para os valores desejados.

5 Adicionalmente, em várias formas de realização preferidas de métodos de acordo com a presente invenção, onde o teor de fluoreto livre é determinado e/ou ajustado, um valor desejado adequado é de cerca de 5 a cerca de 155 ppm, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 100 ppm, e em ordem crescente de preferência, de cerca de 5 ou cerca de 10 a: abaixo de
10 cerca de 100 ppm; abaixo de cerca de 85 ppm; abaixo de cerca de 80 ppm; abaixo de cerca de 75 ppm; abaixo de cerca de 55 ppm; abaixo de cerca de 45 ppm; abaixo de cerca de 32,5 ppm; abaixo de cerca de 30 ppm; abaixo de cerca de 27,5 ppm; abaixo de cerca de 25 ppm; abaixo de cerca de 22,5 ppm; e abaixo de cerca de 20 ppm. Os teores de fluoreto livre desejados adequados
15 podem incluir valores abaixo de 5 ppm contanto que o metal M (por exemplo, Zr) seja estável na composição (isto é, não precipite). Conforme o valor de fluoreto livre se aproxima de zero a precipitação é mais provável de ocorrer. Além disso, os teores de fluoreto livre desejados adequados podem incluir valores acima de 155 ppm enquanto se mantêm propriedades de corrosão
20 vantajosas mas o peso do revestimento pode começar a deteriorar.

 Adicionalmente, em várias formas de realização preferidas de métodos de acordo com a presente invenção, onde a razão molar de fluoreto total:elemento M é determinada e/ou ajustada, um valor desejado adequado é, em ordem crescente de preferência, de aproximadamente: 4:1 a 24:1; 4:1 a
25 18:1; 4:1 a 17,5:1; 4:1 a 17:1; 4:1 a 16:1; 4:1 a 15:1; 4:1 a 14:1; 4:1 a 13:1; 4:1 a 12:1; 4:1 a 11:1; 4:1 a 10:1; 4:1 a 9:1; e 4:1 a 8,5:1.

 Foi surpreendentemente verificado que a adição de um ou mais dos vários componentes, tais como compostos isentos de flúor de um elemento M como definido acima (por exemplo, carbonato de zircônio

básico), compostos de metal do Grupo 2 (por exemplo, sais de cálcio e/ou magnésio), compostos de metal do Grupo 12 (por exemplo, sais de zinco), compostos do Grupo 13, e compostos do Grupo 14 (por exemplo, compostos de silício, alumínio e/ou boro), e opcionalmente também compostos isentos de flúor de um elemento M em que M no composto isento de flúor é o mesmo M como na fórmula (I), para fluorometalizar composições de tratamento de metal pode melhorar a proteção contra a corrosão proporcionada pelos revestimentos que resultam de tais tratamentos. As composições e métodos de acordo com a presente invenção são adequados para o uso nos substratos metálicos compósitos contendo dois ou mais metais diferentes, o revestimento adere muito bem, e o peso do revestimento não é adversamente afetado pela adição dos vários componentes adicionados.

Foi surpreendentemente verificado que o ajuste e/ou manutenção de composições de revestimento tal que o teor de fluoreto livre, e opcionalmente a razão molar de fluoreto total:elemento M, das composições estejam em um valor desejado pode melhorar a proteção contra a corrosão fornecida pelos revestimentos preparados sobre superfícies metálicas usando tais composições.

De acordo com as várias formas de realização da presente invenção, tanto a razão molar de fluoreto total:elemento M quanto o teor de fluoreto livre da composição podem ser ajustados, e o valor desejado para cada característica de composição de revestimento pode ser selecionado de qualquer um dos valores acima mencionados em combinação um com o outro. Assim, toda combinação dos valores desejados anteriormente mencionado para cada um de razão molar de fluoreto total:elemento M e teor de fluoreto livre é abrangida dentro do escopo da presente invenção. Por exemplo, as propriedades da composição de revestimento podem ser ajustadas de acordo com várias formas de realização da presente invenção tal que a razão molar de fluoreto total:elemento M seja de 4:1 a 18:1 e o teor de fluoreto livre esteja

abaixo de cerca de 50 ppm ou tal que a razão molar de fluoreto total:elemento M seja de 4:1 a 12:1 e o teor de fluoreto livre esteja abaixo de cerca de 75 ppm ou tal que a razão molar de fluoreto total:elemento M seja de 4:1 a 8,5:1 e o teor de fluoreto livre esteja abaixo de cerca de 25 ppm, etc.

5 DESCRIÇÃO RESUMIDA DAS VÁRIAS VISTAS DOS DESENHOS

O sumário precedente, assim como a seguinte descrição detalhada da invenção, podem ser melhor entendidos quando lidos em conjunção com os desenhos anexos. Para o propósito de ajudar na explicação da invenção, são mostrados nos desenhos formas de realização representativas que são consideradas ilustrativas. Entretanto, deve ser entendido que a invenção não é limitada de nenhuma maneira aos arranjos e instrumentalidades precisos mostrados.

Nos desenhos:

15 A Fig. 1 é uma comparação gráfica da proteção contra a corrosão fornecida pelas composições de acordo com três formas de realização da presente invenção e duas composições comparativas; e

A Fig. 2 é uma plotagem da concentração de fluoreto livre (ppm) versus a medição de mV relativa para várias composições de revestimento.

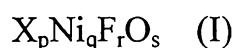
20 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Como aqui usados, os termos singulares “um(a)” e “o(a)” são sinônimos e usados intercambiavelmente com “um ou mais” e “pelo menos um,” a menos que a linguagem e/ou contexto claramente indique de outro modo. Conseqüentemente, por exemplo, referência a “um fluoroácido” aqui ou nas reivindicações anexas pode se referir a um único fluoroácido ou a mais do que um fluoroácido. Adicionalmente, todos os valores numéricos, a menos que de outro modo especificamente mencionado, são entendidos serem modificados pela palavra “cerca de.” Todas as referências às porcentagens e razões, a menos que de outro modo mencionado, são em peso.

A presente invenção inclui métodos que compreendem fornecer uma composição de revestimento, contatar um substrato metálico com a composição de revestimento; e adicionar um ou mais componentes selecionados à composição de revestimento. O um ou mais componentes
 5 podem ser adicionados à composição de revestimento em qualquer tempo, isto é, antes, depois e/ou durante o contato do substrato metálico com a composição de revestimento. A adição de um componente selecionado à composição de revestimento pode ocorrer entre o contato de múltiplos substratos individuais com a composição de revestimento.

10 As composições de revestimento fornecidos de acordo com as várias formas de realização do método da presente invenção incluem um fluoroácido. Os fluoroácidos adequados para o uso nas composições de revestimento de acordo com as várias formas de realização da presente invenção incluem fluoretos ácidos e/ou oxifluoretos ácidos com um elemento
 15 selecionado do grupo que consiste de Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge e B. Um fluoroácido adequado deve ser preferivelmente solúvel em água e preferivelmente compreendem pelo menos 1 átomo de flúor e pelo menos um átomo de um elemento selecionado do grupo que consiste de Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge ou B. Tais fluoroácidos adequados são algumas vezes aludidos
 20 pelos trabalhadores no campo como “fluorometalatos”.

Os fluoroácidos adequados podem ser definidos pela seguinte fórmula geral



em que: cada um de q e r representa um número inteiro de 1 a
 25 10; cada um de p e s representa um número inteiro de 0 a 10; X representa hidrogênio ou cátions adequados tais como cátions amônio, de metal, metal alcalino terroso ou metal alcalino; e M representa um metal, semimetal ou elemento metalóide selecionado do grupo que consiste de Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge e B. O elemento representado por “M” é aqui também aludido

simplesmente como “o metal de fluoroácido,” “o metal” e/ou “o elemento M,” por conveniência, embora alguns dos elementos representados por M (por exemplo, Si) não sejam tecnicamente metais. Os fluoroácidos preferidos da fórmula geral (I) incluem aqueles em que M representa Ti, Zr ou Si; p é 1 ou 2; q é 1; r é 2, 3, 4, 5 ou 6; e s é 0, 1 ou 2. Um fluoroácido particularmente preferido é H_2ZrF_6 .

Embora os fluoroácidos onde X representa hidrogênio sejam preferidos, um ou mais dos átomos H podem ser substituídos por cátions adequados tais como os cátions amônio, de metal, metal alcalino terroso ou metal alcalino (por exemplo, o fluoroácido pode estar na forma de um sal, contanto que tal sal seja solúvel em água ou dispersável em água). Os exemplos de sais de fluoroácido adequados incluem $(NH_4)_2SiF_6$, $MgSiF_6$, Na_2SiF_6 e Li_2SiF_6 .

Os fluoroácidos adequados preferidos para o uso nas composições de revestimento da invenção incluem ácido fluorotitânico (H_2TiF_6), ácido fluorozircônico (H_2ZrF_6), ácido fluorossilícico (H_2SiF_6), ácido fluorobórico (HBF_4), ácido fluoroestânico (H_2SnF_6), ácido fluorogermânico (H_2GeF_6), ácido fluoroáfnico (H_2HfF_6), ácido fluoroalumínico (H_3AlF_6), e sais de cada um destes. Os fluoroácidos mais preferidos são o ácido fluorotitânico, ácido fluorozircônico, ácido fluorossilícico, e sais de cada um destes. Alguns dos sais que podem ser usados incluem sais de metal alcalino e amônio, por exemplo, Na_2MF_6 e $(NH_4)_2MF_6$, onde M é Ti, Zr, e Si. Um fluoroácido particularmente preferido é o ácido fluorozircônico.

A concentração do um ou mais fluoroácidos, calculada com base no metal no fluoroácido, nas composições de revestimento da invenção pode ser relativamente muito baixa. Por exemplo, uma concentração de fluoroácido de cerca de 5 ppm (calculada como M, por exemplo, Zr) pode ser usada, e ainda fornecer revestimentos resistentes à corrosão (ppm = partes por milhão). A concentração dos um ou mais fluoroácidos na composição de

revestimento é de cerca de 5 ppm (cerca de 0,0005 % em peso) a cerca de 10.000 ppm (cerca de 1,0 % em peso), preferivelmente de cerca de 5 ppm a cerca de 5000 ppm. As concentrações preferidas do um ou mais fluoroácidos nas composições de revestimento incluem de cerca de 5 ppm a cerca de 3000 ppm, mais preferivelmente de cerca de 10 ppm a cerca de 1000 ppm. A concentração final, naturalmente, dependerá da quantidade de água usada para preparar as composições de revestimento da invenção.

As composições de revestimento fornecidas de acordo com as várias formas de realização do método da invenção podem compreender ainda partículas estáveis em ácido. As partículas são consideradas estáveis em ácido se a mudança na viscosidade como medida em uma amostra de teste, como aqui descrito sob o subtítulo, “Procedimento de teste para partículas estáveis em ácido”, é de dez segundos ou menos, preferivelmente cinco segundos ou menos. Na maioria das formas de realização preferidas, as partículas estáveis em ácido terão uma mudança na viscosidade de um segundo ou menos. Tipicamente, quanto mais baixa a mudança na viscosidade mais estável as partículas são em ácido, isto é, em uma solução aquosa com um pH de 3 a 7.

O termo “mudança na viscosidade” aqui usado reflete a medição da viscosidade feita de acordo com o procedimento de teste descrito abaixo. Algumas partículas estáveis em ácido adequadas para o uso nas composições de acordo com a invenção, quando submetidas ao procedimento de teste descrito abaixo, podem acima de 96 horas realmente diminuir em viscosidade tal que a mudança medida na viscosidade é menor do que zero.

Procedimento de teste para as partículas estáveis em ácido:

Um tampão de acetato de sódio/ácido acético com um pH de cerca de 5,0 é preparado pela acidificação da solução com ácido clorídrico. Para 20 ml de solução tampão, 20 ml das partículas selecionadas, como uma dispersão aquosa, são adicionados. Como uma amostra de teste, a dispersão da partícula deve ter uma concentração de sólidos de cerca de 30 % em peso.

Se a dispersão da partícula selecionada tem uma % em peso mais alta, diluir a dispersão para 30 % em peso. A solução é depois agitada por dez minutos. A viscosidade da solução é medida depois da agitação como tempo zero, e depois medida novamente depois de repousar na temperatura ambiente por 96 horas.

A medição da viscosidade pode ser realizada usando um aparelho de Zahn Cup da Gardner Laboratory Division, Pacific Scientific Co. O copo de viscosidade Zahn é um copo pequeno na forma de U suspenso em um arame. O copo tem um orifício, que é disponível em vários tamanhos, na sua base. Por exemplo, o copo de Zahn #2 usado no teste da estabilidade em ácido é certificado para o ASTM D4212 com um diâmetro de orifício de 2,69 mm. A viscosidade de uma amostra é medida submergindo-se completamente o copo na amostra de teste. O copo é depois completamente retirado da amostra. O tempo em segundos a partir do momento que o topo do copo emerge da amostra até que uma porção da corrente escape da corrente que cai através do orifício é a medida da viscosidade da amostra. Assim, a mudança na viscosidade da solução é o tempo em segundos medido depois de 96 horas, menos o tempo em segundos medido no tempo zero.

Alternativamente, uma pessoa de habilidade comum pode determinar se as partículas são estáveis em ácido pela preparação de uma amostra de teste acidificada contendo as partículas como descrito, e simplesmente observando se existe qualquer indicação visível de espessamento, precipitação ou formação de gel em cerca de 96 horas na temperatura ambiente.

As partículas estáveis em ácido adequadas que podem ser usadas nas composições de revestimento e método de acordo com a presente invenção incluem, mas não são limitadas a, partículas de sílica fornecidas como uma suspensão coloidal, tal como, por exemplo, suspensões de sílica coloidal disponíveis da Grace Davison sob a marca Ludox[®] TMA, Ludox[®]

AM, Ludox[®] SK, e Ludox[®] SK-G. Estes tipos específicos de partículas de sílica são tratadas com um composto de alumínio. Por exemplo, Ludox[®]AM tem uma razão em peso de SiO₂:Al₂O₃ de cerca de 140:1 a 180:1. A sílica modificada por alumínio tal como Adelite[®] AT-20A obtida da Asahi Denim também pode ser usada.

As partículas estáveis em ácido podem ser relativamente esféricas na forma com um diâmetro médio de cerca de 2 nm a cerca de 80 nm ou de cerca de 2 nm a cerca de 40 nm, como medido pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As partículas também pode ser da forma de bastão com um comprimento médio de cerca de 40 nm a cerca de 300 nm, e um diâmetro médio de cerca de 5 nm a cerca de 20 nm. As partículas podem ser fornecidas como uma dispersão coloidal, por exemplo, como uma monodispersão em que as partículas têm uma distribuição de tamanho de partícula relativamente estreita. Alternativamente, a dispersão coloidal pode ser polidispersada em que as partículas têm uma distribuição do tamanho de partícula relativamente amplo.

As partículas de sílica estão tipicamente na forma de esferas separadas colocadas em suspensão em um meio aquoso. O meio também pode conter um polímero para melhorar a estabilidade da suspensão coloidal. O polímero pode ser um dos polímeros listados fornecidos abaixo. Por exemplo, certas formulações comercialmente disponíveis incluem um polímero para manter a estabilidade da dispersão durante a armazenagem. Por exemplo, Ludox[®] SK e Ludox[®] SK-G são duas formas comerciais de sílica coloidal que contêm um polímero de álcool polivinílico.

Deve ser entendido, que as composições de revestimento não requerem a presença de um polímero para manter a estabilidade em ácido das composições em um pH de 2 a 7. Entretanto, em algumas aplicações, um polímero pode ser adicionado às composições de revestimento para fornecer estabilidade em ácido ainda maior.

A concentração de partículas estáveis em ácido nas composições da invenção depende do tipo de partículas usadas e o tamanho relativo, por exemplo, diâmetro médio, das partículas. As composições de revestimento conterão de 0,005 % a 8 % em peso, 0,006 % a 2 % em peso, 5 0,007 % a 0,5 % em peso ou de 0,01 % a 0,2 % em peso, em uma base de peso seco de partículas estáveis em ácido.

As partículas de sílica estáveis em ácido podem ser partículas de sílica modificadas por alumínio. As partículas de sílica modificadas por alumínio terão uma razão em peso de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de cerca de 80:1 a cerca de 10 240:1, e de cerca de 120:1 a cerca de 220:1. A concentração de partículas de sílica modificadas por alumínio nas composições da invenção é de 0,005 % a 5 % em peso, de 0,006 % a 1 % em peso, de 0,007 % a 0,5 % em peso ou de 0,01 % a 0,2 % em peso, em uma base em peso seco de partículas estáveis em ácido.

15 Em uma outra forma de realização, as partículas estáveis em ácido podem ser partículas de sílica não modificadas por alumínio. Estas partículas de sílica são modificadas por algum processo, às vezes um processo patentado, que não é considerado por aqueles habilitados na técnica ser um processo de modificação com alumínio. As partículas de sílica não 20 modificadas por alumínio são negativamente carregadas e têm uma maioria de sítios de ácido silício neutralizados, por exemplo, por sódio ou amônia. Os exemplos de partículas de sílica não modificadas por alumínio que podem ser usados nas composições de revestimento incluem partículas coloidais da Nissan Chemical vendidas sob a marca Snowtex O e Snowtex[®] N. A 25 concentração de partículas de sílica não modificadas por alumínio nas composições da invenção é de 0,005 % a 5 % em peso, de 0,006 % a 1 % em peso, de 0,007 % a 0,5 % em peso ou de 0,01 % a 0,2 % em peso, em uma base de peso seco das partículas estáveis em ácido.

As composições de revestimento de acordo com várias formas

de realização da presente invenção também podem preferivelmente conter uma fonte de íons metálicos bivalentes (M^{2+}), preferivelmente íons cobre (Cu^{2+}), tal como, por exemplo, nitrato de cobre. Um ou mais metais bivalentes, preferivelmente cobre, podem ser incluídos nas composições de revestimento de acordo com a invenção em quantidades de 5 a 50 ppm. As quantidades preferidas de íon metálico bivalente pode variar de acordo com o método particular de aplicação de composição de revestimento. Por exemplo, quando uma composição de revestimento de acordo com as várias formas de realização da presente invenção é aplicada a um substrato metálico via imersão, um teor preferido de íon metálico bivalente pode ser de 10 a 30 ppm. As quantidades preferidas de íon metálico bivalente usadas quando uma composição de revestimento de acordo com as várias formas de realização da presente invenção é aplicada a um substrato metálico via pulverização pode ser de 5 a 15 ppm.

As composições de revestimento da invenção também contêm água. A água é usada para diluir a composição de revestimento da invenção, e fornece estabilidade de duração relativamente longa para a composição. Por exemplo, uma composição que contém menos do que cerca de 40 % em peso de água é mais provável de polimerizar ou “formar gel” comparada com uma composição de revestimento com cerca de 60 % ou mais em peso de água sob condições de armazenagem idênticas. Embora as composições de revestimento da invenção tipicamente aplicadas ao substrato conterão cerca de 92 % de água ou mais, deve ser entendido que uma composição de revestimento da invenção também inclui uma composição de formulação concentrada com 60 % a 92 % em peso água. O usuário final simplesmente dilui a formulação concentrada com água adicional para se obter uma concentração de composição de revestimento ideal para uma aplicação de revestimento particular.

A composição de revestimento da invenção pode ser fornecida

como uma composição de revestimento pronta para o uso, como uma composição de revestimento concentrada que é diluída com água antes do uso, como uma composição de reabastecimento ou como um sistema de revestimento de componente múltiplo. Em um sistema de revestimento de dois componentes o fluoroácido é armazenado separadamente das partículas. O fluoroácido e as partículas são depois misturados antes do uso pelo usuário final.

A concentração de cada um dos respectivos constituintes das composições de revestimento, naturalmente, serão dependentes de se a composição de revestimento a ser usada é uma composição de revestimento de reabastecimento, uma composição de revestimento concentrada ou uma composição de revestimento pronta para o uso. Uma composição de revestimento de reabastecimento pode ser fornecida e usada por um usuário final para restaurar uma concentração ideal de constituintes de uma composição de revestimento a um banho de revestimento conforme os constituintes são consumidos durante o revestimento de substratos. Como um resultado, uma composição de revestimento de reabastecimento necessariamente terá uma concentração mais alta de partículas estáveis em ácido ou fluoroácidos do que a composição de revestimento usada para revestir o substrato.

Nas várias formas de realização dos métodos de acordo com a presente invenção, um substrato metálico é contatado com a composição de revestimento. Uma composição de revestimento da invenção pode ser aplicada a um substrato metálico para formar um revestimento resistente à corrosão. Os substratos metálicos que podem ser passivados (fornecidos com resistência à corrosão realçada) pelas composições de revestimento da invenção e contatados com as mesmas nos métodos da invenção incluem aço laminado a frio, aço laminado a quente, aço inoxidável, aço revestido com metal zinco, ligas de zinco tais como aço eletro galvanizado, *galvalume*,

galvanneal, e aço galvanizado por imersão a quente, ligas de alumínio e substratos de aço revestidos com alumínio. A invenção também oferece a vantagem de que os componentes contendo mais do que um tipo de substrato metálico podem ser passivados em um único processo por causa da ampla
5 faixa de substratos metálicos que podem ser passivados pelas composições de revestimento da invenção.

O substrato metálico é usualmente limpo para remover a graxa, sujeira ou outros materiais estranhos usando-se procedimentos e materiais de limpeza convencionais, por exemplo, limpadores alcalinos brandos ou fortes. O substrato metálico é depois enxaguado com água ou uma
10 solução de ácido aquosa.

Uma composição de revestimento da invenção é aplicada aos substratos metálicos em qualquer número de modos conhecidos na técnica. Dois dos métodos mais preferidos são pulverização e imersão. A espessura e a
15 composição do revestimento curado sobre o substrato metálico depende de vários fatores incluindo o tamanho da partícula, concentração da partícula, e tempo de exposição ou tempo em contato com a composição de revestimento.

Os revestimentos da invenção no geral têm um peso de revestimento de 5 mg/pé quadrado ($53,8 \text{ mg/m}^2$) a 500 mg/pé quadrado (5382 mg/m^2), e preferivelmente de 20 mg/pé quadrado ($215,2 \text{ mg/m}^2$) a 150 mg/pé quadrado (1614 mg/m^2). Os pesos de revestimento podem variar pelo
20 substrato.

A seguir do tratamento de um substrato metálico com uma composição de revestimento, a composição de revestimento pode ser secada no lugar sobre a superfície do substrato metálico. Alternativamente, a
25 composição de revestimento aplicada pode ser enxaguada, preferivelmente com água, para remover a composição de revestimento em excesso, e depois secada. A secagem pode ser feita em qualquer temperatura. As temperaturas típicas convenientes são de 100 °F ($37,8^\circ \text{ C}$) a 300 °F ($148,9^\circ \text{ C}$). As

condições de secagem selecionadas dependem das preferências do cliente, espaço disponível, e o tipo de revestimento de acabamento usado. Por exemplo, um revestimento em pó tipicamente requer uma superfície seca antes da aplicação comparada com um revestimento com base em água.

5 Alternativamente, por exemplo, onde uma tinta de eletro-revestimento aquosa deva ser aplicada, a secagem não é necessária.

Nas várias formas de realização dos métodos de acordo com a presente invenção, um ou mais componentes selecionados do grupo que consiste de compostos isentos de flúor de um elemento M como definidos
10 acima, compostos de metal do Grupo 2, compostos de metal do Grupo 12, compostos do Grupo 13, compostos do Grupo 14, e combinações dos mesmos é adicionado à composição de revestimento. Como debatido acima, o um ou mais componentes podem ser adicionados antes, durante e/ou depois de contatar um substrato metálico com a composição de revestimento.

15 Os compostos isentos de flúor de um elemento M adequados para a adição a uma composição de revestimento de acordo com a presente invenção incluem, por exemplo, vários óxidos, carbonatos, nitratos, e sulfatos, de Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge, e/ou B. Preferivelmente, o elemento M do composto isento de flúor é o mesmo como o elemento M do fluoroácido.
20 Assim, por exemplo, se o fluoroácido compreende um fluorozirconato, um composto de zircônio isento de flúor pode ser adicionado à composição de revestimento. Em várias formas de realização preferidas, onde o fluoroácido compreende zircônio, o composto isento de flúor compreende carbonato de zircônio básico.

25 Os compostos de metal do Grupo 2 e compostos de metal do Grupo 12 adequados que podem ser adicionados à composição de revestimento de acordo com a presente invenção incluem, mas não são limitados a, sais de cálcio, magnésio e zinco. Um composto preferido é nitrato de zinco.

Os compostos adequados do Grupo 13 e compostos do Grupo 14 que podem ser adicionados à composição de revestimento de acordo com a presente invenção incluem, mas não são limitados a, óxidos de silício, alumínio e boro, nitratos e sulfatos.

5 Em várias formas de realização preferidas de métodos de acordo com a presente invenção, combinações de compostos isentos de flúor de um elemento M como definido acima, compostos de metal do Grupo 2, compostos de metal do Grupo 12, compostos do Grupo 13, e compostos do Grupo 14 são adicionados à composição de revestimento. Por exemplo, em
10 uma forma de realização preferida, uma combinação de carbonato de zircônio básico e nitrato de zinco é adicionada à composição de revestimento.

 Em várias formas de realização preferidas de métodos de acordo com a presente invenção, os métodos compreendem ainda determinar o teor de fluoreto livre da composição de revestimento. Como aqui usado,
15 fluoreto livre refere-se aos íons de fluoreto não ligados, não complexados presentes na composição. Em várias formas de realização preferidas de métodos de acordo com a presente invenção, os métodos compreendem ainda determinar o teor de fluoreto livre da composição de revestimento e razão molar de fluoreto total:elemento M da composição de revestimento. O
20 fluoreto total refere-se à quantidade de fluoreto livre e todo o fluoreto ligado ou complexado como um composto de flúor ou um íon poliatômico. Em várias formas de realização preferidas de métodos de acordo com a presente invenção, o teor de fluoreto livre, e opcionalmente a razão molar de fluoreto total:elemento M, o(s) valor(es) pode(m) ser determinado(s) tal que o um ou
25 mais componentes podem ser adicionados à composição de revestimento para ajustar a(s) propriedade(s) da composição de revestimento a um valor(es) desejado(s).

 Como aqui usado, “determinar” não necessariamente requer qualquer grau particular de exatidão ou precisão. Além disso, o mesmo não

implica necessariamente uma medição específica. Determinar cada um ou ambos os valores pode incluir estimativa, cálculos com base no uso da composição e teor de metal em revestimentos preparados usando a composição, etc.

5 Assim, o teor de fluoreto livre, a razão molar de fluoreto total:elemento M ou ambos podem ser determinados e o um ou mais componentes podem ser adicionados para ajustar a propriedade a um valor desejado. A quantidade de elemento M pode ser aumentado, sem afetar a concentração de flúor, via a adição de um composto isento de flúor do elemento M. A adição de compostos isentos de flúor de um elemento M,
10 compostos de metal do Grupo 2, compostos de metal do Grupo 12, compostos do Grupo 13, e/ou compostos do Grupo 14 pode ajustar o teor de flúor livre.

Quando do ajuste da razão molar de fluoreto total:elemento M, se determinado pela medição, um valor desejado pode ser 4:1 a 24:1. Mais preferivelmente, a razão molar de fluoreto total:elemento M é ajustada de 4:1
15 a 18:1, e em ordem crescente de preferência aos valores de 4:1 a 17,5:1; 4:1 a 17:1; 4:1 a 16:1; 4:1 a 15:1; 4:1 a 14:1; 4:1 a 13:1; 4:1 a 12:1; 4:1 a 11:1; 4:1 a 10:1; 4:1 a 9:1; e 4:1 a 8,5:1.

Quando do ajuste do teor de fluoreto livre, se determinado pela
20 medição, um valor desejado adequado é de cerca de 5 a cerca de 155 ppm, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 100 ppm, e em ordem crescente de preferência, de cerca de 5 ou cerca de 10 a: abaixo de cerca de 100 ppm; abaixo de cerca de 85 ppm; abaixo de cerca de 80 ppm; abaixo de cerca de 75 ppm; abaixo de cerca de 55 ppm; abaixo de cerca de 45 ppm; abaixo de cerca
25 de 32,5 ppm; abaixo de cerca de 30 ppm; abaixo de cerca de 27,5 ppm; abaixo de cerca de 25 ppm; abaixo de cerca de 22,5 ppm; e abaixo de cerca de 20 ppm.

Em várias formas de realização preferidas da invenção, o teor de fluoreto livre de uma composição de revestimento é determinado medindo-

se, e preferivelmente ajustado com a medição subsequente para determinar o valor resultante ou ajustado. Tal determinação, ajuste e determinação subsequente podem ser realizados uma ou múltiplas vezes durante o uso de uma composição de revestimento. Em várias formas de realização da presente invenção, tanto a razão molar de fluoreto total:elemento M quanto o teor de fluoreto livre são ajustados aos valores desejados. As combinações de valor desejadas pode incluir qualquer combinação dos valores mencionados acima.

O teor de fluoreto livre pode ser determinado medindo-se com um eletrodo seletivo em íon medindo-se os milivolts relativos (RmV) da composição usando um eletrodo seletivo em íon em relação a uma solução de fluoreto padrão. O teor de fluoreto livre é diretamente proporcional a RmV. A razão molar de fluoreto total:elemento M pode ser determinada medindo-se com um eletrodo seletivo em íon em combinação com outros métodos analíticos conhecidos na técnica. Por exemplo, o fluoreto total pode ser determinado tratando-se primeiro uma amostra com um ou mais reagentes que causam a liberação de qualquer F complexado e/ou ligado, usando depois um eletrodo seletivo em íon para medir o teor de fluoreto. Em conjunção com uma tal medição do fluoreto total, técnicas analíticas para metal padrão, tais como, por exemplo, ICP (plasma indutivamente ligado) e técnicas fotométricas, podem ser usadas para determinar o teor de M.

Como debatido acima, cada um ou ambos os valores podem ser estimados ou calculados, mas preferivelmente, determinar cada um dos valores inclui uma medição.

A invenção será agora descrita em mais detalhes com referência aos seguintes exemplos não limitantes.

EXEMPLOS

Avaliação do Teste de APGE em CRS – Exemplos G, 1 & 2 e Ex. Comp. 3 & 4:

Três composições de revestimento de acordo com as formas de

realização da presente invenção, (G, I e H), foram preparadas misturando-se o componente mostrado abaixo na Tabela 1a com água para formar composições de revestimento aquosas. Adicionalmente, como mostrado na Tabela 1a, duas formulações comparativas, (CIII e CIV), foram similarmente preparadas. Finalmente, uma amostra de controle foi preparada.

Tabela 1a

Formula #	Zr (H ₂ ZrF ₆) (ppm)	Zr (ZBC) (ppm)	Si (ppm)	SiO ₂ (ppm)	Cu (ppm)	F (ppm)	Zn (ppm)
G	775	-	10	-	20	-	250
I	128	22	-	50	20	-	250
II	128	22	-	50	20	-	-
CIII	150	-	-	50	20	400	250
CIV	150	-	-	50	20	400	-
Controle	150	-	-	50	20	-	-

Como mostrado abaixo na Tabela 1b, a proteção contra a corrosão fornecida pela Fórmula G, Fórmula I e Fórmula II, é superior à proteção fornecida pela Fórmula Comparativa III e Fórmula Comparativa IV.

Depois de um teste de APGE de 15 ciclos (FLTM B1123-01), a distância de fluência máxima do registro sobre o aço laminado a frio revestido para as Fórmulas G, I e II foi menor do que metade daquela das Fórmulas III e IV. Embora não tão protetor quanto o Exemplo de Controle, as composições da invenção estão muito mais próximas do que as Fórmulas comparativas III e IV. Os dados apresentados abaixo na Tabela 1b são mostrados graficamente na Fig. 1.

Tabela 1b

Amostras	Fórmula	Fluência Máxima de Registro (mm)					
		1st	2nd	3rd	4th	média	
Controle	Controle	0,88	0,82	0,82	0,76	0,82	
A1-1	G	2,64	1,32	1,65	1,34	1,74	1,85
A1-2		1,74	2,10	1,76	1,78	1,85	
A2-1	I	1,72	1,18	1,23	1,44	1,39	1,31
A2-2		1,35	1,39	1,29	1,22	1,31	
A3-1	II	1,50	1,97	1,38	1,37	1,56	1,52
A3-2		1,64	1,44	1,47	1,51	1,52	
A4-1	CIII	5,86	6,27	6,65	5,37	6,04	5,96
A4-2		5,82	5,48	6,51	6,04	5,96	
A5-1	CIV	2,88	3,54	3,16	2,51	3,02	3,77
A5-2		3,31	3,79	4,46	3,50	3,77	

Os valores de fluência mostrados na Tabela 1b foram determinados medindo-se a distância da linha de registro até o final da linha mais distante de corrosão. A corrosão foi avaliada depois de 15 ciclos. Cada painel de aço laminado a frio foi pré-tratado com uma composição, (G, I, II, III ou IV), e depois revestido com um revestimento de topo de tinta. Uma linha de registro foi desenhada através de 80-80 % da largura do painel em uma profundidade que expõem o substrato.

Estudo do Fluoreto Livre:

As composições de revestimento de acordo com várias formas de realização da presente invenção foram preparadas misturando-se os ingredientes mostrados abaixo como a Fórmula 1-8. Um sal de fluoreto, a saber o bifluoreto de amônio (NH_4HF_2) na fórmula 3 & 4, foi adicionado para envelhecer artificialmente o banho de composição pelo aumento do teor de fluoreto livre.

15 Fórmula 1 F/Zr: 5:1

Matéria Prima	Fórmula Molecular	Peso
Água DI	H_2O	964,77
Ácido fluorozircônico	H_2ZrF_6 (40 %)	23,66
Zircônio	ZrO_2 (37-43 %), Zr (29,61 %)	2,82
Sílica	SiO_2 (33 %)	5,05
Sol. 18 % de Nitrato de Cobre	Cu (18 %)	3,70
Total		1000

Fórmula 2 F/Zr: 5:1

Matéria Prima	Fórmula Molecular	Peso
Água DI	H_2O	961,49
Ácido fluorozircônico	H_2ZrF_6 (40 %)	23,66
Zircônio	ZrO_2 (37-43 %), Zr (29,61 %)	2,82
Sílica	SiO_2 (20 %)	8,33
Sol. 18 % de Nitrato de Cobre	Cu (18 %)	3,70
Total		1000

Fórmula 3 F/Zr: 7:1

Matéria Prima	Fórmula Molecular	Peso
Água DI	H_2O	961,31
Ácido fluorozircônico	H_2ZrF_6 (40 %)	28,39
Bifluoreto de Amônio	NH_4HF_2	1,55
Sílica	SiO_2 (33 %)	5,05
Sol. 18 % de Nitrato de Cobre	Cu (18 %)	3,70
Total		1000

Fórmula 4

F/Zr: 7:1

Matéria Prima	Fórmula Molecular	Peso
Água DI	H ₂ O	958,03
Ácido fluorozircônico	H ₂ ZrF ₆ (40 %)	28,39
Bifluoreto de Amônio	NH ₄ HF ₂	1,55
Sílica	SiO ₂ (20 %)	8,33
Sol. 18 % de Nitrato de Cobre	Cu (18 %)	3,70
Total		1000

Fórmula 5

F/Zr: 6:1

Matéria Prima	Fórmula Molecular	Peso
Água DI	H ₂ O	944,1
HF	HF (95 % de F)	13,38
Sol. de oxinitrato de zircônio	ZrO ₂ (20 % p/p), S.G. 1,43	33,77
Sílica	SiO ₂ (33 %)	5,05
Sol. 18 % de Nitrato de Cobre	Cu (18 %)	3,70
Total		1000

Fórmula 6

F/Zr: 6:1

Matéria Prima	Fórmula Molecular	Peso
Água DI	H ₂ O	940,82
HF	HF (95 % de F)	13,38
Sol. de oxinitrato de zircônio	ZrO ₂ (20 % p/p), S.G. 1,43	33,77
Sílica	SiO ₂ (20 %)	8,33
Sol. 18 % de Nitrato de Cobre	Cu (18 %)	3,70
Total		1000

Fórmula 7

F/Zr: 6:1

Matéria Prima	Fórmula Molecular	Peso
Água DI	H ₂ O	962,86
Ácido fluorozircônico	H ₂ ZrF ₆ (40 %)	28,39
Sílica	SiO ₂ (33 %)	5,05
Sol. 18 % de Nitrato de Cobre	Cu (18 %)	3,70
Total		1000

5 Fórmula 8

F/Zr: 6:1

Matéria Prima	Fórmula Molecular	Peso
Água DI	H ₂ O	959,58
Ácido fluorozircônico	H ₂ ZrF ₆ (40 %)	28,39
Sílica	SiO ₂ (20 %)	8,33
Sol. 18 % de Nitrato de Cobre	Cu (18 %)	3,70
Total		1000

Substratos de aço laminados a frio foram revestidos com cada composição e a proteção contra a corrosão foi avaliada como na Tabela 1b. Os resultados são mostrados abaixo na Tabela 2a. Adicionalmente, o fluoreto livre foi medido e comparado com Mv relativo para cada composição. Estes dados são apresentados na Tabela 2b e são mostrados graficamente na Fig. 2.

Tabela 2a. Painel de APGE do Estudo de Fluoreto

		mm de Fluência (através do registro)									
	Painel ID	Trecho 1	Trecho 2	Trecho 3	Trecho 4	Média	Média Total	½ Média	½ Média Total		
Fórmula 1	CRS1-1	4,01	4,37	6,56	5,43	5,09		2,55			
	CRS1-2	5,06	4,59	9,97	7,02	6,66	6,11	3,33			3,06
	CRS1-3	5,34	8,49	6,48	6,04	6,59		3,29			
Fórmula 2	CRS2-1	4,73	5,99	4,10	4,48	4,83		2,41			
	CRS2-2	3,51	5,23	3,67	3,93	4,09	4,29	2,04			2,15
	CRS2-3	4,10	3,75	4,00	4,00	3,96		1,98			
Fórmula 3	CRS3-1	2,37	3,73	2,56	2,67	2,83		1,42			
	CRS3-2	2,79	2,79	2,86	3,76	3,05	2,76	1,53			1,38
	CRS3-3	2,59	2,42	2,21	2,37	2,40		1,20			
Fórmula 4	CRS4-1	3,39	3,23	2,56	3,25	3,11		1,55			
	CRS4-2	3,1	4,25	3,68	3,21	3,56	3,33	1,78			1,67
	CRS4-3	3,2	3,54	3,55	3,03	3,33		1,67			
Fórmula 5	CRS5-1	5,33	7,88	8,41	17,86	9,87		4,94			
	CRS5-2	5,49	4,66	5,04	7,75	5,74	8,00	2,87			4,00
	CRS5-3	6,47	5,16	10,04	11,89	8,39		4,20			
Fórmula 6	CRS6-1	5,96	5,36	5,05	5,01	5,35		2,67			
	CRS6-2	5,37	4,57	5,05	4,57	4,89	4,89	2,45			2,44
	CRS6-3	4,05	5,36	3,76	4,56	4,43		2,22			
Fórmula 7	CRS7-1	4,59	5,15	5,02	4,32	4,77		2,39			
	CRS7-2	5,4	5,33	5,31	4,27	5,08	4,60	2,54			2,30
	CRS7-3	4,41	3,41	3,98	3,98	3,95		1,97			
Fórmula 8	CRS8-1	3,36	4,97	2,58	3,83	3,69		1,84			
	CRS8-2	3,32	3,66	3,41	3,60	3,59	3,59	1,75			1,79
	CRS8-3	3,68	3,74	3,26	3,66	3,59		1,79			

Tabela 2b

	pH	Relativo (mV)	F ⁻ livre - (ppm)	F ⁻ total - (ppm)	Temp. (°C)
Fórmula 1	4,00	-81,5	6,76	155	26
Fórmula 2	3,98	-75,8	5,88	154	27
Fórmula 3	4,00	-124,3	37,1	195	27
Fórmula 4	4,00	-124,5	37,4	194	27
Fórmula 5	4,01	-96,6	12,3	161	27
Fórmula 6	4,01	-97,8	12,9	160	27
Fórmula 7	4,00	-99,4	13,7	156	27
Fórmula 8	3,99	-105,6	17,6	169	27

Estudo de Fluoreto livre II:

Composições de revestimento de acordo com várias formas de realização da presente invenção foram preparadas misturando-se água e ácido fluorozircônico, e ajustando o teor de fluoreto livre por intermédio da adição de nitrato de alumínio e/ou bifluoreto de amônio. Duas composições comparativas tendo teores de fluoreto livre de 343 ppm foram também avaliadas. Finalmente, Bonderite® 958, um produto de zincofosfatização comercialmente disponível (Henkel Corp., Madison Heights, MI) foi avaliado para propósitos comparativos.

Apenas o teor de fluoreto livre e as razões de fluoreto total:zircônio foram variados, como mostrado abaixo na Tabela 3. Cada composição foi depois testada e avaliada quanto ao desempenho de corrosão usando um outro método de teste de painel (GMW 14872). O desempenho de corrosão de cada formulação é mostrado abaixo na Tabela 3. De acordo com GMW 14872, cada painel foi pré-tratado com uma formulação e revestido no topo com uma tinta, e registrada como acima. Cada painel foi depois submetido a 31 ciclos, e a corrosão foi medida. A corrosão é medida a partir de uma extremidade de cada linha de corrosão através da linha de registro até a outra extremidade da linha de corrosão, ao invés do registro até a extremidade mais afastada.

Tabela 3.

F Livre (ppm)	RmV	Razão Molar de F:Zr Total	Zr (ppm)	Corrosão Cíclica Média (mm)
8	-90	6	150	6,1
19	-110	6		5,4
15	-105	10,5		5,2
28	-120	10,5		4,0
53	-135	10,5		5,7
8	-90	12		3,9
19	-110	12		5,0
43	-130	12		3,8
99	-150	12		5,7
8	-90	15		7,3
28	-120	15		6,7
99	-150	15		4,8
8	-90	18		3,1
19	-110	18		3,6
43	-130	18		6,6
99	-150	18		3,6
8	-90	24		7,8
19	-110	24		5,7
28	-120	24		3,7
43	-130	24		4,0
99	-150	24	4,1	
8	-90	6	750	5,9
53	-135	6		5,0
28	-120	8		5,0
99	-150	8		3,8
8	-90	9		6,0
53	-135	9		5,0
343	-180	9		9,1
28	-120	10		4,4
99	-150	10		4,0
8	-90	12		8,6
53	-135	12		5,4
343	-180	12		11,4
Bonderite 958 Controle				5,3

Como mostrado na Tabela 3, as composições de acordo com várias formas de realização da presente invenção exibem desempenho de corrosão comparável com, e em muitos casos melhor do que o da composição de zinco-fosfatização comercialmente disponível.

Será avaliado por aqueles habilitados na técnica que mudanças podem ser feitas às formas de realização descritas acima sem divergir do amplo conceito inventivo destes. É entendido, portanto, que esta invenção não é limitada às formas de realização particulares divulgadas, mas é intencionada a abranger modificações dentro do espírito e escopo da presente invenção como definido pelas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método, caracterizado pelo fato de que compreende:

fornecer uma composição de revestimento que compreenda água, um composto de fluoroácido da fórmula geral (I):



5 em que p é 1 ou 2; q é 1; r é 2, 3, 4, 5 ou 6; e s é 0, 1 ou 2; X representa pelo menos um cátion selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, amônio, metais alcalino terrosos e metais alcalinos; e M representa pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste de Ti e Zr;

10 contatar múltiplos substratos metálicos individuais selecionados de aço laminado a frio, aço laminado a quente, aço inoxidável, aço revestido com metal zinco, ligas de zinco, ligas de alumínio e substratos de aço revestidos com alumínio com a composição de revestimento; e

15 contatar múltiplos substratos individuais adicionando à composição de revestimento um componente selecionado do grupo que consiste de compostos isentos de flúor de um elemento M, sendo o mesmo que M na fórmula (I),

20 em que o teor de fluoreto livre e a razão molar de fluoreto total:elemento M da composição são determinados e o componente é adicionado para ajustar o teor de fluoreto livre para 5 a 155 ppm, e a razão molar de fluoreto total:elemento M para 4:1 a 24:1

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de revestimento compreende ainda íons Cu^{2+} .

25 3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o fluoroácido é selecionado de ácido fluorozircônico.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto isento de flúor de um elemento M compreende carbonato de zircônio básico.

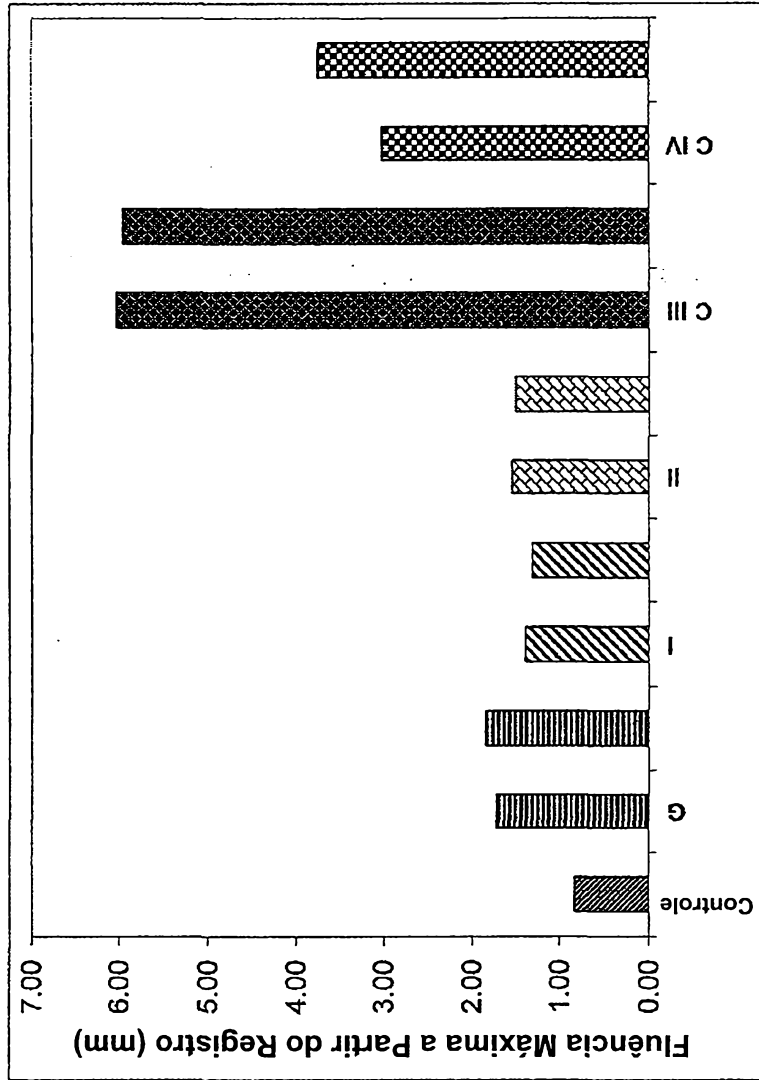


Fig. 1

$y = 0.2949e^{-0.0388x}$
 $R^2 = 0.9985$

Relative (mV) versus Fluoreto Livre (ppm)

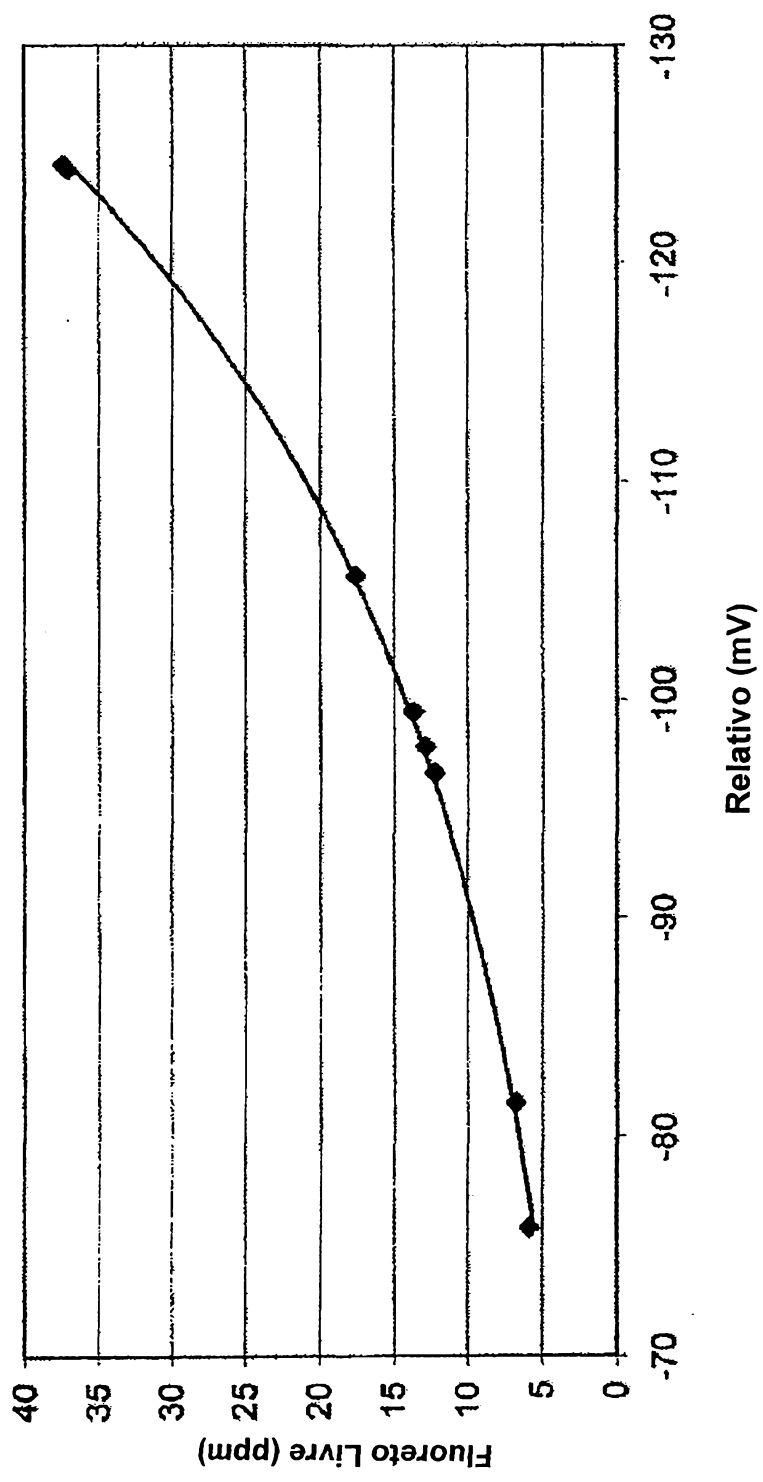


Fig. 2