



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 94843 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C23C022/83 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1990.07.27

(30) *Prioridade:* 1989.07.28 DE 3924984

(43) *Data de publicação do pedido:*
1991.04.18

(45) *Data e BPI da concessão:*
12/96 1996.12.26

(73) *Titular(es):*

METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT
REUTERWEG 14 D-6000 FRANKFURT AM MAIN
DE

(72) *Inventor(es):*

DIETER HAUFFE DE
THOMAS KOLBERG DE
HORST GEHMECKER DE
WERNER RAUSCH DE
GERHARD MULLER DE

(74) *Mandatário(s):*

ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO
RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A POST-LAVAGEM PASSIVANTE DE CAMADAS DE FOSFATAÇÃO UTILIZANDO SOLUÇÕES AQUOSAS QUE CONTÊM FLUOROZIRCONATO DE ALUMÍNIO

(57) *Resumo:*

POST-LAVAGEM; FOSFATAÇÃO; METAIS; PASSIVANTE;
FLUOROZIRCONATO

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 94.843

REQUERENTE: METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, com sede em Reuterweg 14,D - 6000 Frankfurt am Main, República Federal da Alemanha,

EPÍGRAFE: "Processo para a post-lavagem passivante de camadas de fosfatação utilizando soluções aquosas que contêm fluorozirconato de alumínio"

INVENTORES: Dipl.-Ing. Dieter Hauffe,
Dipl-Ing. Thomas Kolberg,
Techn. Ing. Gerhard Muller,
Dr. Chem. Horst Gehmecker,
Dr. Chem. Werner Rausch,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

República Federal da Alemanha, 28.07.1989, sob o No.:
P 39 24 984.O,

4

METALLGESELLSCHAFT ARTIENGESELLSCHAFT

"PROCESSO PARA A POST-LAVAGEM PASSIVANTE DE CAMADAS DE FOSFATAÇÃO
UTILIZANDO SOLUÇÕES AQUOSAS QUE CONTÊM FLUOROZIRCONATO DE ALUMÍ-
NIO"

DESCRIÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo para a post-lavagem passivante de camadas de fosfato sobre metais, particularmente aço, aço zincado, aço revestido com ligas de zinco e alumínio, antes da pintura ou da aplicação de adesivos, por meio de soluções aquosas isentas de crômio.

O processo de fosfatação é utilizado em grande escala industrialmente para a preparação de superfícies metálicas antes de uma subsequente aplicação de tinta. As camadas de fosfato assim formadas têm como resultado, entre outros benefícios, uma melhor adesão das películas de tinta sobre os metais, um aumento da resistência à corrosão e uma inibição de alterações por baixo da superfície da tinta em zonas atacadas nas películas de tinta em virtude de solicitações de corrosão. As propriedades de protecção das camadas de fosfato são ainda melhoradas se se submeterem estas últimas a uma post-lavagem passivante.

Obtêm-se boas propriedades técnicas de utilização se se fizer a post-lavagem passivante com base em soluções de crômio hexavalente e/ou bivalente. No entanto, constitui um inconveniente a toxicidade dos compostos de crômio trivalente e, especialmente, hexavalentes.

Na patente de invenção norte-americana número US-A-4376000, descreve-se um agente de post-lavagem isento de crômio à base de polivinil-fenol. No entanto, este agente tem de ser utilizado em concentrações comparativamente elevadas de modo que a sua utilização provoca uma poluição indesejada de água de esgoto, particularmente por causa de ser necessário um elevado consumo de oxigênio para a sua decomposição.

Na patente de invenção norte-americana número US-A-3695942, descreve-se a utilização de compostos solúveis de zircônio para o tratamento posterior de camadas de conversão. Os agentes de post-lavagem contêm, além de zircônio, catiões de metais alcalinos e de amônio. Menciona-se expressamente um aviso contra a utilização de catiões de metais alcalino-terrosos. Eles são empregados a um valor do pH compreendido entre 3 e 8,5. No entanto, estes agentes de post-lavagem não atingem o mesmo nível de qualidade dos agentes que contêm crômio.

A patente de invenção norte-americana número US-A-3895970 refere-se à utilização de agentes de post-lavagem aquosos ácidos

para o tratamento de camadas de fosfatação à base de fluoretos simples e complexos e menciona, do grupo dos compostos de zircônio, o fluoreto de cromo e zircônio e o fluoreto de zircônio. Com a excepção do fluoreto de cromo e zircônio, os produtos mencionados na memória descritiva desta patente de invenção satisfazem apenas requisitos médios. O fluoreto de cromo e zircônio tem, no entanto, ainda o já mencionado inconveniente de ser tóxico.

O objectivo da presente invenção é proporcionar um processo para a post-lavagem passivante de camadas de fosfato aplicadas sobre metais antes da pintura ou antes da aplicação de adesivos que não possua os inconvenientes dos processos conhecidos e se caracterize por uma maior protecção contra a corrosão, assim como muita boa adesão a tinta e a cola e que não seja poluente do meio ambiente ou o seja apenas muito ligeiramente.

Este objectivo é atingido utilizando o processo do tipo mencionado, antes que corresponde à invenção que se caracteriza pelo facto de se lavarem as superfícies metálicas fosfatadas com soluções aquosas que contêm fluorozirconato de alumínio com uma proporção molar de Al : Zr : F de (0,15 a 0,67) : 1 : (5 a 7), em que a concentração total de Al + Zr + F está compreendida entre 0,1 e 2,0 g/l e o seu valor de pH está regulado de maneira a ficar compreendido entre 3 e 5.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, lavam-se as superfícies metálicas fosfatadas com soluções aquosas cuja concentração total em Al + Zr + F está compreendida entre 0,2 e 0,8 grama/litro.

O processo de acordo com a presente invenção é apropriado para todos os tipos de camadas de fosfato que podem ser aplicadas sobre metais, especialmente sobre aço, aço zincado e revestido com liga de zinco, aço aluminizado, zinco, ligas de zinco, alumínio e ligas de alumínio. Essas camadas de fosfato contêm, entre outros, fosfato de zinco, fosfato de ferro, fosfato de manganês, fosfato de cálcio, fosfato de magnésio, fosfato de níquel, fosfato de cobalto, fosfato de zinco e ferro, fosfato de zinco e manganês, fosfato de zinco e cálcio e outros tipos de camadas com dois ou também mais catiões bivalentes. O processo é especialmente apropriado para tratar as camadas de fosfato que se formam pelo processo de fosfatação com baixo teor de zinco com ou sem a adição de outros catiões, tais como Mn, Ni, Co, Mg.

Depois da fosfatação, as superfícies metálicas são convenientemente lavadas com água, antes de serem submetidas a tratamento posterior, como, por exemplo, imersão, pulverização, inundação ou laminação, por meio do processo de acordo com a presente invenção.

5

Os agentes de post-lavagem que são utilizados no processo de acordo com a presente invenção podem ser quimicamente classificados como pertencentes ao grupo dos fluorozirconatos de alumínio fracamente ácidos. A sua preparação pode fazer-se, por exemplo, dissolvendo em primeiro lugar zircônio metálico ou carbonato de zircônio em ácido fluorídrico aquoso de maneira a formar-se ácido fluorozircônico complexo. Em seguida, adiciona-se alumínio metálico ou hidróxido de alumínio e deixa-se dissolver. Não obstante a via de preparação descrita ser a preferida, os agentes de post-lavagem podem também preparar-se de acordo com outros processos.

De acordo com uma forma de realização especialmente preferida da presente invenção, lavam-se as superfícies metálicas fosfatadas com soluções aquosas que contêm, adicionalmente, pelo menos um dos aniões benzoato, caprilato, etil-hexanoato ou salicilato, em uma concentração total compreendida entre 0,05 a 0,5 grama/litro. Desta maneira, provoca-se especialmente um posterior aumento de protecção contra a corrosão das partes não revestidas. Os aniões podem ser adicionados por intermédio dos correspondentes ácidos ou dos sais.

A regulação do valor de pH das soluções de post-lavagem realiza-se, de preferência, com catiões de bases voláteis. Entre elas contam-se especialmente amônio, etanolamônio, assim como dietanolamônio e trietanolamônio.

-6-

A utilização da post-lavagem passivante das superfícies metálicas fosfatadas pode realizar-se por imersão, alagamento, pulverização e molhagem, por exemplo por aplicação por meio de rolos. Os tempos de tratamento estão compreendidos entre um segundo e dois minutos. A temperatura de aplicação pode variar desde a temperatura ambiente até cerca de 80°C. Geralmente, preferem-se temperaturas compreendidas entre 20 e 50°C. Para a preparação do banho de post-lavagem, utiliza-se, de preferência, água completamente desionizada ou com pequenos teores de sais. Águas com um elevado teor de sais são menos apropriadas para a preparação dos banhos.

Uma outra forma de realização vantajosa da presente invenção prevê que as superfícies metálicas fosfatadas sejam depois lavadas com água completamente desionizada.

O processo de acordo com a presente invenção é utilizado como preparação prévia das superfícies metálicas fosfatadas antes da aplicação de tintas ou de adesivos. O processo melhora a adesão das películas orgânicas ao substrato metálico, melhora a resistência das películas orgânicas contra a formação de bolhas devido a ataques corrosivos e inibe a actuação devida a corrosão de zonas atacadas da película. O processo verificou-se ser especialmente vantajoso em associação com tintas aplicadas por electro-imersão catódica, tintas pulverizadas, tintas com elevado teor de sólidos contendo pequenas percentagens de

dissolventes ou tintas em que a água é o dissolvente principal.

O processo de acordo com a presente invenção é em seguida esclarecido mais completamente por meio do Exemplo seguinte :

EXEMPLO

Chapas de aço, de aço galvanizado electroliticamente e de AlMgSi desengorduradas foram tratadas com um processo de fosfatação com uma pequena quantidade de zinco modificado com manganês durante dois minutos a 55°C, por pulverização.

A solução de fosfatação tinha a seguinte composição :

0,7	g/l Zn	0,04	g/l Fe (III)
1,0	g/l Mn	13	g/l P ₂ O ₅
1,0	g/l Ni	2,1	g/l NO ₃
2,9	g/l Na	0,3	g/l F
0,15	g/l NH ₄	0,07	g/l NO ₂

Sobre os três substratos metálicos, formaram-se camadas de fosfato, finamente cristalinas, de cobertura uniforme, com um peso unitário superficial compreendido entre 2,5 e 3 g/m². As chapas foram seguidamente lavadas com água e, em seguida lavadas com uma solução de passivação. A post-lavagem de passivação subsequente realizou-se mediante pulverização a 30°C e com

um tempo de tratamento de um minuto. Como tratamento final, realizou-se uma lavagem com água completamente desionizada. Para a pintura das chapas, utilizou-se um primário aplicado por electro-imersão catódica, uma carga e uma tinta de cobertura. Cada película de tinta foi separadamente cozida. A espessura total da camada de tinta era igual a cerca de 90 micrómetros.

Em seguida, as chapas foram riscadas com uma agulha de aço até ao substrato metálico e submetidas a diversos ensaios. Os resultados estão reúnidos nos Quadros 1 a 3.

O agente de post-lavagem que se empregou no processo de acordo com a presente invenção foi preparado por diluição de 1,6 gramas de um concentrado aquoso com 0,855% de Al, 8,62% de Zr e 10,7% de F, com utilização de água completamente desionizada. Em seguida, regulou-se o seu valor do pH para 3,5 - 4,0 com amoníaco. O agente de post-lavagem possuía a seguinte composição :
: 0,014 grama/litro de Al, 0,14 grama/litro de Zr, 0,17 grama/litro de F e 0,026 grama/litro de NH₃.

Para os ensaios de comparação, utilizaram-se :

uma solução de post-lavagem contendo Cr(VI) - Cr(III), especificamente com 0,2 grama/litro de CrO₃ e 0,037 grama/litro de Cr(III) (valor do pH 3,5 - 4,0);

-9-

uma solução de fluorozirconato de crômio com 0,047 grama/litro de Cr(III), 0,083 grama/litro de Zr e 0,121 grama/litro de F (valor do pH 3,5 - 4,0);

assim como uma solução de polivinil-fenol em uma concentração de 0,6 grama/litro (valor do pH 3,5 - 4,0).

Os ensaios das amostras de chapa realizaram-se de acordo com o ensaio de nevoeiro salino segundo a Norma DIN 50021 SS (1008 h), o ensaio filiforme de acordo com ASTM D 2803 (1008 h), assim como de acordo com o método de ensaio da General Motors TM 54-26 com 20 ciclos (ensaio GM-Scab). Mediram-se as alterações do substrato por baixo da tinta em milímetros.

QUADRO I

Resultados sobre Aço

Agente de post-lavagem	pH	Alteração por baixo da tinta (mm) no		
		Ensaio de nevoeiro salino DIN 50021 SS (1008 h)	Ensaio filiforme ASTM D 2803 (1008 h)	Ensaio GM-Scab (20 ciclos)
Cr(VI)-Cr(III)		0 - < 1	0	3,5
Fluorozirconato de crómio	3,5-	0 - < 1	0 - < 1	3,5
Polivinilfenol	-4,0	0 - 1	< 1	4,0
Fluorozirconato de alumínio NH ₃ a pH → (Invenção)		0	0	3,5

QUADRO II

Resultados sobre Aço Zincado

Agente de post-lavagem	pH	Alteração por baixo da tinta (mm) no		
		Ensaio de nevoeiro salino DIN 50021 SS (1008 h)	Ensaio Filiforme ASTM D 2803 (1008 h)	Ensaio GM-Scab (20 ciclos)
Cr(VI) - Cr(III)		8,5	0	< 1 - 1
Fluorozirconato de crómio	3,5 -	7,0	0 - < 1	< 1 - 1
Polivinilfenol	-4,0	6,5	0 - < 1	1
Fluorozirconato de alumínio NH ₃ a pH → (Invenção)		5,5	0	< 1 - 1

QUADRO III

Resultados sobre Aço ALMgSi

Agente de post-lavagem	pH	Alteração por baixo da tinta (mm) no			Ensaio GM-Scab (20 ciclos)
		Ensaio de nevoeiro salino DIN 50021 SS (1008 h)	Ensaio Filiforme ASTM D 2803 (1008 h)		
Cr(VI)-Cr(III)		<1	0	0,5 - 1	
Fluorozirconato de crómio	3,5 -	0	0	1	
Polivinilfenol	-4,0	0 - <1	0	1	
Fluorozirconato de alumínio NH ₃ a pH → (Invenção)		0	0	0,5 - 1	



Uma comparação dos valores dos Quadros mostra que o processo de acordo com a presente invenção originou em todos os casos pelo menos valores tão bons como os melhores dos três métodos ensaiados simultaneamente.



REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para post-lavagem passivante de camadas de fosfatação aplicadas sobre metais, em especial aço, aço galvanizado, aço galvanizado com ligas de zinco e alumínio, por meio de soluções aquosas isentas de cromo, antes da aplicação de tintas ou de adesivos, caracterizado pelo facto de se lavarem as superfícies metálicas fosfatadas com soluções aquosas que contêm fluorozirconato de alumínio com uma proporção molar Al:Zr:F de (0,15 a 0,67) : 1 : (5 a 7) em que a concentração total de Al + Zr + F está compreendida entre 0,1 e 2,0 g/l e cujo valor do pH foi regulado para 3 a 5.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se lavarem as superfícies metálicas fosfatadas com soluções aquosas cuja concentração total de Al + Zr + F está compreendida entre 0,2 e 0,8 g/l.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de as superfícies metálicas fosfatadas serem lavadas com soluções aquosas que contêm adicionalmente pelo menos um dos aniões benzoato, caprilato, etil-hexanoato e salicilato, numa concentração total compreendida entre 0,05 e 0,5 g/l.

4.- Processo de acordo com as reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo facto de as superfícies metálica fosfatadas serem lavadas com soluções aquosas cujos valores do pH foram regulados com catiões de bases voláteis, de preferência amónio, etanolamónio, dietanolamónio e trietanolamónio.

5.- Processo de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo facto de a seguir à post-lavagem com solução passivante se efectuar uma lavagem final com água desionizada.

6.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de, a seguir à post-lavagem passivante, se aplicar uma tinta por electroimersão catódica.

7.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de, a seguir à post-lavagem com solução passivante, se aplicar uma tinta sob a forma de pó.

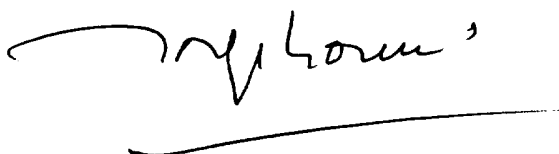
8.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações

4.

1 a 5, caracterizado pelo facto de, a seguir à post-lavagem com solução passivante, se aplicar uma tinta com um elevado teor de sólidos pobre em dissolvente.

9.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de, a seguir à post-lavagem com a solução passivante, se aplicar uma tinta em que a água é o dissolvente essencial.

Lisboa, 27 de Julho de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A POST-LAVAGEM PASSIVANTE DE CAMADAS DE FOSFATAÇÃO"

Num processo para a post-lavagem passivante de camadas de fosfatação aplicadas sobre metais, nas quais em seguida se deve aplicar uma tinta ou um adesivo, empregam-se soluções aquosas que contêm fluorozirconato de alumínio com uma proporção molar Al:Zr:F de (0,15 a 0,67) : 1 : (5 a 7) , uma concentração total de Al + Zr + F compreendida entre 0,1 e 2,0 g/litro, de preferência 0,2 a 0,8 g/l, e tem um valor do pH compreendido entre 3 e 5.

As soluções de post-lavagem podem ainda conter pelo menos um dos aniões benzoato, caprilato, etil-hexanoato ou salicilato com uma concentração total de 0,05 a 0,5 g/l e são de preferência ajustadas ao valor do pH pretendido com catiões de bases voláteis tais como o amônio, etanolamônio, dietanolamônio e trietanolamônio. A aplicação da tinta realiza-se subsequentemente, de maneira conveniente, com uma tinta de electroimersão catódica, com uma tinta com a forma de pó ou com uma tinta com elevado teor de sólidos pobre em dissolvente.

Lisboa, 27 de Julho de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

