



(11) Número de Publicação: PT 897969 E

(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)
C10M173/02 A C09D151/06 B

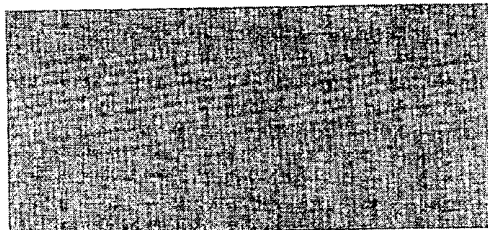
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1998.08.07	(73) Titular(es): SOLLAC IMMEUBLE LA PACIFIC, 11/13 COURS VALMY, LA DÉFENSE 7 F- 92800 PUTEAUX FR
(30) Prioridade: 1997.08.11 FR 9710263	
(43) Data de publicação do pedido: 1999.02.24	(72) Inventor(es): NATHALIE CANOURGUES PHILIPPE CHARBONNET FR FR
(45) Data e BPI da concessão: 2001.03.14	(74) Mandatário(s): LUÍS MANUEL DE ALMADA DA SILVA CARVALHO RUA VITOR CORDON, N° 14 - 3° 1200 LISBOA PT

(54) Epígrafe: PROCESSO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES DE CHAPAS METÁLICAS DESTINADO A MELHORAR A SUA APTIDÃO À COLAGEM À ESTAMPAGEM E AO DESENGORDURAMENTO

(57) Resumo:

PROCESSO DE TRATAMENTO DE UPERFÍCIES DE CHAPAS METÁLICAS
DESTINADO A MELHORAR A SUA APTIDÃO À COLAGEM À ESTAMPAGEM E
AO DESENGORDURAMENTO



DESCRIÇÃO

" PROCESSO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES DE CHAPAS METÁLICAS DESTINADO A MELHORAR A SUA APTIDÃO À COLAGEM, À ESTAMPAGEM E AO DESENGORDURAMENTO "

A presente invenção diz respeito ao desenvolvimento de um tratamento de superfícies, aplicável a peças metálicas do tipo chapa. Mais precisamente, diz respeito à obtenção de uma composição aquosa de tratamento que favoreça a estampagem das peças, que lhes confira uma protecção temporária da superfície contra a corrosão, cujo desengorduramento seja possível através de banhos de tratamento de superfície, nomeadamente linhas de pintura, apresentando ainda uma boa aptidão para a colagem.

Estas características são particularmente preciosas no domínio siderúrgico, no fabrico de chapas laminadas a frio e revestidas, destinadas concretamente ao sector automóvel. Actualmente, os principais acabamentos de superfície aplicados nas siderurgias sobre as chapas nuas e revestidas, apesar de satisfazerem em termos de favorecerem a estampagem, da protecção temporária e da aptidão ao desengorduramento, apresentam um grande inconveniente devido à sua natureza oleosa; elas sujam de gordura as oficinas e as ferramentas de estampagem e conduzem por vezes à necessidade de limpeza de depósitos de gordura quando as bobines de chapa são retiradas de armazenagens prolongadas.

Uma primeira alternativa proposta para o tratamento destes óleos de superfície consistiu em dar acabamentos de superfícies designados por filmes secos pré-lubrificantes. Comparativamente aos óleos pré-lubrificantes clássicos,

- 2 - *Very Satisfactory*

esta nova geração de produtos de superfície apresenta as seguintes vantagens significativas: por causa do seu carácter não oleoso, estes produtos não apresentam problemas de engorduramento ao nível das ferramentas. As chapas revestidas com os filmes secos referidos apresentam coeficientes de atrito significativamente mais baixos do que as chapas simplesmente oleadas, manifestando assim uma melhor aptidão à estampagem.

Em particular, os filmes secos pré-lubrificantes têm a vantagem de não necessitarem da colocação duma lubrificação suplementar para as operações de protecção temporária contra a corrosão e/ou de lubrificante para a operação de estampagem.

De qualquer modo, subsiste um inconveniente ao nível da disponibilização de chapas revestidas com estes filmes secos. Com efeito, estas chapas revelam-se pouco compatíveis com as operações de montagem por colagem, presentes nomeadamente ao nível de certas oficinas de construção automóvel e nomeadamente ao nível das oficinas de estampagem e de montagem do habitáculo automóvel, em estado não pintado e desprovido de diversos órgãos mecânicos e de equipamento, ou ainda da "caixa em branco". Lamenta-se em particular o seu mau comportamento no plano da aderência a um certo número de adesivos, defeito fortemente prejudicial no plano industrial.

Com efeito, para se obter uma boa aptidão à colagem com este tipo de chapas pré-lubrificadas, é necessário que os adesivos utilizados possam estabelecer ligações físico-químicas com a superfície metálica. Com efeito, só o estabelecimento destas ligações com a superfície metálica permite garantir uma boa durabilidade das ligações coladas realizadas, quando em presença de ambientes agressivos tais como os que combinam o efeito da água e do calor. Esta boa durabilidade é, por conseguinte, um aspecto primordial necessário para

uma boa aptidão à colagem. Logo que as ligações são feitas entre o adesivo e a superfície do filme seco, a sua durabilidade revela-se medíocre tendo em conta que este filme seco pode ser desengordurado e, por conseguinte, é pouco estável face à acção da humidade.

Ora, para que os adesivos utilizados possam estabelecer ligações com a superfície metálica é indispensável que a sua estrutura molecular possa interdifundir ou absorver o filme seco situado na superfície da chapa. Estes mecanismos de absorção ou de interdifusão são assim fortemente tributários da boa afinidade da estrutura molecular do filme seco face à do adesivo (boa afinidade física e química, boa solubilidade ou miscibilidade ...)

A presente invenção tem precisamente por objectivo propor um filme seco pré-lubrificante de acordo com as exigências referidas anteriormente e possuindo, com vantagem, uma boa afinidade de estrutura molecular em relação a adesivos de um modo geral.

De modo inesperado a requerente colocou assim em evidência que um polietileno modificado e um polialquileno glicol permitem conferir às chapas revestidas com um filme seco pré-lubrificante uma boa aptidão à colagem, conferindo-lhes propriedades vantajosas ao nível da lubrificação, da resistência à corrosão e de desengorduramento.

Estes resultados são de tal modo inesperados que os comportamentos das chapas pré-lubrificadas com filmes secos, quer à base de polialquileno glicol quer à base de polietileno modificado, não apresentam vantagens no que diz respeito a todos os adesivos.

- 4 - *Very Satisfactory*

Assim, para as chapas pré-lubrificadas com um filme seco à base de polietileno modificado, observa-se uma má aptidão à colagem com os adesivos epoxídicos, o que se traduz numa má adesão no estado inicial e no fim de um ciclo de envelhecimento acelerado. Com efeito, verifica-se uma incompatibilidade entre as estruturas moleculares do filme e os adesivos epoxídicos, que se traduz em particular por uma má miscibilidade ou solubilidade deste filme seco com a resina de base dos adesivos epoxídicos.

Do mesmo modo, para as chapas pré-lubrificadas com um filme seco à base de polialquilenoglicol, a sua má aptidão à colagem, observada face às colas à base de borracha, está ligada a uma má miscibilidade ou solubilidade deste filme seco com a resina polibutadieno, a qual é a resina de base das colas à base de borracha.

Por conseguinte, é de esperar que uma mistura destes dois compostos, um polietileno modificado e um polialquilenoglicol, manifeste uma incompatibilidade em relação às colas epoxídicas e às colas à base de borracha. Esta incompatibilidade é tanto mais provável pois a evidência os dois compostos têm estruturas moleculares diferentes. Com efeito eles são os dois compatíveis com os adesivos de estruturas moleculares distintas, um com a das colas epoxídicas e o outro com a das colas à base de borracha.

Com efeito, o resultado observado é completamente diferente. Esta incompatibilidade entre a mistura de polietileno modificado e polialquilenoglicol e os adesivos epoxídicos, ou as colas à base de borracha, não é notada.

De maneira surpreendente, as chapas metálicas revestidas com a mistura destes dois compostos apresenta, com vantagem, uma boa aptidão à cola em face às colas epoxídicas e às colas à base de borracha.

- 5 - *Very Satisfactory*

A presente invenção tem portanto por objectivo um processo de tratamento de chapas metálicas destinado a proteger as suas superfícies temporariamente contra a corrosão e a conferir-lhes uma boa aptidão à estampagem, ao desengorduramento e à colagem, compreendendo a aplicação sobre as ditas chapas de uma composição aquosa seguida de uma secagem das ditas superfícies assim tratadas até à obtenção dum filme seco caracterizado por a dita composição aquosa ser constituída pelo menos por um polietileno modificado emulsionável e por um polialquilenoglicol hidro-solúvel.

Segundo um modo preferido da invenção, a composição aquosa apresenta ainda um inibidor de corrosão, preferencialmente o benzotriazol.

É evidente que estes três compostos estão associados no seio da dita composição a um certo número de adjuvantes correntes, como por exemplo agentes lubrificantes e/ou compostos tensioactivos, a fim de melhorar a aptidão à formação do filme quando este é aplicado sobre as superfícies metálicas.

Por polietileno modificado emulsionável, no âmbito da invenção entende-se como sendo um polietileno submetido a transformações químicas a fim de lhe conferir uma aptidão à dissolução e/ou à dispersão no meio aquoso. Esta transformação pode por exemplo consistir num enxerto na cadeia do polietileno de grupos funcionais oxidantes, do tipo carboxílicos, anidridos, esteres.

De preferência, deverá possuir pelo menos funções carboxílicas à razão de cerca de uma função ácida por 100 composições de CH_2 e de preferência algumas funções esteres.

- 6 - *Very Sensitive Chemistry*

Estes grupos funcionais podem ser, consoante o caso, total ou parcialmente neutralizados, por exemplo pelos seus sais. Neste caso as funções ácidas são de preferência neutralizadas à taxa de cerca de 35% em número. Por exemplo, esta neutralização pode ser executada por uma base do tipo amoníaco, etanolamina ou, preferencialmente, morfolina.

Segundo um modo privilegiado da invenção, o polietileno modificado possui um peso molecular que varia entre cerca de 5 000 e 20 000, mas de preferência entre 10 000 e 20 000. Preferencialmente trata-se de um polietileno de baixa densidade e linear.

Na composição aquosa de acordo com a invenção está presente uma quantidade do dito polietileno modificado compreendida entre 20% e 60%, de preferência entre 30% e 45%, em relação ao peso do extracto seco da dita composição aquosa.

Segundo um modo de realização privilegiado da invenção o polietileno modificado emulsionável está associado a pelo menos um agente emulsionante.

A presença de tal agente emulsionante contribui para melhorar o carácter dito emulsionável do polietileno.

Segundo um modo preferido da invenção este agente emulsionante é escolhido entre álcoois gordos ou alcóxilatos de alquilfenol. Trata-se preferencialmente de um álcool saturado ou insaturado em C_8 - C_{22} ou de um etóxilato e/ou propóxilato de um alquilfenol em C_8 - C_{22} . Como agente emulsionante preferido segundo a invenção pode-se referir particularmente o nonilfenol etóxilato.

- 7 - *Very Satisfactory*

A quantidade de agente emulsionante presente na composição aquosa de acordo com a invenção é, com efeito, ajustada em função da estrutura do polietileno modificado, da sua quantidade e, bem entendido, é igualmente função da natureza do agente emulsionante considerado.

Por exemplo, esta quantidade de agente emulsionante pode variar entre cerca de 0,1% e 4,5% em peso do extracto seco da composição aquosa.

No que diz respeito ao polialquileno glicol, trata-se preferencialmente de um polialquileno glicol com um peso molecular compreendido entre 10 000 e 20 000. Os polialquilenos glicol com peso molecular compreendido entre 10 000 e 20 000 revelam-se, com efeito, particularmente vantajosos na medida em que eles conduzem a filmes lubrificantes muito secos dotados de melhores desempenhos.

Por outro lado, este polialquileno glicol deverá preferencialmente estar sob a forma linear.

O polialquileno glicol está presente na composição aquosa à taxa de 20% a 60%, de preferência entre 30% e 45%, do peso do extracto seco da dita composição.

Segundo um modo preferido da invenção, o polietileno modificado emulsionável e o polialquileno glicol são misturados segundo uma taxa ponderal polietileno modificado (PEM)/polialquileno glicol (PAG) compreendida entre 0,3 e 3, mas de preferência entre 0,8 e 1,3.

- 8 - *Very Satisfactory*

Para além dos compostos atrás referidos a composição aquosa de tratamento de superfícies segundo a invenção contém pelo menos um inibidor de corrosão.

Segundo um modo privilegiado da invenção, este inibidor é preferencialmente benzotriazol. O extracto seco da composição aquosa contém cerca de 5 a 20 % em peso de benzotriazol mas, de preferência, entre 7 e 15%.

Antes do benzotriazol ser incorporado é dissolvido num solvente polar, do tipo álcool, sendo o pH da solução ajustado ao valor do pH da composição, através da adição de uma base, por exemplo do tipo trietilamina. De preferência, o benzotriazol e o solvente polar, como por exemplo o etanol, são misturados segundo uma taxa ponderal benzotriazol/etanol da ordem dos 0,5.

É evidente que se podem igualmente associar ao benzotriazol outros inibidores de corrosão, como por exemplo um ácido carboxílico, um alquilsulfonato de bário ou de sódio, o borato de amina ou um sal de amina e de ácido gordo.

Do mesmo modo, a composição aquosa de acordo com a invenção pode incorporar outros compostos tipicamente utilizados neste tipo de formulações, a saber, pelo menos um agente lubrificante do tipo ácido gordo hidrosolúvel (ácido oleico, palmítico, aráquico, esteárico, heptanóico) ou um dos seus sais bem como tensioactivos como os polioxietilenos de álcool ou de ácidos gordos e de bactericidas.

O agente lubrificante considerado é de preferência incorporado à taxa de 1% a 1,5% em peso do extracto seco da composição aquosa.

- 9 - *Very Solid Chemistry*

O conjunto dos compostos é incorporado num solvente aquoso e, de preferência, na água. Este solvente representa cerca de 60% a 90% em peso da composição aquosa, mas preferencialmente entre 70% e 80%.

Segundo um modo particular da invenção, este solvente aquoso contém para além da água, pelo menos a base utilizada para neutralizar em parte as funções oxidantes do polietileno modificado, de preferência a morfolina, e o solvente, de preferência o etanol, utilizado para dissolver o benzotriazol.

A título de exemplo, o etanol pode representar entre 1 a 30% e a morfolina entre 0,05 e 3,5% em peso do solvente aquoso.

De preferência, a composição aquosa de tratamento da presente invenção é obtida por mistura de uma primeira composição aquosa contendo pelo menos o polietileno modificado emulsionável, o seu agente emulsionante e, consoante o caso, a base utilizada para neutralizar em parte as funções oxidantes com uma segunda composição aquosa contendo pelo menos o polialquilenoglicol. A mistura obtida é de seguida aditivada sob agitação em benzotriazol.

De preferência, o pH da composição aquosa deverá estar compreendido entre 7,5 e 10.

A título de composição preferida de acordo com a invenção, pode-se mencionar mais particularmente a constituída pelo menos por:

- 8% a 10% de um polietileno modificado com pelo menos uma função carboxílica por 100 composições de CH_2 , com peso molecular compreendido entre 10 000 e 20 000;

- 8% a 10% de um polialquilenoglicol com peso molecular compreendido entre 10 000 e 20 000;
- 2,3% a 3,3% de benzotriazol;
- 0,15% a 0,25% nonilfenol etoxilado;
- 1,0% a 2,0% de oleato de sódio e de ácido esteárico;
- 67% a 73% de água;
- 0,4% a 0,8% de morfolina;
- 4,7% a 6,7% de etanol, e
- traços de trietilamina.

A presente invenção tem igualmente por objectivo a composição aquosa destinada a tratamento de superfícies de chapas metálicas disponibilizada pelo processo reivindicado.

A composição segundo a invenção é aplicável à superfície de chapas através de meios convencionais adequados, do tipo dispositivo de revestimento com rolo ou similar, de maneira a haver um depósito sob a forma de filme húmido, em que a densidade superficial deverá estar compreendida entre 1 e 30 g/m³, mas de preferência entre 2,5 g/m³ e 15 g/m³. A chapa assim tratada é de seguida submetida a uma secagem a fim de se obter um filme seco pré-lubrificante, de acordo com a invenção.

Esta secagem pode ser, por exemplo, obtida colocando a chapa tratada a uma temperatura compreendida entre 50 e 100 °C durante um período que pode variar entre cerca de 2 segundos a 10 minutos.

De preferência, a densidade superficial do filme seco na superfície da chapa deve variar entre 0,5 g/m² e 3 g/m², mas de preferência deve ser da ordem de 1,5 g/m².

Wm. S. L. Lanning

A presente invenção tem igualmente por objectivo uma chapa metálica revestida com um filme pré-lubrificante seco obtido de acordo com o processo reivindicado.

De acordo com a invenção, entende-se por cobertura das "chapas metálicas", chapas finas laminadas a quente, chapas de aço laminadas a frio assim como diversos tipos de chapas de aço revestidas com uma camada metálica. Pode-se tratar nomeadamente de chapas de aço electrozincado ou de chapas galvanizadas à base de ligas do tipo zinco-ferro.

Como atrás referido, as chapas revestidas com um filme pré-lubrificante seco, com a composição tal como definida pela invenção, revelam-se resistentes à corrosão e apresentam uma boa aptidão à estampagem, ao desengorduramento e à colagem.

A presente invenção destina-se em particular à utilização de uma composição tal como atrás definido, isto é, constituída pelo menos por um polietileno modificado emulsionável e por um polialquileno glicol hidrossolúvel, a qual se destina a tratar a superfície de chapas metálicas destinadas nomeadamente a serem revestidas consecutivamente ou posteriormente com pelo menos um revestimento orgânico anexo.

De acordo com a invenção, entende-se por revestimento orgânico anexo revestimentos do tipo adesivo, nomeadamente como as colas epoxídicas ou do tipo borracha.

A composição de acordo com a invenção apresenta com efeito a vantagem de possuir boas propriedades de aderência face aos revestimentos orgânicos e, mais particularmente, de apresentar uma boa aptidão à colagem.

Por boa aptidão à colagem entende-se, de acordo com a invenção, as boas propriedades de aderência manifestadas pelas chapas pré-lubrificadas segundo o processo reivindicado, face aos adesivos.

Existe uma boa compatibilidade entre as redes moleculares do filme aplicado segundo a invenção e numerosos adesivos, o que constitui uma vantagem..

Contrariamente aos filmes pré-lubrificantes secos clássicos, as chapas revestidas com filmes de acordo com a invenção revelam-se compatíveis com os adesivos de natureza química muito diferente, por exemplo do tipo adesivos epoxídicos e colas à base de borracha, engrossável ou não. Como se pode verificar a partir dos exemplos dados mais à frente, observa-se uma boa aderência entre as chapas pré-lubrificadas por aplicação de um filme de acordo com a invenção e esses adesivos, e isto mesmo após se sujeitar a união entre a chapa pré-lubrificada com o filme e o revestimento adesivo considerado a um ciclo de envelhecimento.

Os adesivos epoxídicos são mais particularmente destinados às aplicações de colagem estrutural e semi-estrutural tendo em vista construir estruturas metálicas. Quanto às colas à base de borracha elas respondem às funções de estanqueidade e de escoramento. Estas duas famílias de adesivos são com efeito representativas dos adesivos que permitem responder ao conjunto das funções solicitadas às ligações coladas de caixas de automóveis em "aço". Tendo em conta o seu carácter universal, o filme depositado na superfície das chapas

metálicas segundo a invenção revela-se mais vantajoso sob o ponto de vista económico.

Para além disto confere às chapas onde são aplicados uma boa aptidão à estampagem e revelam-se igualmente 100% desengorduráveis, antes e depois das chapas serem colocadas em estufa.

A presente invenção tem igualmente por objectivo a utilização de chapas metálicas revestidas com um filme de acordo com a invenção, destinadas à montagem de peças por colagem. As operações de colagem podem indiferentemente utilizar uma cola do tipo epoxi ou uma cola do tipo de borracha.

A partir da leitura dos exemplos e das figuras tornar-se-ão evidentes outras vantagens de processo reivindicado; esses exemplos e figuras são apresentados de seguida a título ilustrativo mas não limitativo da invenção.

FIGURAS

Figura 1: Representação de um provete.

Figura 2: Amplitude de regulação da força da prensa, estabelecida para uma chapa revestida com um filme obtido segundo a invenção, em comparação com chapas testemunho.

MATERIAIS E MÉTODOS

A – MATERIAIS

- A título de formulações testemunho, são utilizadas, nos exemplos abaixo, duas composições comercializadas pela sociedade CASTROL, referenciadas respectivamente por AQUACOAT BEIGE ® (Testemunho 1) e KS5 ® (testemunho 2).

- São utilizadas duas grandes famílias de adesivos:

As resinas epoxídicas:

Elas são obtidas pela reacção de epiclorohidrina sobre a molécula de bisfenol A, sendo compostos por éter diglicidilo de bisfenol A (DGEBA) e por um endurecedor aminado, geralmente Diciandiamina. Os adesivos epoxídicos contêm igualmente cargas minerais a uma taxa de 30 a 50% do peso total da formulação. Como representante das resinas epoxídicas utiliza-se o adesivo XB5321 ® fabricado pela CIBA (Epoxy).

As colas de estanqueidade:

Em geral, as formulações são à base de borracha polibutadieno vulcanizada à base de enxofre. Elas contêm 50% de carga mineral e por vezes uma proporção de acelerador muito fraca. Como representante dessas colas, utiliza-se uma cola à base de borracha não engrossável, o IMPERMASTIC ® 1987/Q de SAIM (cola não engrossável) e uma cola à base de borracha engrossável, o 90020/FR425® fabricado por SEM TOGO (cola engrossável).

- O substrato testado é uma chapa galvanizada com qualidade destinada à indústria automóvel. A espessura de revestimento da galvanização é de cerca de 10 µm e o parâmetro de rugosidade Ra é da ordem de 1,2 µm. O aço de base é um aço macio, do tipo ES com limite elástico de cerca de 180 Mpa. A escolha foi motivada porque as colagens sobre este tipo de substratos são mais difíceis de realizar.

B – MÉTODOS

1 – Protocolo de depósito de uma composição aquosa sobre a superfície de uma chapa

A formulação a testar é colocada sobre a superfície das chapas em aço galvanizado com a ajuda de um sistema de revestimento por rotação. Controlando a velocidade de rotação do rolete inferior e a pressão exercida sobre a amostra pelo cilindro superior, é possível obter a densidade superficial de filme seco desejado. No âmbito dos ensaios realizados, a densidade superficial, ajustada à superfície da chapa galvanizada, após secagem do filme húmido durante 5 min. a 60 °C em estufa ventilada é de 1,5 g/m².

As dimensões das amostras revestidas com filme seco são de 150 x 150 mm². As chapas assim tratadas, protegidas por um papel de alumínio, são de seguida cortadas a fim de se obterem provetes utilizáveis nos diferentes testes discutidos nos exemplos seguintes.

A título comparativo, são aplicadas duas formulações testemunho nas chapas de aço galvanizadas.

No caso particular da formulação testemunho 1 o depósito sobre as chapas é executado com a ajuda de uma haste de revestimento. Depositam-se 6 µm de filme líquido para se obter um filme seco com 2 g/m² e a placa tratada é de seguida seca em estufa ventilada durante 3 minutos a 60 °C.

Very Satisfactory

Quanto à formulação testemunho 2, ela é aplicada segundo o protocolo descrito para a formulação consoante a invenção. A densidade superficial do filme seco depositado é de $1,5 \text{ g/m}^2$.

2 – Protocolo de avaliação da aptidão da colagem de uma chapa pré-lubrificada com um filme seco

O protocolo retido é o teste de tracção-corte feito nos provetes em que uma só face é revestida com o filme a testar. Este teste, correntemente utilizado no domínio da colagem para apreciar o comportamento global da junta colada, é frequentemente utilizado para avaliar o nível de adesão de uma cola ao seu substrato.

a) Preparação dos Provetes

Aplica-se uma junta de cola ou de massa, com geometria paralelepipedica, entre dois substratos em chapa de aço. O conjunto constitui um provete de tracção-corte dito com revestimento simples.

As dimensões do provete e da junta colada são normalizados como se segue:

dimensão dos substratos: - comprimento 100 mm

- largura 2,5 mm

dimensões da junta colada: - 0,2 mm de espessura com um recobrimento de 12,5 mm para as resinas epoxídicas

- 2 mm de espessura com um recobrimento de 20 mm para os mastiques.

A figura 1 representa um tal provete no caso em que o adesivo utilizado é uma resina epoxídica.

Todos os provetes colados são reticulados por aplicação de um ciclo de aquecimento composto por um patamar de 30 min a 180 °C. No total são feitos 10 provetes com formato próprio. Os cinco primeiros serão quebrados no estado inicial "ou não envelhecidos", isto é, 24 horas depois de serem submetidos ao ciclo de aquecimento. Em compensação, os restantes provetes serão quebrados depois de serem submetidos a um ciclo de envelhecimento acelerado.

b) Desenvolvimento do ciclo de envelhecimento acelerado

O ciclo de envelhecimento acelerado permite apreciar a durabilidade das ligações coladas sujeitas a um ambiente agressivo. No quadro do presente estudo, foi estabelecido um cataplasma húmido de 14 dias como ciclo de envelhecimento acelerado.

São colocados cinco provetes em algodão hidrófilo e introduzidos num saco de polietileno. Adiciona-se um volume de água, equivalente ao peso de algodão multiplicado por 12. O saco é hermeticamente fechado e colocado numa estufa a 70 °C durante "14 dias".

De seguida, os provetes são rapidamente colocados "em menos de dois minutos" num recipiente fechado arrefecido a -20 °C, ficando aí durante duas horas até o algodão congelar. Os provetes são de seguida retirados do recipiente e deixados descongelar à temperatura ambiente. São posteriormente retirados do algodão e secos com ar comprimido. O teste de tracção-corte é executado nas seguintes 2 a 4 horas.

c) Realização do teste de tracção-corte

O provete a testar é submetido a uma força de tracção. Os esforços ao nível da ligação são mistos: tracção e corte. Os esforços de tracção são orientados perpendicularmente ao plano da junta colada e os esforços de corte são orientados paralelamente ao plano da junta colada. A ligação é caracterizada pela tensão de rotura ao corte R_{tc} (força de rotura dividida pela secção colada).

d) Análise dos resultados:

A caracterização da aptidão à colagem da chapa pré-lubrificada testada é feita tendo em conta:

- os níveis das tensões de rotura ao corte R_{tc} quer para as juntas coladas não envelhecidas quer para as envelhecidas;
- a diminuição da resistência mecânica entre o estado não envelhecido "H0" e o estado envelhecido "H14" ou variação da resistência mecânica, são apresentadas respectivamente nas tabelas I e II abaixo, calculadas da seguinte maneira:
 $[R_{tc}(H14) - R_{tc}(H0)] / R_{tc}(H0)$,
- as faces de rotura dos provetes quebrados, antes e depois do envelhecimento, são avaliadas por observação visual.

A rotura de uma junta colada pode ser adesiva, coesiva ou mista em função da zona onde se dá a propagação da fissura. Considera-se então que:

- quando a rotura se dá na interface cola-substrato designa-se por adesiva, RA;
- quando se dá no adesivo, designa-se por coesiva, RC;
- quando se dá no adesivo muito perto da interface, designa-se por coesiva superficial, RCS;

- quando a rotura se dá sequencialmente na cola e na interface cola-substrato, designa-se por mista.

Definem-se assim quatro níveis de aptidão das chapas à colagem. Estes níveis são apresentados na tabela I abaixo e serão utilizados nos exemplos que se seguem para caracterizar a aptidão à colagem das chapas de aço testadas.

Os níveis de percentagem indicados nas colunas relativas às faces de rotura, têm como referência a superfície da ligação colada.

TABELA I

Aptidão à Colagem	Tensão antes e	de corte depois do (Mpa)	média envelhecimento	Face de rotura antes do envelhecimento	Face de rotura depois do envelhecimento	Quebra da resistência mecânica entre H0 e H14
	Epoxi	Cola não engrossável	Cola engrossável			$\frac{[R_{tc}(H14) - R_{tc}(H0)]}{R_{tc}(H0)}$
muito boa	$\approx 4,5$	$\approx 2,5$	$\approx 0,4$	RA=0%	RA=10%	$\approx 10\%$
boa	$\approx 4,5$	$\approx 2,5$	$\approx 0,4$	RA=10%	10<RA=20%	10<e=20%
má	$< 4,5$	$< 2,5$	$< 0,4$	10<RA=20%	20<RA=50%	20<e=40%
muito má	$< 4,5$	$< 2,5$	$< 0,4$	RA>50%	RA>50%	>40%

Very Good Quality

3) Obtenção do diagrama de estampagem

A estampagem consiste em transformar as chapas planas em chapas com superfícies não desenvolvidas. Uma boa estampagem resulta de um compromisso entre duas tendências: uma é a rotura e a outra o aparecimento de pregas.

A aptidão à estampagem de uma chapa pré-lubrificada pode ser caracterizada pela determinação da amplitude de regulação da força de cunhagem.

Para tal os esboços metálicos circulares são embutidas a fim de se obterem baldes com fundo plano. Neste teste, o modo de deformação que afecta principalmente a chapa é a retracção. A retracção é o modo de deformação mais frequentemente utilizado nas operações de estampagem na indústria automóvel.

A medida da amplitude da regulação da força de cunhagem permite assim julgar a qualidade da chapa pré-lubrificada face à retracção. Nas prensas de estampagem industriais, um dos parâmetros que se pode variar é precisamente a força de cunhagem FSF. A força de cunhagem é a força que segura o esboço metálico sem o imobilizar.

Para determinar esta amplitude de regulação, procura-se então o valor máximo da força de cunhagem acima do qual o balde quebra assim como o valor mínimo abaixo do qual aparecem as rugas. Esta pesquisa é efectuada para diferentes relações de estampagem β .

A relação de estampagem β é igual à relação entre o diâmetro inicial da rodela circular "D" e o diâmetro da matriz de estampagem "d". Esta

relação de estampagem é assim imposta utilizando diâmetros diferentes de matriz de estampagem para um mesmo diâmetro de rodela metálica circular.

Estabelece-se assim um diagrama que representa duas curvas que são, regra geral, as duas direitas. A curva alta representa a evolução do valor máximo da força de cunhagem e a curva baixa representa a evolução do valor mínimo da força de cunhagem. Quando a relação de estampagem β aumenta, estas duas curvas convergem num ponto que é a relação de estampagem limite (β máx.). Neste ponto de convergência e para relações de estampagem superiores, não é possível obter um balde que não tenha rugas nem fissuras.

Uma boa aptidão à estampagem de uma chapa pré-lubrificada com um filme seco traduz-se, no diagrama assim obtido, pela relação de estampagem limite (β máx.) elevada e por um ângulo de abertura elevado entre a curva limite de formação de rugas (curva baixa) e a curva limite de fissuração (curva alta). Com efeito, quanto mais aberto for o ângulo entre as curvas limite de enrugamento e de fissuração mais o operador da prensa de estampagem terá amplitude para regular os parâmetros de estampagem de uma peça. Para além disto, quanto mais elevada for a relação de estampagem maior será o desempenho da chapa pré-lubrificada testada à estampagem (retracção).

EXEMPLO 1

Preparação de uma composição aquosa para tratamento de superfícies, de acordo com a invenção

Prepara-se uma composição aquosa de acordo com a invenção a partir da mistura de duas composições, ditas composição 1 e composição 2, e de uma solução (solução 3).

Very Selen Chemistry

A composição 1 contém polietileno modificado, o nonilfenol etoxilado, a morfolina e a água. As percentagens mássicas destes diferentes constituintes (em relação à massa M1 da composição 1) são indicadas a seguir:

Polietileno modificado com pelo menos uma função carboxílica por 100 partes de CH ₂ e peso molecular compreendido entre 10 000 e 20 000	17,8 a 21,5 %
nonilfenol etoxilado	0,33 a 0,53 %
morfolina	0,9 a 1,72 %
água	71,1 a 75,2 %

A composição 2 contém o polialquilenoglicol, o oleato de sódio e a água. As percentagens mássicas dos diferentes constituintes são indicadas a seguir. Elas são expressas em relação à massa M2 da composição 2.

Polialquilenoglicol com peso molecular compreendido entre 10 000 e 20 000	17,8 a 21,5 %
oleato de sódio	2,25 a 4,30 %
água	77,8 a 81,7 %

A solução 3 é constituída por benzotriazol em solução de etanol, segundo uma relação ponderal (benzotriazol/etanol) próxima de 0,5. Uma vez obtida a mistura benzotriazol/etanol o seu pH é igualizado ao da mistura das duas composições (1 e 2) pela adição de trietilamina de acordo com uma quantidade inferior a 0,03 % do volume de etanol utilizado.

Para se obter a composição aquosa final, misturam-se primeiramente as duas composições 1 e 2, com agitação magnética. A relação ponderal da mistura é de 1. De seguida junta-se a solução 3 à mistura das composições, sempre com agitação magnética. A quantidade da solução 3 adicionada é de cerca de 7 a 10 % da massa total da mistura final realizada (composição 1 + composição 2 + solução 3).

Obtém-se assim uma composição compreendendo entre 45,0 e 46,5 % em peso da composição 1, 45 a 46,5 % em peso da composição 2 e 7 a 10 % em peso da solução 3.

Mais concretamente ela é constituída por:

- 8% a 10% de um polietileno modificado com pelo menos uma função carboxílica por 100 composições de CH_2 com peso molecular compreendido entre 10 000 e 20 000;
- 0,15% a 0,25% nonilfenol etoxilado;
- 0,4% a 0,8% de morfolina;
- 8% a 10% de um polialquilenoglicol com peso molecular compreendido entre 10 000 e 20 000;
- 1,0% a 2,0% de oleato de sódio e de ácido esteárico;
- 67% a 73% de água;
- 2,3% a 3,3% de benzotriazol;
- 4,7% a 6,7% de etanol, e
- traços de trietilamina.

EXEMPLO 2:

Análise da aptidão à colagem de chapas galvanizadas revestidas com um filme pré-lubrificante de acordo com a invenção

O filme pré-lubrificante de acordo com a invenção, assim como os dois filmes testemunho, são depositados sobre as chapas galvanizadas de acordo com o protocolo definido previamente nos "Materiais e Métodos".

As aptidões à colagem de cada uma das chapas assim tratadas são apreciadas conforme o protocolo descrito em "Materiais e Métodos". Os resultados constam na tabela II seguinte.

TABELA II

Superfícies testadas	Adesivos Testados	Estado H0		Estado H14		Variaç. da Resist. Mec. (%)	Aptidão à colagem
		Face		Face			
		Rtc (Mpa)	de Rotura	Rtc (Mpa)	de Rotura		
Galvanizadas + Testemunho 1	Epoxi	0 ±2,8	RA	3,9±0,3	RA	-	Muito má
Galvanizadas + Testemunho 1	Cola não engrossável	3,0 ±0,1	90%RCS+10%R A	2,9±0,1	RCS	-3	Boa
Galvanizadas + Testemunho 1	Cola engrossável	0,65 ±0,03	RCS	0,70±0,02	RCS	+12	Muito boa
Galvanizadas + Testemunho 2	Epoxi	9,4 ±0,4	RCS	9,7±0,4	RCS	0	Muito boa
Galvanizadas + Testemunho 2	Cola não engrossável	3,8±0,1	RCS	2,8±0,2	RCS	-27	Má
Galvanizadas + Testemunho 2	Cola engrossável	0,33±0,04	RCS	0,68±0,02	RCS	+100	Má
Galvanizadas + filme segundo invenção	Epoxi	8,6±0,1	RCS	7,3±0,3	RCS	-15	Boa
Galvanizadas + filme segundo invenção	Cola não engrossável	3,7±0,1	RCS	3,2±0,2	95%RCS+5% RA	-16	Boa
Galvanizadas + filme segundo invenção	Cola engrossável	0,42±0,02	RCS	0,67±0,1	RCS	+60	Muito boa

- 27 - *Um Seta Ummy*

A variação da resistência mecânica é obtida da seguinte maneira:

$$(R_{tc}(H_{14}) - R_{tc}(H_0)) / R_{tc}(H_0)$$

Os resultados mostram que só a chapa pré-lubrificada onde é aplicado um filme segundo o protocolo da invenção apresenta uma boa aptidão à colagem, qualquer que seja a natureza do adesivo testado.

No que diz respeito à chapa pré-lubrificada com a formulação testemunho 1, ela apresenta uma boa aptidão à colagem com as duas colas à base de borracha mas, em compensação, apresenta uma má aptidão à colagem com adesivo epoxídico.

No que diz respeito à chapa pré-lubrificada com a formulação testemunho 2, observa-se uma má aptidão à colagem com as duas colas à base de borracha. Tal traduz-se, com a cola não engrossável, por uma forte queda relativamente à resistência mecânica entre o estado não envelhecido e o estado envelhecido e com a cola engrossável uma resistência mecânica, no estado inicial, muito inferior ao valor mínimo aceitável de 0,4 Mpa. A chapa pré-lubrificada apresenta, em compensação, uma boa aptidão à colagem com adesivo epoxídico.

EXEMPLO 3:

Determinação da aptidão à estampagem de uma chapa revestida com um filme obtido de acordo com a invenção

A apreciação da estampagem é efectuada segundo o protocolo descrito no capítulo precedente "Materiais e Métodos". Esta aptidão foi apreciada

tendo em conta uma chapa revestida com o filme testemunho 1 e com uma outra formulação à base de teflon.

As amplitudes de regulação da força de cunhagem estão representadas na figura 2.

Este diagrama evidencia o excelente poder lubrificante do filme seco de acordo com a invenção. Com efeito, é com a chapa revestida com o filme da invenção que se observa o valor mais importante da relação de estampagem limite β e um ângulo de abertura elevado entre a curva limite de aparecimento das rugas (curva baixa) e a curva limite de quebra (curva alta). Como foi referido anteriormente, quanto mais aberto for o ângulo entre estas curvas limite mais possibilidade tem o operador da prensa de regular os parâmetros de estampagem. Por outro lado, quanto mais elevado for o limite da relação de estampagem maior será o desempenho da chapa pré-lubrificada na estampagem.

EXEMPLO 4:

Apreciação da aptidão ao desengorduramento do filme seco obtido segundo a invenção

Este ensaio tem por objectivo apreciar a capacidade do filme seco ser eliminado pelos banhos de tratamento da superfície, os quais precedem as operações de pintura automóvel. São testadas duas configurações: antes e depois da colocação em estufa de uma amostra de um filme seco a 160 °C durante 15 minutos.

Os provetes com dimensões de 90*190 mm², obtidos segundo o protocolo descrito em "Materiais e Métodos", são imersos a 60 °C, durante 3

minutos, num banho de desengorduramento alcalino, cuja composição é a seguinte:

- metasilicato de soda (65 g/l)
- tripolifosfato de sódio (7 g/l)
- ácido nitriloacético (2 g/l)
- nonilfenol (4 g/l)
- água da rede com dureza entre 20 a 30 THR.

Os provetes são submetidos a uma primeira lavagem por imersão na água da rede à temperatura ambiente durante 1 minuto, seguida de uma segunda lavagem sob a água corrente durante 30 segundos. A taxa de desengorduramento consiste em avaliar a relação entre a superfície bem desengordurada (quando a superfície está desengordurada a capacidade de molhagem é boa e o filme de água é contínuo) e a superfície total da face da amostra examinada.

O teste de desengorduramento é efectuado nas amostras revestidas com o filme seco, submetidas ou não à estufa a 160 °C. São testadas três placas por configuração. O filme seco segundo a invenção revela-se 100 % desengordurável antes e depois de ser sujeito à estufa.

Lisboa, 16 de Maio de 2001



LUIS SILVA CARVALHO
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

- 1 - *Um Selo Unico*

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de tratamento de chapas metálicas destinado a proteger a suas superfícies temporariamente contra a corrosão e a conferir uma boa aptidão a trabalhos de caldeiraria, ao desengorduramento e à colagem, compreendendo a aplicação sobre as ditas chapas de uma solução aquosa seguida de uma secagem das ditas superfícies, previamente tratadas como atrás referido, até se obter um filme seco, sendo o processo caracterizado por a dita composição compreender pelo menos um polietileno modificado emulsionável e um polialquilenoglicol hidro-solúvel.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a composição aquosa apresentar ainda um inibidor de corrosão.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o dito inibidor se tratar de um benzotriazol.

4. Processo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado por o polietileno modificado possuir grupos funcionais de oxidantes do tipo carboxílicos, anidridos, ésteres.

5. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o polietileno modificado possuir pelo menos funções carboxílicas que exercem uma função ácida por 100 composições de CH_2 .

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o dito polietileno modificado apresentar igualmente algumas funções ésteres.

- 2 - *Very Selen Lunning*

7. Processo de acordo com a reivindicação 4 ou 5, caracterizado por os referidos grupos serem total ou parcialmente neutralizados pelos seus sais.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por a neutralização ser efectuada com morfolina.

9. Processo segundo qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por o polietileno modificado possuir um peso molecular compreendido entre cerca de 5 000 e 20 000, mas de preferência entre 10 000 e 20 000.

10. Processo segundo uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por o polietileno modificado emulsionável estar associado a pelo menos um agente emulsionante.

11. Processo segundo qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por o agente emulsionante ser um álcool gordo ou um alcóxalito de alquilfenol.

12. Processo segundo qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado por o polialquilenoglicol possuir um peso molecular compreendido entre 10 000 e 20 000.

13. Processo segundo qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por o polialquilenoglicol ser, de preferência, linear.

14. Processo segundo uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por o extracto seco da composição aquosa apresentar

- 3 - *Very Solid Chemistry*

entre 20% e 60%, mas de preferência entre 30% e 45%, em peso de polietileno modificado.

15. Processo segundo uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por o extracto seco da composição aquosa apresentar entre 20% e 60%, mas de preferência entre 30% e 45%, em peso de polialquilenoglicol.

16. Processo segundo uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por o polietileno modificado e o polialquilenoglicol estarem presentes segundo uma taxa ponderal PEM/PAG compreendida entre 0,3 e 3, mas de preferência entre 0,8 e 1,3.

17. Processo segundo uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por o extracto seco da composição aquosa compreender entre 5% e 20%, mas de preferência entre 7% e 15%, em peso de benzotriazol.

18. Processo segundo uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição apresentar cerca de 60% a 90%, mas de preferência 70% a 80%, em peso de solvente aquoso.

19. Processo segundo uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição aquosa apresentar, de preferência, pelo menos:

- 8% a 10% de um polietileno modificado com pelo menos uma função carboxílica por 100 composições de CH_2 , com peso molecular compreendido entre 10 000 e 20 000;

- 8% a 10% de um polialquilenol glicol com peso molecular compreendido entre 10 000 e 20 000;
- 2,3% a 3,3% de benzotriazol;
- 0,15% a 0,25% nonilfenol etoxilado;
- 1,0% a 2,0% de oleato de sódio e de ácido esteárico;
- 67% a 73% de água;
- 0,4% a 0,8% de morfolina;
- 4,7% a 6,7% de etanol, e
- traços de trietilamina.

20. Processo segundo uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por o filme seco ser aplicado sobre a superfície da chapa com uma densidade superficial compreendida entre $0,5 \text{ g/m}^2$ e 3 g/m^2 .

21. Composição aquosa destinada a tratamento de superfícies de chapas metálicas tal como definido nas reivindicações 1 a 20.

22. Chapa metálica revestida com um filme pré-lubrificante seco obtido segundo o processo definido de acordo com uma das reivindicações 1 a 20, ou a partir de uma composição de acordo com a reivindicação 21.

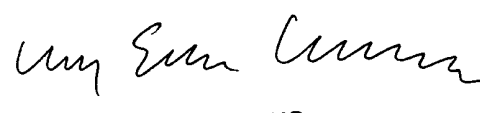
23. Utilização de uma chapa metálica segundo a reivindicação 22 destinada à fabricação de peças que se destinem à montagem por colagem.

24. Utilização segundo a reivindicação 23 caracterizada por a operação de colagem utilizar uma cola do tipo epóxi.

25. Utilização segundo a reivindicação 23 caracterizada por a

operação de colagem utilizar uma cola do tipo borracha.

Lisboa, 16 de Maio de 2001



LUIS SILVA CARVALHO
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

1/2

Long Enter Writing

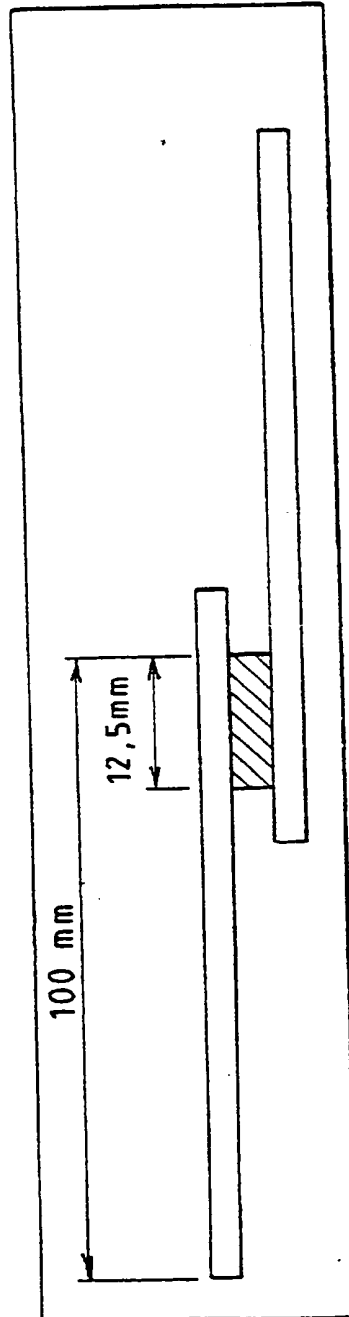
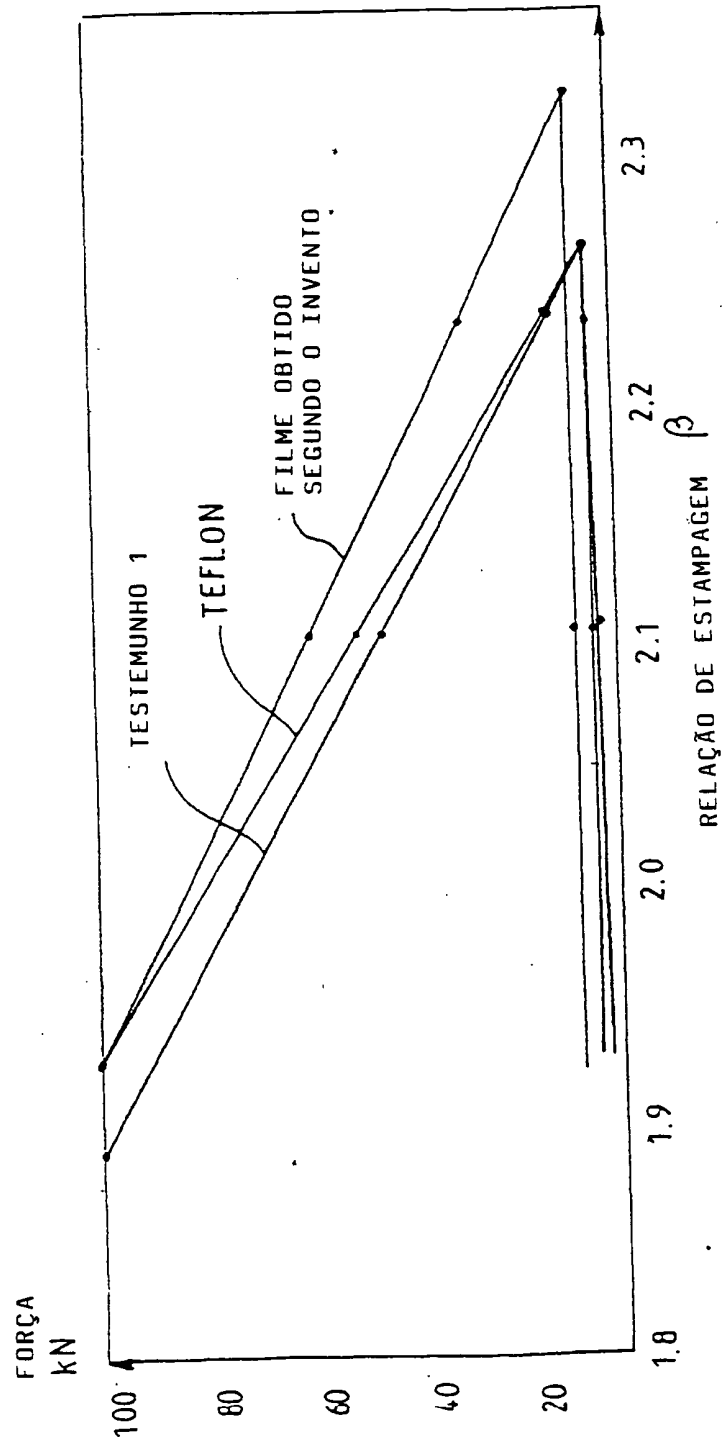


FIG.1

FIG.2