



PI05128218
PI05128218

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0512821-8

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0512821-8

(22) Data do Depósito: 30/06/2005

(43) Data da Publicação do Pedido: 12/01/2006

(51) Classificação Internacional: C07F 7/10

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA, E, MÉTODO PARA REVESTIR UM METAL

(73) Titular: NALCO COMPANY, Companhia Norte Americana. Endereço: 1601 West Diehl Road, Naperville, Illinois 60563-1198, Estados Unidos da América (US).

(72) Inventor: JI CUI

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 30/06/2005, observadas as condições legais.

Expedida em: 5 de Maio de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



“COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA, E, MÉTODO PARA REVESTIR UM METAL”

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção diz respeito a novas estruturas multifuncionais de organossilano e seu uso em tratamentos de acabamento de metal com inibição da corrosão. Em particular, a invenção diz respeito às estruturas de silano precursoras como acabamentos protetores contra a corrosão de ligas de alumínio.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Os revestimentos de conversão para metais são películas eletrolíticas ou químicas que promovem a adesão entre metal (em particular, alumínio) e uma resina adesiva orgânica. A anodização é um processo convencional para fabricar estas películas pela imersão do metal em ácidos crômicos de modo a produzir uma superfície porosa sobre a qual um revestimento pode penetrar. Por muitas décadas, o cromato foi usado no acabamento de alumínio e ligas de alumínio. A toxicidade do cromato é amplamente reconhecida e as suas propriedades ambientais e nocivas têm criado vastos esforços de pesquisa para identificar alternativas saudáveis/benignas ao ambiente para os cromatos com desempenho de proteção contra corrosão comparável.

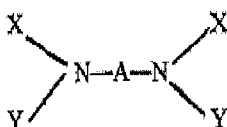
Os revestimentos com base em organossilano têm emergido como uma alternativa comercial para os cromatos. para a adesão de tinta superior. Esforços iniciais forneceram agentes de ligação de silano monofuncionais, isto é, silano com um grupo alcoxissilila hidrolisável. Infelizmente, as propriedades dos silanos monofuncionais careceram de utilidade comercial e pesquisas adicionais tem levado aos organossilanos bifuncionais e multi-funcionais.

A chave para um processo de pré tratamento de metal com

base em silano reside em identificar um silano multifuncional com uma combinação ideal de solubilidade em água (um problema prático), hidrofobicidade (para melhor proteção contra a corrosão), capacidades de reticulação altas (barreira para a difusão de espécies corrosivas), taxa lenta de
 5 condensação (vida em solução longa) e reatividade (para a adesão de tinta). Entretanto, os organossilanos correntemente disponíveis atingem as necessidades da indústria. A identificação de composições que atinjam as necessidades não percebidas da indústria é desejável.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

10 As composições de organossilano multi-funcionais derivadas de diaminas alifáticas e epoxissilanos são fornecidas como representadas na Fórmula abaixo:



em que A são átomos de carbono C₄-C₂₀ ramificados ou não ramificados, saturados ou não saturados modificados ou não modificados;

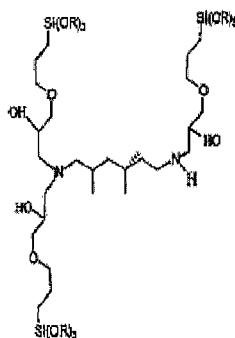
15 X e Y são independentemente



em que B é um ligador de alquila; e R¹ são átomos de carbono de C₃ a C₁₀; e sais destes.

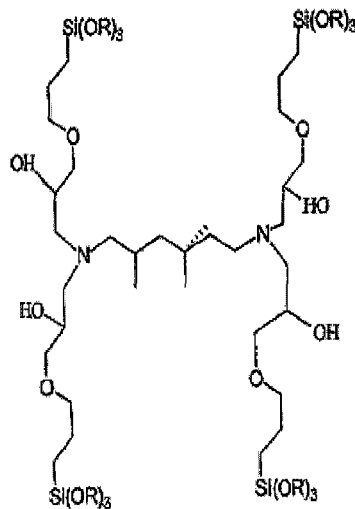
Os exemplos específicos destes organossilanos incluem mas não são limitados a: Um organossilano tri-funcional tendo a estrutura abaixo

20 (a seguir “TG 13-R”):



onde R é H ou alquila C1-C6 e sais destes;

um organossilano tetra funcional (a seguir “TG 14-R”):



onde R é H ou alquila C1-C6 e sais destes.

- As estruturas adicionais são descritas nos exemplos. Os métodos para preparar estas estruturas e seu uso como revestimentos protetores contra a corrosão sobre metais também são descritos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Definições:

Os seguintes termos são definidos como:

- “Cerca de” significa dentro de 50%, preferivelmente dentro de 25% e mais preferivelmente dentro de 10% de um dado valor ou faixa. Alternativamente, o termo “cerca de” significa dentro de um erro padrão aceitável da média, quando considerado por uma pessoa de habilidade comum na técnica.

- “Alquila” significa átomos de carbono lineares ou ramificados, saturados ou não saturados de um comprimento especificado.

- A síntese de silanos multifuncionais úteis para o pré tratamento de metal começa a partir de uma molécula “núcleo” com grupos funcionais orgânicos reativo múltiplo A e um “braço” de silano monofuncional com um grupo alcoxissilila e um reativo orgânico B, com a exigência de que A e B sejam capazes de se ligarem covalentemente entre si.

Por exemplo, A é um grupo amino e o “núcleo” é uma multi-amina e B é um grupo epóxido e a molécula “braço” deve ser um epoxitrialcoxilsilano (tal como 3-glicidoxipropil-trimetóxi silano). Os grupos amino são altamente reativos aos grupos epóxi, formando ligações C-N covalentes. A construção da estrutura “núcleo-braço” pela variação da relação de reação de A/B leva aos silanos multifuncionais de estruturas e as propriedades “sintonizáveis” – hidrofobicidade, grau de reticulação, estabilidade em água e as propriedades de proteção contra a corrosão otimizada. A estratégia sintética imediatamente apresentada é flexível e é capaz de se estender a outros pares de grupo funcional tal como anidrido-amina, isocianato-amina, etc.

Um derivado de silano multifuncional de estrutura “núcleo-braço” de C,C,C-trimetilexanodiamina (TMH) e 3-glicidoxipropil-trimetóxi (GPS) na relação de TMH/GPS de 1:4 fornece propriedades de proteção contra a corrosão comercialmente desejáveis em vários metais, incluindo mas não limitado a, ligas de alumínio quando aplicados como um submícron revestimento. A molécula de TG14 é caracterizada pela GC-LC-MS, RMN e o revestimento derivado pelas técnicas de película fina – FTIR, ligação prismática, AFM e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A via sintética aqui identificada divulga a importância de um alto grau de ramificação - reticulação do aminossilano multifuncional para a sua proteção contra a corrosão de ligas de alumínio.

Condições Experimentais

Produtos Químicos e Materiais

3-glicidoxipropil-trimetóxi silano (GPS) e C,C,C-trimetilexanodiamina (TMH) foram adquiridos da Gelest e Aldrich respectivamente e usados como recebido. Álcool isopropílico, álcool terc-bufílico, álcool etílico e metanol foram adquiridos da VWR com teor de água certificado menor do que 0,1%. Os painéis de alumínio (não polidos) foram adquiridos da ACT laboratory com uma dimensão de 4” x 6” (10,2 cm x 15,2

cm). limpador alcalino Nalco Globrite 45 ILA, um silicato não corrosivo contendo limpador foi usado para limpar os painéis. Tinta de poliéster branca Permaclad da Sherwin-Williams (aplicada através de uma barra estiramento a 20 microns de espessura) foi selecionada para estudar a adesão de tinta dos painéis pré tratados com silano.

Síntese de adutos TMH-GPS

O seguinte exemplo representa a condição geral para a síntese de adutos de poliamina-GPS. Um frasco de fundo redondo foi carregado, na ordem sequencial, com 110 gramas de álcool, 15,8 gramas de TMH (0,1 mol) e 94,4 gramas de GPS (0,4 mol). A mistura foi agitada e a 70°C em um banho de óleo por 3 horas ou, alternativamente, repousando na temperatura ambiente por três dias. em cada condição, a reação atinge um rendimento acima de 90%. O aduto resultante é chamado de “TG14”, com as duas letras denotando os reagentes e “14” significando a relação molar dos reagentes de 1 para 4 (poliamina para epoxissilano).

LC-MS

TG14 foi caracterizado usando a Espectroscopia de Massa de Eletropulverização de Injeção de Fluxo (ESI MS de Injeção de Fluxo). A amostra foi introduzida no espectrômetro de massa por intermédio da injeção de fluxo usando um Sistema Waters 2690 LC (Milford, MA). Um detector de UV Waters 2487 também foi colocado em linha em frente do espectrômetro de massa. O líquido carreador é metanol ou água ou isopropanol similar aos solventes que foram usados nas amostras para impedir qualquer reação de troca e/ou reação de condensação de álcool que possa ocorrer durante a análise. O espectrômetro de massa foi um Sistema Thermo Finnigan LCQ Deca (San Jose, CA) equipado com uma interface de eletropulverização de Finnigan padrão. Os espectros de massa foram adquiridos no modo de íon positivo e centróide. Outros parâmetros experimentais são listados na Tabela I. As amostras foram diluídas com o solvente apropriado 1/1000. As alíquotas

(5 a 10 μ l) desta solução foram depois injetadas no sistema ESI-MS para análise.

Parâmetros Experimentais de Injeção de Fluxo – ESI MS

Modo de Aquisição: ESI-MS Positivo

5 Faixa de Íon: 100 a 2000 AMU

Potencial de Pulverização ESI Aplicado: -4,0 kV

Temperatura Capilar de Interface: 225°C

Pressão do Gás do Revestimento: 70 psi (483 kPa)

Modo de Injeção/Volume: Injeção de Fluxo/10 μ l

10 Líquido Carreador: Metanol ou Água ou Isopropanol

Taxa de Fluxo Carreador: 0,4 ml/min

Tempo de Condução: 5 minutos

Detector de UV: comprimento de onda 210 nm

0,04 sensibilidade AUFS

15 GC-MS

GPS residual e amina nos produtos de reação foram determinados por uma técnica de GC-MS usando os materiais de partida como padrões de referência. O sistema foi um Cromatógrafo a Gás 5890 Series II da Agilent Technologies (H/P) (Wilmington, DE) e 5970 MSD. A concentração de GPS residual foi semi-quantificada usando as condições experimentais listadas na Tabela II. As amostras foram diluídas com o solvente apropriado 1/100. As alíquotas (1 μ l) desta solução foram depois injetadas no sistema GC-MS para análise.

Condições Experimentais de GC-MS para a Determinação de GPS Residual

25 Coluna: Fenomenex ZB-5 30M x 0,25 mm d. i. x 0,25 μ m película (Torrance, CA)

Temperatura do Orifício de Injeção: 240°C

Temperatura da Estufa: 60°C 3 minutos elevação até 320°C @ 10°C/min, mantido por 5 minutos

Tamanho da Injeção: 1 µl

Faixa de Massa: 29 a 550 AMU

Modo: + EI

Análise Termo Gravimétrica

- 5 As amostras de TG14 e TG13 para o estudo de TGA foram preparados pela moldagem em solução a partir de suas respectivas soluções em uma placa de vidro 12" x 12" e curadas a 120°C por 1 hora.

- A película cozida foi removida da placa de vidro usando uma lâmina de barbear. A análise termo gravimétrica foi feita usando TGA 2950
10 (instrumento TA). Cerca de 10 mg de amostra foram aquecidas a uma taxa de 10°C /min da temperatura ambiente até 800°C em uma atmosfera de nitrogênio.

Medição da Espessura de Película de Silano pela Ligação Prismática

- As medições de espessura foram realizadas usando um
15 elipsômetro e reflectômetro combinados - SENTECH SE 500 compreendidos de um elipsômetro a laser de He-Ne SE 400 e uma Sonda de Espessura de Película FTF avançado. A medição foi feita no modo de reflectômetro porque o elipsômetro não pôde ser realizado devido a uma despolarização forte devido a uma superfície altamente não homogênea.

20 Cromatização de Ligas de Alumínio

- O revestimento da conversão de cromato foi aplicado a partir de uma solução compreendendo 5% de H_2CrO_4 , 0,6% de $K_3Fe(CN)_6$ e 1,05% de NH_4HF sobre painéis de alumínio pelo revestimento por imersão. As ligas Al 3003 e Al 3105 foram imersas na solução de cromatização por 1 minuto
25 antes de serem cuidadosamente enxaguadas com água de torneira. A secagem a 150° F (65,6°C) por 5 minutos completa o processo.

Preparação de Solução de Revestimento de Silano

Uma solução de revestimento aquosa de TG14 (5% de silano com base em peso) foi preparada da seguinte maneira. Um frasco de vidro

contendo 144 gramas de água DI foi carregado com 1,1 grama de ácido acético glacial sob agitação (20% de excesso de estequiometria para grupos amino), que é seguido por 16 gramas de concentrado de TG14 (50% em álcool, base em peso). O silano foi lentamente adicionado em 3 a 5 minutos à
 5 água acidificada sob agitação vigorosa. Finalmente, um tensoativo Igepal CO-660 (um nonilfenol etoxilado) foi adicionado a 0,5% (base em peso) ao silano. O aminosilano protonado é solúvel em água e é deixado hidrolisar ainda por pelo menos 8 horas antes do revestimento dos painéis metálicos. Para a proteção de alumínio descoberto não pintado, 5% de concentração são
 10 recomendados; entretanto, se as partes devam ser pintadas, uma solução mais diluída de 1 a 2% pode ser usada.

Revestimento de Ligas de Alumínio com Silanos Multifuncionais

Os painéis de alumínio foram primeiro limpos com silicato contendo, limpador não corrosivo - Nalco Globrite 45 IL a 150° F (65,6°C)
 15 por 1 a 2 minutos e depois enxaguados com água de torneira. Os painéis devem ser isentos de quebra d'água depois de limpos. Os painéis foram depois imersos no banho de revestimento de silano por 10 a 30 segundos e tirados para secar no lugar a 250° F (121°C) por 1560 minutos ou 350° F (176,7°C) por 5 a 20 minutos.

20 Testes de Corrosão em Ligas de Al Pintadas e Não Pintadas Pré Tratadas com TG14

ASTM B117 (teste da pulverização salina neutra) De acordo com a especificação, os painéis pré tratados mas não pintados são colocados em um ângulo inclinado de 45° em uma câmara de névoa de sal cloreto de
 25 sódio a 5% atomizada por durações determinadas.

ASTM 1654-92 Esta condição de teste é similar àquela do B117 exceto que os painéis são pintados depois do pré tratamento e escrito para expor metais descobertos antes do teste. No final do teste, a adesão da tinta ao metal pré tratado ao longo da linha traçada é avaliada.

ASTM D 610-01 Este é um padrão para avaliar o grau de ferrugem sobre as superfícies de aço pintadas. Aqui, nós tomamos os sistemas de avaliação descritos neste protocolo de teste para nossos estudos de painéis de alumínio tratados com silano sem um revestimento de topo de tinta. o sistema de avaliação designa um número de 0 a 10, cada um correspondendo a vários graus de ferrugem/corrosão. 10 é a avaliação mais alta, significando que < 0,01% da área total está corroída, 9 significando que de 0,01% a 0,03% da área total está corroída, 8 correspondendo de 0,03% a 0,1%, 7 de 0,3% a 1%, 6 de 0,3 a 1%, 5 de 1 a 3%, 4 de 3 a 10%, 3 de 10 a 16%, 2 de 16 a 33% e 1 de 33 a 50% e 0 maior do que 50%.

AAMA 2603-02 Esta é uma especificação voluntária da American Architectural Manufacturers Association (AAMA). Intimamente relacionada com a adesão de tinta afetada pela camada de revestimento de conversão subjacente (cromato ou silanos) são os testes de adesão úmida, adesão seca e adesão no impacto. Para os testes de adesão seca, cortes em linha cruzada de 11 x 11 (para expor metal descoberto) com 1 mm separado foram feitos através dos painéis de alumínio tratados com silano, revestido no topo com poliéster. Depois, uma fita (Permacel 99 ou equivalente) foi aplicada em uma área de cortes pressionando-a firmemente para baixo contra o revestimento para eliminar vazios e bolsas de ar. A etapa seguinte é puxar repentinamente a fita em um ângulo reto em relação ao plano do painel. O painel é depois avaliado quanto à perda de tinta. Para os testes de adesão úmida, os cortes foram feitos como descritos acima e os painéis foram imersos em água destilada a 100° F (37,8°C) por 24 horas. Remover e enxugar a amostra seca. Repetir o teste de puxar a fita dentro de cinco minutos. Para o teste de adesão de impacto, o seguinte procedimento é seguido: Usando um testador de impacto de nariz redondo de 16 mm de diâmetro, faixa de 18 N-m (160 in-lb), tal como um testador de impacto de Gardner, aplicar uma carga diretamente ao alumínio revestido de força

suficiente para deformar a amostra de teste a um mínimo de 3 mm. Realizar o teste de puxar a fita para examinar o grau de deslaminção da tinta.

Estudos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) de Alumínio Revestido com Silano

- 5 O estudo EIS de liga de alumínio 3003 revestido com películas de silano foi realizado em solução de sulfato de sódio no pH neutro. O instrumento EIS é um potenciostato Gamry CMS300 usando uma faixa de frequência de 1,5 kHz-0,001 Hz e voltagem de perturbação AC de 10 mV. Um elétrodo de referência de Ag/AgCl e um elétrodo contador de carbono
- 10 juntos com o painel revestido constitui um sistema de elétrodo 3. Uma área total de 20 cm² no centro dos painéis foi exposta ao eletrólito para estudo. Antes de cada rodada de EIS, o sistema foi deixado equilibrar por 300 a 600 segundos até que a flutuação de voltagem de circuito aberto fosse menor do que 5 mV/segundo.
- 15 Síntese de aminossilanos multifuncionais a partir de poliaminas e epoxissilano.

- As resinas de epóxi constituem uma categoria importante de plásticos de engenharia que encontram amplas aplicações como adesivos, tintas, revestimentos, materiais estruturais e à prova d'água. As resinas epóxi
- 20 do tipo bisfenol mais comercialmente vendidas são curadas pelas multi-aminas (di, tri, tetra aminas, etc) de cadeia reta alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas. As alifáticas de cadeia reta sendo as mais reativas entre as três e a cura do éter diglicídico de bisfenol pelas aminas alifáticas de cadeia reta completa-se em 24 horas na temperatura ambiente. Por outro lado, as mesmas
- 25 suportam temperaturas elevadas e durações mais longas para curar totalmente usando aminas aromáticas, embora estas produzem propriedades físico-químicas realçadas. Para a indústria de acabamento de metal, é importante que o revestimento de conversão seja aplicado como forma solúvel em água ou transportada pela água para conformidade com a emissão de VOC e para

compatibilidade com o equipamento existente - ambos assuntos práticos. Por esta razão, as aminas alifática de cadeia reta são preferidas em relação às aromáticas por causa da solubilidade alta do sal de amônio alifático neutralizado.

5 Efeito da temperatura no GPS – rendimento da reação da poliamina – Estudo de Cromatografia a Gás, Cromatografia Líquida (LC)-Espectroscopia de Massa (MS)

O rendimento da reação foi confirmado ser ~70% com base na quantidade de GPS residual (calibrado usando solução a 0,1% de GPS em metanol). Observar que nenhuma TMH é detectável depois de 24 horas porque uma quantidade grande de GPS rapidamente reage com a mesma para formar mono, bi-, tri- ou tetra-adutos. O rendimento aumenta para ~95% depois de repousar por um adicional de três dias. Por outro lado, a mesma reação a 70°C por 3 horas em solvente de etanol também dá ~95% de rendimento. É bem conhecido que as aminas primárias são muito mais reativas na abertura do anel de epóxi, portanto os mono- e di-adutos de TMH-GPS formam muito mais rápido do que tri- e tetra-adutos. Entretanto, é o TG14, o tetra-aduto que é alvejado por causa do seu alto grau de ramificação e conseqüentemente propriedade de reticulação potencialmente melhor.

20 Testes Pintados vs. Não Pintados

Estas são duas categorias de testes envolvidas na avaliação da proteção contra a corrosão de um revestimento de conversão que deve ser aqui diferenciado. O primeiro é o teste de corrosão não pintado que examina a proteção contra a corrosão de um revestimento de conversão sem um revestimento de topo pintado. O segundo tipo de teste é para as partes de metal pintadas com um revestimento de conversão subjacente. Este tipo de teste examina as propriedades de adesão da tinta do revestimento de conversão. No sentido exato da palavra, existem duas exigências distintamente diferentes. A primeira condição requer propriedades de

proteção de barreira do revestimento de conversão, enquanto a última enfatiza a compatibilidade química da superfície. Por exemplo, uma película de Teflon pode muito bem ser um excelente revestimento de conversão/ camada de pré tratamento para a proteção contra a corrosão não pintada, mas esta não pode

5 fornecer adesão à tinta devido à sua baixa energia de superfície. Embora na atualidade a maioria das partes metálicas serão pintadas (tais como os painéis de corpo de automóvel ou painéis de utensílios), existem ocasiões onde as partes metálicas necessitam ser não pintadas, que é o caso para muitas ligas de alumínio (tais como rodas de alumínio) devido ao lustro metálico atraente. A

10 especificação militar MIL-C-5541E – uma especificação obrigatória para os revestimentos de conversão a serem aplicados sobre equipamentos militares - requer que os testes contra a corrosão tanto não pintados quanto pintados sejam passados. O objetivo de desenvolver revestimento de conversão com base em silano é atingir ambas as exigências de modo a justificar o seu

15 potencial de substituição do cromo.

É fornecido um método sintético para os silanos multifuncionais para a proteção contra a corrosão de ligas de Al como uma substituição para o pré tratamento de Al convencional com base em cromato carcinogênico. O gênero de organossilano multi-funcional é apresentado e

20 exemplificado pelas estruturas específicas. Os adutos de multi-amina - epóxi silano – TG14 e TG13 são sintetizados e caracterizados e a sua utilidade como revestimentos resistentes à corrosão sobre alumínio é demonstrada.

EXEMPLOS

Exemplo 1a

25 Síntese de TG13

Uma relação molar 3:1 de 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPS) e C,C,C-trimetil-1,6-hexanodiamina (TMH) é adicionada a um peso igual de álcool etílico. A mistura é deixada reagir a 70°C por 3 horas. Os produtos de reação são subseqüentemente neutralizados com um excesso de

20% (com base na estequiometria) de ácido acético.

Exemplo 1b

Teste de TG13

O concentrado de silano neutralizado do Exemplo 1a é diluído com água a 5% de silano (em peso) e aplicado a painéis de alumínio pelo revestimento por imersão.

Os painéis revestidos por imersão com esta mistura de revestimento são primeiro cozidos em uma estufa a 120°C por cerca de 0,5 hora e depois revestidos ainda com cerca de 20 microns de tinta com base em poliéster branca, obtida da Sherwin Williams Coatings Company. Os painéis pintados de branco são depois submetidos a um teste de Corrosão por Pulverização de Sal Neutro na condição da ASTM B117. Depois de 3000 horas de pulverização salina, nenhuma perda de tinta ou formação de bolha são encontradas ao longo das linhas traçadas.

Os alcances da conclusão é que a Mistura de Revestimento compreendendo TG13 liga a tinta ao alumínio muito bem mesmo quando o alumínio é exposto às condições de umidade e corrosivas.

Exemplo 2

Síntese de TG14

Uma relação molar 4:1 de 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPS) e C,C,C-trimetil-1,6-hexanodiamina (TMH) é adicionada a um peso igual de álcool etílico. A mistura é deixada reagir a 70°C por 3 horas. Os produtos de reação são subseqüentemente neutralizados com um excesso de 20% (com base na estequiometria) de ácido acético.

Exemplo 2b

Primeiro Teste de TG14

O concentrado de silano neutralizado do Exemplo 2a é diluído com água a 5% de silano (em peso) e aplicado aos painéis de alumínio pelo revestimento por imersão.

Os painéis de alumínio revestidos são descobertos tolerar mais de 360 horas de pulverização salina (testado de acordo com a ASTM B117) sem apresentar quaisquer sinais de corrosão, equivalente em desempenho ao revestimento de conversão com base em cromo convencionais.

- 5 Ao contrário dos resultados obtidos usando a Mistura de Revestimento da presente invenção reivindicada, os painéis de Al descobertos começam a corroer em 6 horas. Outros revestimentos com base em silano comercialmente disponíveis falharão em 96 horas (mistura de bis-[trimetoxissilil]amina e viniltriacetoxissilano) e 240 horas (estruturas de 3-
10 glicidoxipropil-trimetoxissilano e N-(2-aminoetil)3-aminopropiltrimetoxissilano).

Exemplo 2c

Segundo Teste de TG14

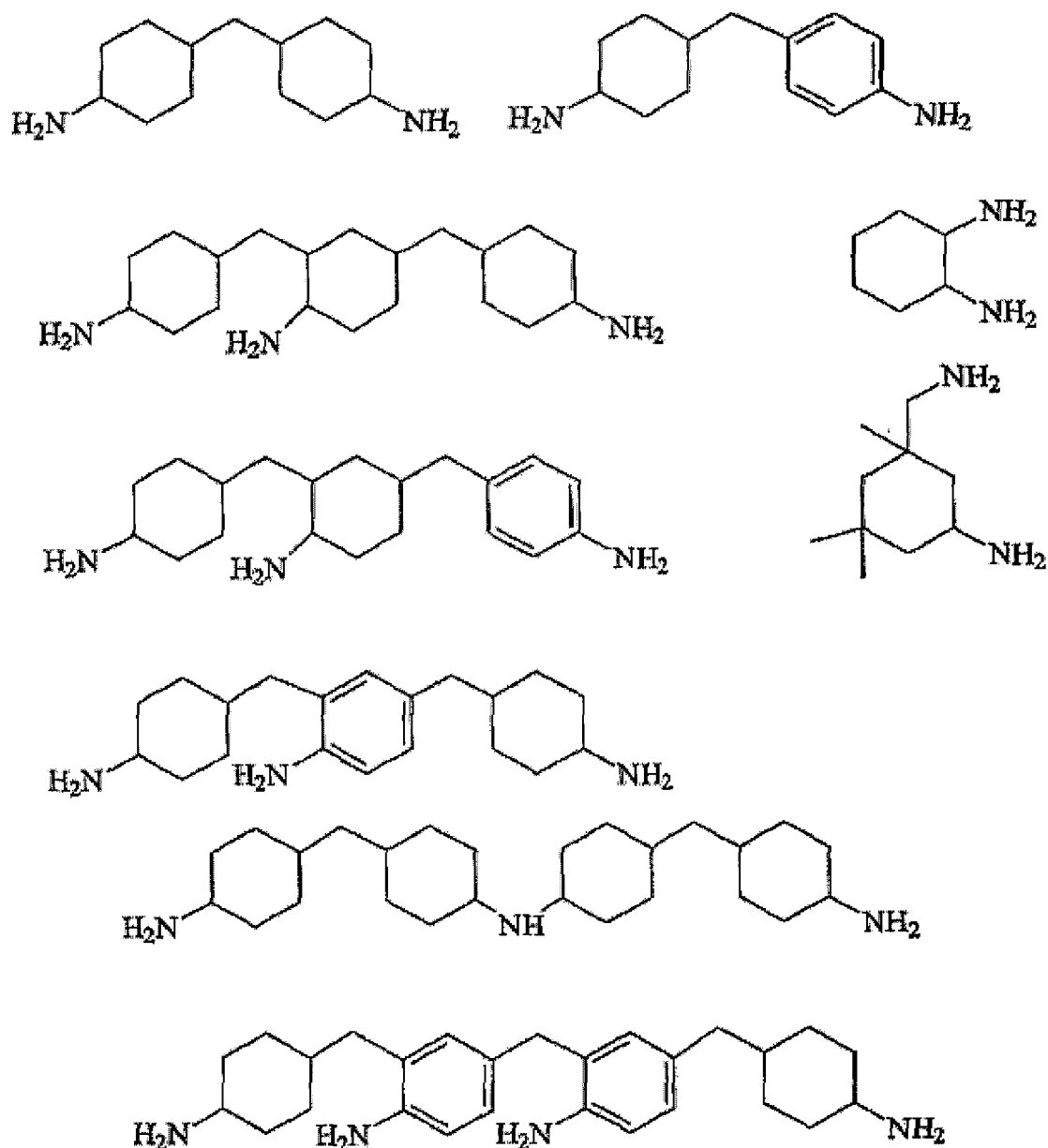
- Em um segundo teste, o concentrado de silano neutralizado do
15 Exemplo 2a é diluído com água a 5% de silano (em peso) e aplicado aos painéis de alumínio pelo revestimento por imersão. Os painéis revestidos por imersão com esta Mistura de Revestimento de TG14 são primeiro cozidos em uma estufa a 120°C por cerca de 0,5 hora e depois revestidos ainda com cerca de 20 microns de tinta com base em poliéster branca, obtida da Sherwin
20 Williams Coatings Company. Os painéis pintados de branco são depois submetidos a um teste de Corrosão em Pulverização de Sal Neutro na condição da ASTM B117. Depois de 3000 horas de pulverização salina, nenhuma perda de tinta ou formação de bolha são encontradas ao longo das linhas traçadas.

25 Exemplo 3

O seguinte exemplifica a preparação de silano multifuncional a partir de multiaminas contendo anel aromático. As aminas de partida compreendem as multiaminas ou uma mistura de multiaminas compreendendo as seguintes estruturas, onde R1, R2, R3 e R são

independentemente H ou alquila C1-C4. K, l, m são números inteiros de 1:1000. Para as polioxialquilenaminas, o $-(OCH_2CHR)_n$ denota homo ou co-copolímero de bloco ou copolímero aleatório de etileno e/ou óxido de propileno.

- 5 As multiaminas ou uma mistura de multiaminas são selecionadas de uma lista compreendendo as seguintes estruturas, onde R1, R2, R3 e R são independentemente H ou alquila C1-C4. K, l, m são números inteiros de 1:1000. Para as polioxialquilenaminas, o $-(OCH_2CHR)_n$ denota homo ou co-copolímero de bloco ou copolímero aleatório de etileno e/ou
- 10 óxido de propileno. Os materiais de partida de amostra incluem:



Exemplos de fabricar silano multifuncional a partir de multiaminas contendo anel aromático.

Uma mistura de 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPS) e 1,3-xilenodiamina na relação molar de 4:1 foi adicionada ao peso igual de álcool metílico sob agitação. A mistura foi deixada reagir a 60°C por 16 horas.

Uma mistura de 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPS) e metilenodianilina na relação molar de 4:1 foi adicionada ao peso igual de álcool n-butílico sob agitação. A mistura foi deixada reagir a 120°C por 16 horas.

Exemplos de fabricar silanos multifuncionais a partir de multiaminas cíclicas.

Uma mistura de 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPS) e 1,2-diaminociclo-hexano na relação molar 4:1 foi adicionada ao peso igual de álcool metílico sob agitação. A mistura foi deixada reagir a 80°C por 3 horas.

Uma mistura de 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPS) e 5-amino-1,3,3-trimetilciclo-hexanometilamina (diamina isoforona) na relação molar de 4:1 foi adicionada ao peso igual de álcool metílico sob agitação. A mistura foi deixada reagir a 60°C por 16 horas.

Exemplos de fabricar silanos multifuncionais a partir das polioxialquilenosaminas

Uma mistura de 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPS) e T-403 Jeffamine (Huntsman) na relação molar 6:1 foi adicionada ao peso igual de álcool metílico sob agitação. A mistura foi deixada reagir a 60°C por 5 horas.

Exemplos de fabricar silanos multifuncionais a partir de di(hexametileno)triamina

Uma mistura de 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPS) e di(hexametileno)triamina na relação molar 5:1 foi adicionada ao peso igual de álcool metílico sob agitação. A mistura foi deixada reagir a 60°C por 5 horas.

Uma mistura de 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPS) e 1,3-xilenodiamina na relação molar 4:1 foi adicionada ao peso igual de álcool metílico sob agitação. A mistura foi deixada reagir a 60°C por 16 horas.

Uma mistura de 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPS) e metilenodianilina na relação molar 4:1 foi adicionada ao peso igual de álcool n-butilico sob agitação. A mistura foi deixada reagir a 120°C por 16 horas.

A proteção contra a corrosão de ligas de alumínio não pintadas é mostrada na Tabela seguinte:

Proteção contra a corrosão de ligas de Al não pintadas pelos revestimentos derivados de epoxissilano e multiaminas NH: epóxido = 1:1, dias de proteção da pulverização salina da ASTM B117 sem apresentar corrosão visível

Multiamina	Liga 2024	Liga 3003
Trimetilexanodiamina	3	14
Aminotrimetilciclo-hexanometilamina	2	14
Xileno diamina	3	14
Decano diamina	2	14
1,2-diaminociclo-hexanodiamina	1	5
bis(aminoexano)amina	3	14
metilenodianilina (fusão a partir da solução alcoólica)	7	14
Tetractilenopentamina	2	14
Jeffamine T-403	3	14
Branco (nenhum revestimento)	0	0

Exemplo 4

Exemplos de aplicar adutos de epoxissilano-multi-amina como pré tratamento às ligas de alumínio para promover a adesão à tinta.

Aduto de C,C,C-trimetilexanodiamina – glicidoxipropil-trimetoxissilano 1-3 (TG13) foi neutralizado com quantidade estequiométrica de ácido acético e fabricado em solução aquosa a 1,0%. Os painéis de alumínio foram desengraxados com limpador alcalino Nalco Globrite 451L e levados em contato com a solução de pré tratamento. Os painéis de alumínio foram subsequentemente secados e pintados com tinta de poliuretano à base d'água de 10 microns (Sherwin-Williams). Os painéis pintados foram totalmente curados a 350° F (176,7°C) por 0,5 hora e traçados no centro para

expor o metal descoberto antes de serem colocados em uma câmara de pulverização salina (conforme a ASTM B 117). O movimento gradual da corrosão ao longo das linhas traçadas foi medido depois de 14 dias de pulverização salina. Os resultados são mostrados na Tabela seguinte:

- 5 Proteção contra a corrosão de ligas de Al pintadas pré tratadas com revestimentos derivados de epoxissilano e multiaminas depois de 14 dias de pulverização salina pela ASTM B117 (tinta de poliuretano à base d'água da Sherwin-Williams, liga de Al 2024 T3)

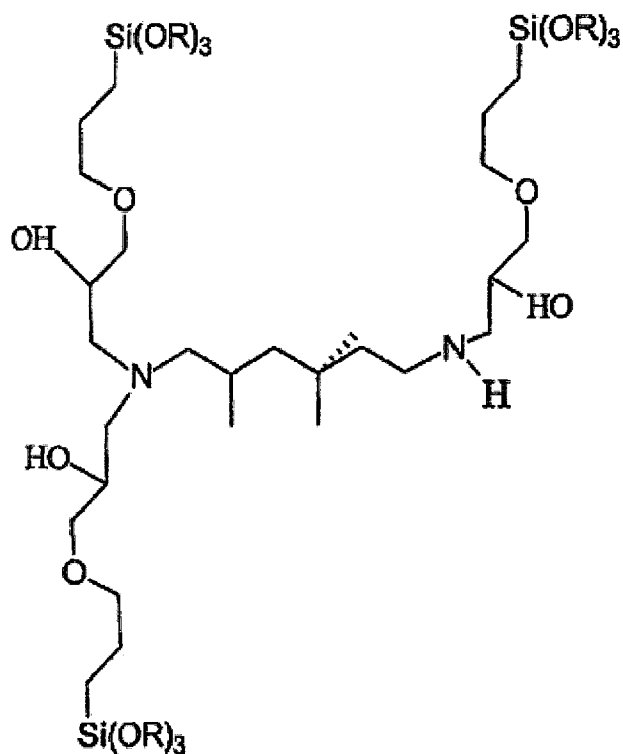
Multiamina	Relação de NH:epóxido	Movimento gradual (mm)
Trimetilexanodiamina	4:3	0,5
Trimetilexanodiamina	1:1	0,5
Polietilenimina	1:1	0,5
Tetractilenopentamina	7:3	0,5
Jeffamine T-403	1:1	0,5
Branco (nenhum revestimento)		10

Várias mudanças e modificações para a forma de realização

- 10 presentemente preferida aqui descrita estará evidente àqueles habilitados na técnica. Tais mudanças e modificações podem ser feitas sem divergir do espírito e escopo da presente invenção e sem diminuir as suas vantagens concomitantes. É portanto intencionado que tais mudanças e modificações sejam abrangidas pelas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

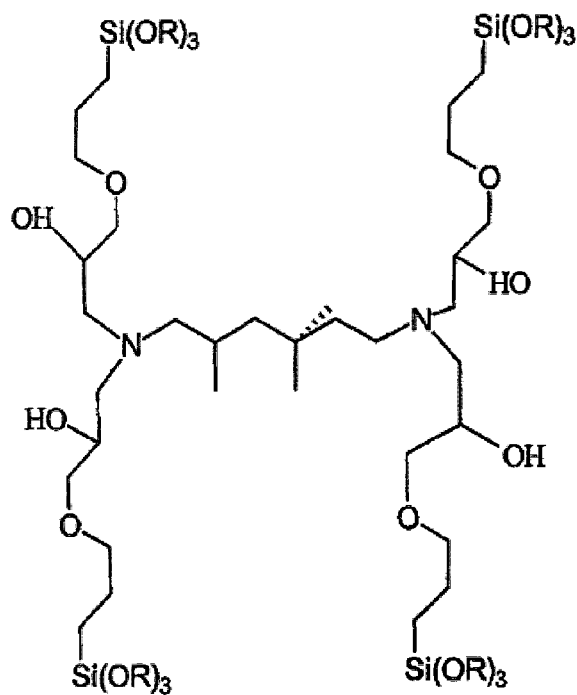
1. Composição de matéria, caracterizada pelo fato de que compreende um composto da fórmula TG 13-R:



onde R é H ou alquila C₁-C₆.

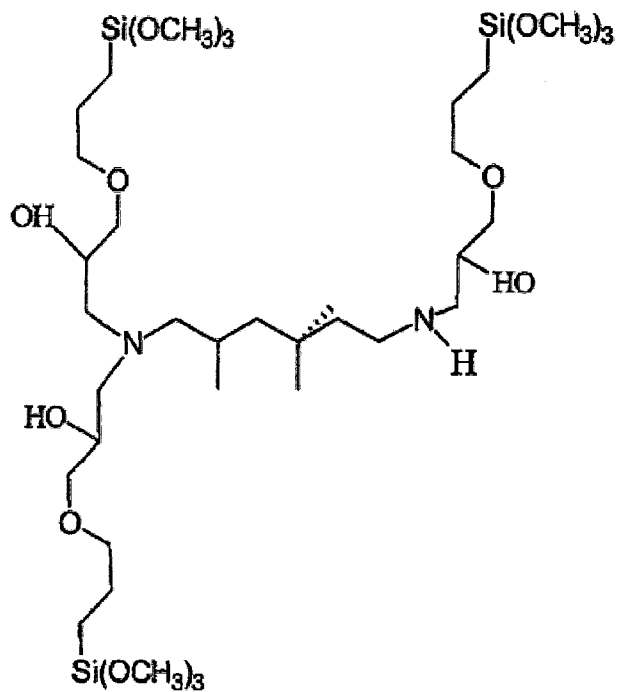
5

2. Composição de matéria, caracterizada pelo fato de que compreende um composto da fórmula TG 14-R:

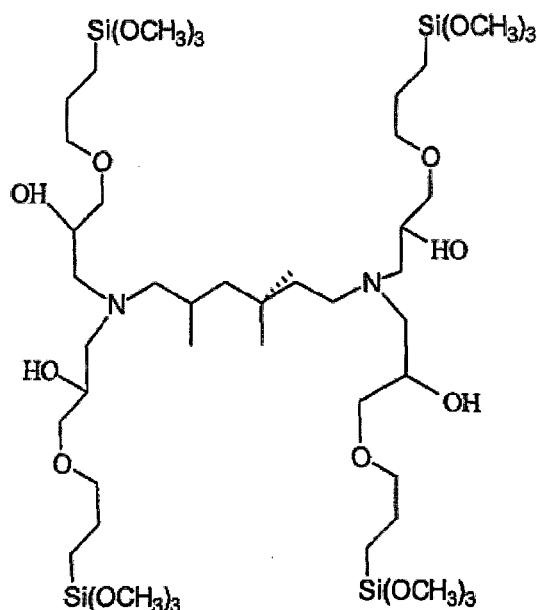


onde R é H ou alquila C₁-C₆.

3. Composição de matéria, caracterizada pelo fato de que compreende um composto da fórmula TG13:



4. Composição de matéria, caracterizada pelo fato de que
5 compreende um composto da fórmula TG14:



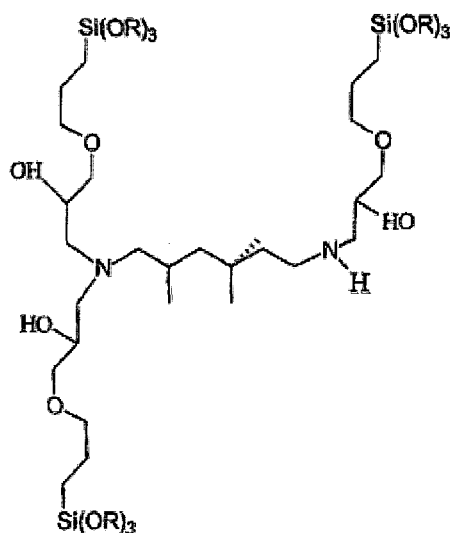
5. Método para revestir um metal, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) opcionalmente limpar a superfície do metal com um limpador;

5 (b) revestir a superfície do metal com uma Mistura de Revestimento; e

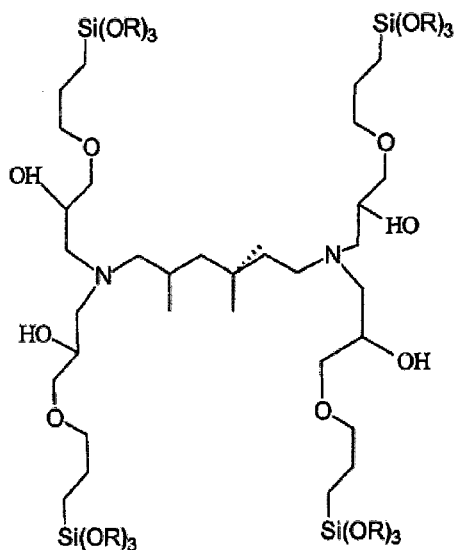
(c) recozer termicamente a Mistura de Revestimento sobre a superfície do metal para formar um revestimento reticulado;

10 em que a Mistura de Revestimento compreende uma composição de matéria compreendendo um composto da fórmula TG13-R:



onde R é H ou alquila C₁-C₆;

ou uma composição de matéria da fórmula TG14-R:



onde R é H ou alquila C₁-C₆; ou uma combinação das mesmas;

e

em que o metal é alumínio ou uma liga de alumínio.

5

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a mistura de revestimento é aplicada ao metal pela pulverização em aerossol.

7. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a mistura de revestimento é aplicada ao metal pela esfregação manual.

10

RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA, E, MÉTODO PARA REVESTIR UM METAL”

5 Uma composição de matéria da fórmula TG13-R (I) e uma composição de matéria da fórmula TG14-R (II) onde R é H ou alquila C₁-C₆, são descritas e reivindicadas. Estas composições de matéria foi descoberta ser útil em uma mistura de revestimento que é aplicada ao alumínio ou ligas de alumínio.