



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

(11) BR 112016007185-9 B1



(22) Data do Depósito: 22/08/2014

(45) Data de Concessão: 26/10/2021

(54) Título: TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, SUPERFÍCIE METÁLICA, MÉTODO DE LIGAÇÃO, E, COMPOSIÇÃO DE PRIMER À BASE DE ÁGUA

(51) Int.Cl.: C09J 5/04.

(30) Prioridade Unionista: 04/10/2013 US 61/886,817.

(73) Titular(es): CYTEC INDUSTRIES INC..

(72) Inventor(es): YIQUANG ZHAO; DALIP KUMAR KOHLI; GAURANG KUNAL SHAH.

(86) Pedido PCT: PCT US2014052244 de 22/08/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/050643 de 09/04/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 31/03/2016

(57) Resumo: TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, SUPERFÍCIE METÁLICA, MÉTODO DE LIGAÇÃO, E, COMPOSIÇÃO DE PRIMER À BASE DE ÁGUA. Uma composição de primer ligante à base de água e um método de aplicação da mesma sobre uma superfície metálica antes da substância adesiva. A composição ligante de primer é uma dispersão à base de água que contém água, uma ou mais resinas epóxi, um ou mais agentes de cura, um composto de silano, uma baixa quantidade de carbonato de propileno (PC), e aditivos opcionais. A composição de primer ligante pode formar películas substancialmente lisas por pulverização, e, ao mesmo tempo, satisfazer os regulamentos ambientais e proporcionar um desempenho de ligação elevada.

“TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, SUPERFÍCIE METÁLICA, MÉTODO DE LIGAÇÃO, E, COMPOSIÇÃO DE PRIMER À BASE DE ÁGUA”

[001] Na fabricação de estruturas compósitas, em particular na indústria aeroespacial e automotiva, é convencional ligar uma estrutura metálica fabricada a aderentes metálicos ou compósitos utilizando adesivos estruturais ou laminar uma ou mais camadas pré-impregnadas de reforço fibroso impregnado de resina à estrutura metálica fabricada. Ligação requer tipicamente a cura dos adesivos estruturais após as estruturas estarem unidas. Em geral, para assegurar o maior nível de força adesiva, faz-se uma limpeza escrupulosa da(s) superfície(s) de metal de sujeira, terra, gorduras e produtos da oxidação de metal imediatamente antes da ligação. Infelizmente, na maioria das vezes, este procedimento não pode ser usado geralmente, uma vez que as operações de limpeza e de ligação são frequentemente separadas por longos períodos de tempo inativo. Durante esses períodos, a superfície do metal pode tornar-se hidrolisado, diminuindo a força adesiva da ligação. Uma solução para superar esta dificuldade é aplicar um primer sobre a(s) superfície(s) de metal limpa(s).

[002] Primers convencionais têm sido frequentemente preparados a partir de resinas termoendurecíveis dissolvidas em solventes orgânicos voláteis, por exemplo, acetona, álcool isopropílico, tetra-hidrofuran (THF), éter metil-cetona, etileno-glicol, xileno, tolueno, acetato de etilo, e semelhantes. Tais primers à base de solventes podem formar películas lisas quando pulverizados sobre as superfícies metálicas antes da cura. No entanto, o uso de primers que contenham grandes quantidades de compostos orgânicos voláteis ("VOCs") está sob crescente escrutínio por razões toxicológicas e ambientais. Consequentemente, os primers à base de água são cada vez mais desejáveis. No entanto, primers de ligação à base de água disponíveis comercialmente que contêm resinas epóxi tendem a formar um revestimento em poroso (semelhante a pó) quando são aplicados por meio de pulverização

e a película seca com ar resultante possui pouca resistência à abrasão ou ao atrito antes da cura. Isso pode ser um problema em ligação estrutural se o primer é raspado antes da cura. Resistência à abrasão ou ao atrito é relacionada com a capacidade da película primer, depois de ter sido seca ao ar, resistir a arranhões ou raspagem (isto é, ser removida por fricção) durante o manuseamento da parte metálica com a respectiva película primer nesta.

[003] Outra consideração importante no uso de primers é a durabilidade e a resistência à corrosão das juntas formadas entre a superfície do metal e o material ligado à superfície do metal. Isto é particularmente importante em aplicações estruturais, tais como estruturas de aeronaves, porque estas articulações são expostas a uma vasta gama de condições ambientais com temperaturas extremas, umidade elevada e ambientes marinhos altamente corrosivos. Para evitar a falha das articulações, assim como para satisfazer padrões rigorosos de aeronaves comerciais de passageiros e de carga, as juntas ligadas por adesivo dos componentes estruturais têm de suportar condições ambientais severas, e, em particular, resistência à corrosão e à dissolução em ambientes úmidos e carregados de sal, especialmente os resultantes de spray de mar ou de degelo materiais. A falha destes articulações geralmente começa com a difusão de água através do adesivo, seguido pela corrosão da estrutura metálica subjacente.

[004] Continua a existir uma necessidade de um método para a ligação de estruturas metálicas usando formulações de primers que podem formar películas substancialmente lisas por pulverização, e, ao mesmo tempo, satisfazer os regulamentos ambientais, fornecer alto desempenho de ligação e proteção contra a corrosão.

SUMÁRIO

[005] É aqui revelado um método de aplicação de uma composição de primer de parte à base de água sobre uma superfície metálica de um primeiro substrato antes da ligação da superfície metálica com um segundo

substrato por meio de um adesivo curável. A composição ligante de primer é uma dispersão à base de água que contém água, uma ou mais resinas epóxi, um ou mais agentes de cura, um composto de silano, uma baixa quantidade de carbonato de propileno (PC), e aditivos opcionais.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[006] A FIG. 1A é uma imagem fotográfica que mostra a superfície de uma película de primer formada por uma formulação que contém carbonato de propileno, de acordo com a modalidade.

[007] A FIG. 1B é uma imagem fotográfica mostrando a superfície de uma película de primer formado a partir de uma formulação de controle sem solvente.

[008] A FIG. 2 é uma imagem fotográfica que mostra a superfície de uma película de primer formada por uma formulação que contém carbonato de propileno, de acordo com outra modalidade.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[009] A composição de primer ligante da presente divulgação proporciona proteção contra a corrosão e capacidade de ligação potencializada com materiais metálicos, em especial, alumínio e ligas de alumínio usadas na indústria aeroespacial. Verificou-se que a presença de carbonato de propileno aumenta a formação de película da composição de primer, permitindo a formação de um filme de iniciador liso que é resistente a arranhões e resistente a atrito antes de cura e resistente à limpeza com solvente após a cura. Além disso, o carbonato de propileno pode funcionar como um agente de tamponamento através da reação com certos agentes de cura solúveis em água/catalisadores nas composições de primer para estabilizar, bem como proporcionar um pH neutro (cerca de $7 \pm 0,5$). Alguns agentes de cura solúveis em água e catalisadores, tais como imidazol, tendem a dissolver-se na composição de primer à base de água para formar uma solução com um pH altamente básico, assim, afetar negativamente a adesão

da película de primer à superfície do metal. Como tal, o carbonato de propileno é um componente multifuncional na composição de primer.

[0010] Um aspecto da presente divulgação é dirigida a um método de aplicação da composição de ligação do primer à base de água sobre uma superfície metálica de um primeiro substrato antes da ligação com superfície metálica com um segundo substrato. A composição ligante de primer é uma dispersão (ou solução aquosa) à base de água que tem um conteúdo de sólidos de 10% a 25% e contém: água, uma ou mais resinas termoendurecíveis, agente(s) de cura/catalisador(es), um composto de silano, e uma baixa quantidade de carbonato de propileno (PC). A quantidade de PC, em percentagem em peso, é inferior a 15% do peso (porcentagem em peso) com base no peso total da composição, de preferência, dentro do intervalo de 1% do peso a 10% do peso.%. Em algumas modalidades, a quantidade de PC pode ser de cerca de 10-15 g /L da composição de primer à base de água. A composição de primer de ligação pode ser aplicada sobre uma superfície metálica por pulverização para formar um filme de primer liso e contínuo. O termo "liso", neste contexto, refere-se a uma película com uma superfície uniforme que é substancialmente livre de projeções, protuberâncias ou entalhes perceptíveis e cuja aparência não é porosa. Além disso, o filme de primer pulverizado é capaz de ser seco com ar à temperatura ambiente (21°C-26°C) em 30 minutos ou menos, por exemplo, 15-30 minutos. Devido ao baixo nível de carga de PC, a composição de primer está prontamente em conformidade com os requisitos atuais de OSHA (Administração de Saúde e Segurança Ocupacional) e REACH (Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos). Atualmente, o carbonato de propileno é considerada um composto químico não-VOC nos Estados Unidos.

[0011] Para a ligação adesiva de um substrato metálico a um outro substrato (substrato de metal ou compósito), a composição de primer à base de água da presente divulgação pode ser aplicada sobre uma superfície

metálica por pulverização ou escovação, para formar uma película de primer curável. Depois de ter sido seca ao ar a temperatura ambiente durante menos de 30 minutos, a película de primer curável se torna resistente a arranhões e raspagem. A superfície metálica é preferencialmente pré-tratada antes da aplicação da composição de primer a fim de aumentar a adesão da superfície metálica com a película de primer subsequentemente aplicada e para proporcionar resistência à corrosão à superfície metálica. A película de primer é curada num forno a uma temperatura elevada (por exemplo, 250°F ou 350°F durante uma hora) antes da montagem de ligação. A superfície com primer do substrato metálico é, então, aderida ao segundo substrato, o que fornece uma película curável, polimérica e adesiva entre a superfície com primer e o segundo substrato. O segundo substrato pode ser um outro substrato metálico ou um substrato compósito, composto de fibras reforçadas incorporadas em ou impregnadas com uma resina de matriz. O adesivo pode ser aplicado sobre uma superfície do segundo substrato, ou, alternativamente, o adesivo pode ser aplicado sobre a superfície com primer do primeiro substrato. A montagem resultante é então submetido a cura a uma temperatura elevada para curar o adesivo e, por conseguinte, produzir uma estrutura ligada. A cura pode ser levada a cabo pela aplicação de calor e pressão à montagem. A composição de primer é formulada de modo que possa ser compatível com os adesivos curáveis poliméricos convencionais (em particular, os adesivos à base de epóxi) que são curáveis a temperaturas dentro de um intervalo de 250°F a 350°F (121°C a 177°C) .

[0012] O termo "substrato" tal como utilizado neste documento, inclui camadas e estruturas de qualquer formato e configuração.

[0013] Os termos "cura" e "curar", tal como utilizados neste documento referem-se ao endurecimento de um material polimérico pela reticulação de cadeias de polímeros, provocada por aditivos químicos, radiação ultravioleta ou calor. Materiais que são "curáveis" são aqueles que

são capazes de ser curados, isto é, endurecerem.

[0014] Quando o segundo substrato é um substrato compósito composto de fibras de reforço e resina da matriz, a resina da matriz pode ser parcialmente ou totalmente curada ou não curada. Quando a matriz de resina não curada ou é apenas parcialmente curada antes da ligação adesiva dos dois substratos, a cura completa da resina de matriz ocorre em simultâneo com a cura do adesivo durante a fase de ligação.

[0015] A composição de primer pode ser aplicada (por exemplo, por pulverização) à superfície metálica em várias camadas até que uma espessura de película desejada seja atingida. Por exemplo, a quantidade de composição de primer é aplicada de modo que a película de primer curada tenha uma espessura de cerca de 0,0001 polegadas a cerca de 0,0003 polegadas (ou 0,1 mil a 0,3 mil).

[0016] A composição de primer à base de água aqui descrita inclui, preferivelmente, inibidores de corrosão orgânicos ou inorgânicos para potencializar ainda mais o desempenho anti-corrosão a longo prazo.

[0017] Para potencializar a aderência da superfície metálica à película polimérica de primer subsequentemente aplicada, a superfície metálica pode ser pré-tratada antes da aplicação das composições de primer sobre a mesma. Tratamentos de superfície adequados incluem litogravura molhada, a anodização, tal como anodização com ácido fosfórico (PAA) e anodização com ácido fosfórico/ácido sulfúrico (PSA) e os processos sol-gel, que são conhecidos por aqueles versados na técnica. Um exemplo mais específico de um tratamento de superfície adequado é o ASTM D2651, que inclui a limpeza com uma solução de sabão, seguido por uma gravura úmida e, em seguida, a anodização com um ácido. A composição de primer à base de água aqui divulgada é formulada para ser compatível com estes vários tratamentos de superfície.

[0018] PAA tipicamente envolve a utilização de ácido fosfórico (por

exemplo, ASTM D3933) para formar superfícies de óxido de metal e PSA normalmente envolve o uso de ácido fosfórico e ácido sulfúrico para formar superfícies de óxido de metal. Anodização produz uma superfície porosa e áspera em que a composição de primer pode penetrar. Adesão resulta, principalmente, de intertravamento mecânico entre a superfície áspera e película de primer.

[0019] Processo de sol-gel envolve, tipicamente, o crescimento de polímeros de metal-oxo por meio de reações de hidrólise e de condensação de uma solução aquosa de silano orgânico-funcional e precursores alcóxido de zircónio para formar redes de polímeros inorgânicos na superfície do metal. O revestimento sol-gel pode fornecer uma boa adesão entre a superfície do metal e a película de primer subsequentemente aplicada por meio de ligação química covalente.

Resinas termoendurecíveis

[0020] As resinas termoendurecíveis preferenciais são as resinas epóxi. As resinas epóxi apropriadas incluem resinas epóxi multifuncionais que possuem funcionalidade de pelo menos cerca de 1,8, ou, pelo menos, cerca de 2 funcionalidades. As resinas epóxi são, opcionalmente, éteres glicidílicos sólidos de fenóis de cadeia estendida, tais como o resorcinol e os bisfenóis, *por exemplo*, bisfenol A, bisfenol F, e outros semelhantes. Também adequados são os derivados de glicidilo sólidos de aminas e aminofenóis aromáticos, tais como N, N, N',N'-tetraglicidil-4,4'diaminofenilmetano. Além disso, as resinas epóxi podem ter um peso equivalente de epóxi (EEW) de cerca de 145-5000, de preferência um peso equivalente de cerca de 300-750 e mais preferencialmente um peso equivalente de 325.

[0021] As resinas epóxi podem estar na forma sólida ou numa dispersão de epóxi sólida. A resina epóxi na fase dispersa pode ser uma dispersão de mais do que uma resina epóxi sob a forma de uma mistura de partículas distintas, ou pode consistir de apenas um tipo de partículas que

contém mais de uma resina epóxi por partícula. Assim, um epóxi flexibilizante, tais como os epóxis bisfenol A ou bisfenol F de peso molecular mais elevado, podem ser misturados com um epóxi resistente a alta temperatura, tal como tetraglicidilo dianilina de metíleno (TGMDA) e, em seguida, a mistura é arrefecida, moída, ou de outra forma dispersada em partículas sólidas do tamanho requerido. Estas mesmas resinas epóxi pode ser vantajosamente dispersas separadamente sem mistura.

[0022] Pode ser utilizada uma mistura de diferentes resinas de epóxi. Numa modalidade, a mistura de resinas epóxi inclui resina epóxi novolac e resina de éter diglicidílico de bisfenol A ("DGEBA"). Exemplos incluem resinas epóxi de novolac, tais como Epirez 5003 disponível por Huntsman e resinas epóxi bisfenol A, tais como XU-3903 disponível por Huntsman e DER 669 disponível por Dow Chemical Co. Numa outra modalidade, a mistura de resina contém uma resina epóxi que possui uma funcionalidade de cerca de 4 ou menos, e uma resina epóxi que possui uma funcionalidade de cerca de 5 ou mais. A utilização de resinas epóxi de funcionalidade superior, *isto é*, resinas epóxi que possuem uma funcionalidade de cinco ou mais, é adequada em pequenas quantidades, por exemplo, menos de 40% do peso com base na soma dos pesos de todas as resinas epóxi na composição. Descobriu-se que uso de tais resinas epóxi de funcionalidade tão alta em tão pequenas quantidades aumenta a resistência ao solvente da composição de primer curado sem que se diminua substancialmente as propriedades adesivas

[0023] Numa modalidade, a composição de primer inclui uma mistura das seguintes resinas epóxi:

1) de 30 a 70% do peso de uma resina epóxi que possui uma funcionalidade de cerca de 1,8 a cerca de 4 e um peso equivalente de epóxi de cerca de 400 a cerca de 800.;

2) de 5 a 20% em peso de uma resina epóxi que possui uma funcionalidade de cerca de 1,8 a cerca de 4 e um peso equivalente de epóxi de

cerca de 2000 a cerca de 8000; e

3) de 10 a 40% de peso de uma resina epóxi que possui uma funcionalidade de cerca de 5 ou mais e que tem um peso equivalente de epóxi de cerca de 100 a cerca de 400,

em que as percentagens em peso totalizando 100% com base no peso total da mistura de epóxi.

[0024] A quantidade total de resina(s) epóxi pode ser de cerca de 20-60% em peso com base no peso total da composição de primer.

Agentes de Cura e Catalisadores

[0025] A composição de primer à base de água contém um ou mais agentes e/ou catalisadores de cura que podem ser solúveis em água ou insolúveis em água. Os agentes de cura apropriados incluem, uma triazina amino substituída solúvel em água, tal como 2- β - (2'-metilimidazoli-1'1-etyl-4,5-diamino-s-triazina (que está comercialmente disponível como CUREZOL 2 MZ-Azine®); uma poliamina modificada, por exemplo ANCAMINE 2014®; dicianodiamida (DICY), ou um agente de cura insolúvel em água, tal como um agente de cura baseado em bisurea (tal como Omicure 24CVC Produtos químicos) ou o Tolueno-2,4-bis (N, N'ureia-dimetil) (tal como Omicure U-24 a partir de CVC Produtos químicos); adutos amina-epóxi e/ou uma amina aromática, tal como bis (3-aminopropil) piperazina (BAPP) (disponível de BASF).

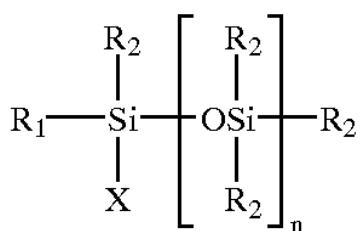
[0026] Os catalisadores podem ser adicionados como um componente opcional para acelerar a cura/reticulação das resinas termoendurecíveis ou para permitir a cura a temperaturas mais baixas. Os catalisadores sólidos, dispersíveis em água podem ser adicionados quando um agente de cura em particular não é suficientemente ativo à temperatura de aquecimento da composição de primer para efetuar a cura da composição de primer. Por exemplo, onde um agente de cura é ativa no 350°F, um catalisador é adicionado para permitir a cura em cerca de 250°F. O catalisador pode ser

solúvel em água ou insolúvel em água, e podem ser na forma de partículas que tem um tamanho de partícula tal que, essencialmente, 100 por cento das partículas têm um diâmetro médio de menos do que cerca de 30 µm. O diâmetro médio das partículas pode ser medido pelo método de difração de luz laser usando instrumentos como Malvern Mastersizer 2000 e Horiba LA-910. Os catalisadores típicos que podem ser empregues incluem, mas não estão limitados a: bisureas, imidazol bloqueado, imidazol substituído ou outras aminas bloqueadas, tais como adutos de amina/epóxi, hidrazinas, etc.

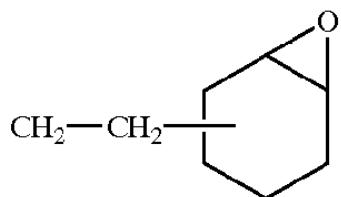
[0027] O agente(s) de cura, exclusivamente ou em combinação com um ou mais catalisadores, pode estar presente em quantidades de cerca de 2 a 30 partes por 100 partes da resina epóxi no total (isto é, quantidade total de epóxi ou epóxidos).

Compostos de Silano

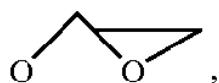
[0028] O composto de silano na composição de primer à base de água tem grupos funcionais silano que podem reagir ou ligar-se ao material a ser ligado a uma superfície metálica. Compostos de silano adequados incluem organossilanos. Prefere-se organossilanos que possuem grupos hidrolisáveis. Em certas modalidades, os organossilanos têm a seguinte fórmula geral:



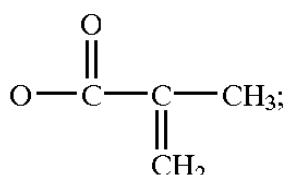
em que n é maior do que ou igual a 0; em que cada X é OH, OCH₃, e OCH₂H₅; em que R₁ é CH = CH₂,



ou $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Y}$, Em que Y é NH_2 , SH , OH , NCO , NH-CO-NH_2 , $\text{NH-(CH}_2)_3\text{NH}_2$, NH-ariolo ,



ou



e em que cada R_2 é alquil, alcoxi, arilo, arilo substituído, ou R_1 .

[0029] Exemplos de compostos de organossilano adequados e disponíveis comercialmente são os disponíveis por OSI Specialties Inc., Danbury, Conn. Incluindo, mas não se limitando a, A-186, um beta-(3,4-hexilo epóxiciclo) silano etiltrimetoxi; A-187, um gama-glicidoxipropiltrimetoxissilano; A-189, um gama-mercaptopropiltrimetoxissilano; A-1100, um gama-aminopropiltretoxissilano; A-1106, uma solução de silicone aminoalquilo; A-1170, um bis-(gama-trimetoxi-sililpropilo) amina; Y-9669, uma N-fenil-gama-aminopropil-trimetoxi-silano; Y-11777, uma solução de silicone/água amino alquilo e Y-11870, uma solução de silano funcional epóxi. Outros organossilanos adequados disponíveis comercialmente incluem, mas não estão limitados a, Z-6040, uma trimetoxi silano gama-glicidoxipropil de Dow Corning, Midland, Michigan, HS2759, um silano funcional de epóxi aquoso; HS2775, uma solução aquosa de amino-silano; HS2781, uma solução de silano aquosa oligomérico com grupos amino e vinil, todos vendidos pela Huls America Inc., NJ. Outro exemplo é 3-glicidoxipropilmetoxisilane, que é vendido sob a marca registrada Z-6040.

[0030] Geralmente, o organossilano está presente na composição de primer à base de água em quantidades que variam de cerca de 0,01 a 15 partes

por 100 partes de água, de preferência entre cerca de cerca de 0,1 a 10 partes por 100 partes de água.

[0031] O organossilano pode estar numa forma líquida ou em pó que pode ser adicionado diretamente à composição de primer à base de água.

Inibidores de corrosão

[0032] Cromatos ou inibidores de corrosão não cromato pode ser utilizados na composição de primer à base de água descrita neste documento, no entanto, para cumprir os regulamentos ambientais, de saúde e de segurança, os compostos não cromato são preferidos. Exemplos de inibidores de corrosão adequados incluem cromato de estrôncio, cromato de bário, cromato de zinco e cromato de cálcio. Inibidores de corrosão não cromato incluem compostos inorgânicos que contém um ou mais íons selecionados a partir do grupo que consiste em NAVO_3 , VO_4 , V_2O_7 , fosfato, fosfonato, molibdato, cério, e borato. Exemplos de inibidores de corrosão inorgânicos e não cromato incluem, mas não estão limitados a, um anión metavanadato, tal como metavanadato de sódio, uma combinação de um molibdato e metavanadato, ou quaisquer combinações de molibdato, metavanadato, fosfato, fosfonato, cério e borato. Também adequados são os inibidores de corrosão orgânicos, incluindo aqueles que são quimicamente ancorados à superfície de uma partícula ou encapsulados e são liberáveis no caso de corrosão. Exemplos desses inibidores de corrosão orgânicos liberáveis são descritos na Publicação de Pedido de Patente US 2010/0247922, publicada em 30 de Setembro, 2010. Pode ser usada uma combinação de diferentes inibidores de corrosão.

[0033] A quantidade total de inibidor de corrosão pode estar dentro do intervalo de 1-7% do peso, com base no peso total da composição de primer.

Aditivos opcionais

[0034] A composição de primer à base de água pode conter, opcionalmente, corantes convencionais, pigmentos, e preenchimentos

inorgânicos. A quantidade total de tais aditivos opcionais é inferior a 3 em porcentagem de peso, por exemplo, 0,1% do peso a 2% do peso.%. Uma vantagem das composições que contêm corantes ou pigmentos é que a cobertura de superfície pode ser avaliada mais facilmente por métodos visuais. Agentes de enchimento inorgânicos, na forma de partículas, são adicionados a fim de controlar a reologia para processo de aplicação e de estabilidade. Agentes de enchimento inorgânicos apropriados incluem sílica coloidal pirogenada, partículas de argila e outros semelhantes.

[0035] De acordo com uma modalidade, a composição de primer à base de água é uma dispersão pulverizável capaz de ter um pH de 6-8 e que contém:

- (i) 20-60% em peso de uma ou mais resina(s) epóxi;
- (ii) 2-30 partes de agente(s) de cura, exclusivamente ou em combinação com catalisador(es), por 100 partes de resina(s) epóxi no total;
- (iii) organossilano numa quantidade de 0,1 a 10 partes por 100 partes de água;
- (iv) 1-10% em peso de carbonato de propileno;
- (v) 1-7% em peso de, pelo menos, um inibidor de corrosão cromato ou não-cromato;
- (vi) opcionalmente, 0,1-2% do peso em agentes de enchimento inorgânicos em forma de partículas e/ou pigmentos/corantes.;
- (vii) água para fornecer 10% a 25% de sólidos,

onde "% em peso" representa percentagem em peso com base no peso total da composição.

EXEMPLOS

[0036] Os exemplos que se seguem mostram os resultados de performance obtidos usando uma formulação de primer de ligação à base de água com uma pequena quantidade de carbonato de propileno, em comparação com outras formulações de primers que não contêm carbonato de

propileno.

Exemplo 1

[0037] Formulações de primer foram preparadas de acordo com a formulação divulgada na Tabela 1.

TABELA 1

Componentes	Formulação 1	Formulação 2
Quantidade	Quantidade	Quantidade
Epóxi de Bisfenol A (dispersão com 55% de sólidos)	83 gms	83 gms
Resina epóxi novolacsólida	11 gms	11 gms
Epóxi sólido à base de bisfenol A (pó)	14 gm	14 gm
2,2-bis-4- (4-aminoenoxy) fenil propano (BAPP)	10 gms	10 gms
Tolueno-2,4-bis (N, N'-dimetil uréia)	3 gms	3 gms
Paliotol Amarelo (pigmento)	0,3 gms	0,3 gms
Cromato de estrôncio (inibidor de corrosão)	15 gms	15 gms
Sílica pirogênica	2 gms	2 gms
Organosilano (silano de gama-glicidoxipropiltrimetoxi)	1% em peso do total de água	1% em peso do total de água
Mergal K10N (biocida)	0,1% em peso da composição	0,1% em peso da composição
Carbonato de propileno	25 gms	
Propileno glicol		25 gms
Água Deionizada (DI)	Para proporcionar 20% em peso de sólidos	Para proporcionar 20% em peso de sólidos

[0038] O pH das formulações de primers na Tabela 1 foi de aproximadamente 6,5.

[0039] Cada uma das formulações de primers foi pulverizada sobre a superfície tratada liga de Al-2024 usando HVLP (alta velocidade de baixa pressão) para formar uma película com 0,2 mil de espessura. O tratamento superficial foi de acordo com ASTM D 2651, que inclui a limpeza, condicionamento e anodização FPL PAA. As películas não curadas resultantes foram deixadas a secar ao ar, à temperatura ambiente. Para efeitos de comparação, uma película de primer foi formada pelo mesmo método utilizando uma formulação sem solvente - Formulação 1 sem PC.

[0040] Avaliação das películas de primer e os resultados são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2

	Controle (Nenhum solvente)	Formulação 1	Formulação 2
Aparência de película seca	Porosa	Lisa e aderente	Lisa e aderente
Tempo de secagem da película	Aprovado	Aprovado	Reprovado
Resistência a riscos antes de cura	Reprovado	Aprovado	Aprovado

[0041] Para o tempo de secagem da película, "aprovado" significa que a película foi seca ao ar à temperatura ambiente em menos de 30 minutos após a pulverização, e "reprovado" significa que demorou muito tempo para secar após a pulverização, ou mais do que 30 minutos.

[0042] Teste de resistência a riscos implicam esfregar a película seca ao ar e não curada com os dedos ou com um pano seco e branco para esfregar a superfície do filme para ver se algum material do filme tornou-se ligado ao pano depois de esfregar várias vezes.

[0043] A superfície da película de primer não curada seco ao ar e formada a partir de Formulação 1 revelou-se ser lisa e resistente a arranhões e é mostrada na **FIG. 1A** (Uma imagem fotográfica da superfície do primer). Em contraste, a, película de controle não curado e seco ao ar tinha uma aparência porosa tal como mostrado na **FIG. 1Be** não passou no teste de resistência a riscos. A película de primer não curada formada a partir de Formulação 2 levou muito tempo para secar à temperatura ambiente após a pulverização, mais de 30 minutos, e não passou no teste de resistência a riscos.

Exemplo 2

[0044] Formulações de primer foram preparadas de acordo com a formulação apresentada nas Tabelas 3, 4 e 5.

TABELA 3

	Formulação 3	Formulação 4
Componentes	Quantidade	Quantidade
Epóxi de Bisfenol A (dispersão com 55% de sólidos)	133 gms	133 gms
Resina epóxi novolac (dispersão com 54% de sólidos)	72 gms	72 gms
Epóxi sólido à base de bisfenol A (pó)	9 gms	9 gms
Agente de cura formulado à base de amina.	11 gms	11 gms
2-β- (2'-metilimidazolil-1'1-etyl-4,5-diamino-s-triazina	4 gms	4 gms
Sílica pirogênica	0,3 gms	0,3 gms
Dicianodiamida (DICY)	3 gms	3 gms
Paliotol Amarelo (pigmento)	1,8 gms	1,8 gms
Inibidor de corrosão à base de fosfato de zinco	24 gms	24 gms
Organossilano (gama-glicidoxi silano proiyltrimetoxi)	1% em peso do total de água	1% em peso do total de água
Mergal K10N (biocida)	0,1% em peso da composição	0,1% em peso da composição
Carbonato de propileno	20 gms	
Propileno glicol		20 gms

	Formulação 3	Formulação 4
Componentes	Quantidade	Quantidade
Água Desionizada	Para proporcionar 25% em peso de sólidos	Para proporcionar 25% em peso de sólidos

TABELA 4

	Formulação 5	Formulação 6
Componentes	Quantidade	Quantidade
Epóxi de Bisfenol A (dispersão com 55% de sólidos)	133 gms	133 gms
Resina epóxi novolac (dispersão em água com 54% de sólidos)	72 gms	72 gms
Epóxi sólido à base de bisfenol A (pó)	9 gms	9 gms
Agente de cura formulado à base de amina.	11 gms	11 gms
2-β- (2'-metilimidazolil-1'1-etyl-4,5-diamino-s-triazina	4 gms	4 gms
Sílica pirogênica	0,3 gms	0,3 gms
Dicianodiamida (DICY)	3 gms	3 gms
Paliotol Amarelo (pigmento)	1,8 gms	1,8 gms
Inibidor de corrosão à base de fosfato de zinco	24 gms	24 gms
Organossilano (silano gama-glicidoxi propiltrimetoxi)	1% em peso do total de água	1% em peso do total de água
Mergal K10N (biocida)	0,1% em peso da composição	0,1% em peso da composição
Acetona	28 gms	
2-propoxietanol		28 gms
Água Desionizada	Para proporcionar 25% em peso de sólidos	Para proporcionar 25% em peso de sólidos

TABELA 5

	Formulação 7	Formulação 8
Componentes	Quantidade	Quantidade
Epóxi de Bisfenol A (dispersão com 55% de sólidos)	133 gms	133 gms
Resina epóxi novolac (dispersão em água com 54% de sólidos)	72 gms	72 gms
Epóxi sólido à base de bisfenol A (pó)	9 gms	9 gms
Agente de cura formulado à base de amina.	11 gms	11 gms
2-β- (2'-metilimidazolil-1'1-etyl-4,5-diamino-s-triazina	4 gms	4 gms
Sílica pirogênica	0,3 gms	0,3 gms
DICY	3 gms	3 gms
Paliotol Amarelo (pigmento)	1,8 gms	1,8 gms
Inibidor de corrosão à base de fosfato de zinco	24 gms	24 gms
Organossilano (gama-glicidoxi silano proiytrimetoxi)	1% em peso do total de água	1% em peso do total de água
Mergal K10N (biocida)	0,1% em peso da composição	0,1% em peso da composição
Acetona	14 gms	7 gms
2-propoxietanol	14 gms	17 gms
2-Propanol		17 gms
Água Desionizada	Para proporcionar 25% em peso de sólidos	Para proporcionar 25% em peso de sólidos

[0045] Cada uma das formulações de primers foi pulverizada sobre a superfície tratada liga de Al-2024 usando HVLP para formar uma película com 0,2 mil de espessura, como discutido no Exemplo 1. Para efeitos de

comparação, uma película de primer de controle foi formada por pulverização de uma formulação de primer sem qualquer solvente - Formulação 3 sem carbonato de propileno.

[0046] As películas de primer não curadas e secas ao ar foram avaliadas e os resultados estão apresentados na Tabela 6. O pH das formulações de primers são também apresentados na Tabela 6. Além disso, o teste de resistência a cisalhamento direto (ASTM D1002) e o teste de Descascamento de Rolo Flutuante (ASTM D3167) foram realizados para determinar o desempenho da ligação das películas de primer. Estes testes foram realizados após a ligação da superfície de primer a outra folha de liga de alumínio (Al 2024T3), utilizando um adesivo curável à base de epóxi (73M FM de Cytec Industries Inc.), seguida de cura. A Tabela 6 mostra os resultados dos testes mecânicos.

TABELA 6

	Aparência de película seca	Tempo de secagem da película	Resistência a riscos antes de cura	pH	Resistência de limpeza de solvente após a cura	Modo de falha de teste mecânico
Controle (Nenhum solvente)	Porosa	Aprovado	Reprovado	9,2	Reprovado	Às vezes falha do Primer é observada
Formulação 3	Lisa e aderente	Aprovado	Aprovado	7.0	Aprovado	Falha coesiva
Formulação 4	Lisa e aderente	Reprovado	Aprovado	9.0	Aprovado	--
Formulação 5	Lisa e aderente	Aprovado	Aprovado	9.0	Reprovado	Falha de Primer
Formulação 6	Lisa e aderente	Aprovado	Aprovado	9.0	Reprovado	Falha de Primer
Formulação 7	Lisa e aderente	Aprovado	Aprovado	9.0	Reprovado	Falha de Primer
Formulação 8	Lisa e aderente	Aprovado	Aprovado	9.0	Reprovado	Falha de Primer

[0047] A película de primer não curada, seca ao ar e formada a partir de Formulação 3 foi homogênea e lisa e exibiu boa resistência a riscos. FIG. 2 mostra a superfície da película formada de primers da Formulação 3. Em contraste, a película de controle não curada era porosa em aparência e fraca na resistência a riscos. Além disso, o valor de pH da formulação de Controle (na ausência de carbonato de propileno) foi de cerca de 9,2 devido à presença do

catalisador 2-β- solúvel em água (2'-metilimidazoliul-1'-1-acetato de 4,5-diamino-s-triazina. Com a adição de carbonato de propileno, o pH da Formulação 3 foi eficazmente reduzido para cerca de 7, exatamente ao nível neutro desejado. Aqui, o carbonato de propileno não só atua como um promotor de película, mas também como um agente tampão para ajustar o pH da composição de primer de básico para cerca de 7, por reação com o catalisador solúvel em água.

[0048] Embora As formulações 4-8 fossem capazes de formar películas lisas através de pulverização, estas películas não conseguiram proporcionar o desempenho desejado de ligação, devido, em parte, ao elevado pH. Além disso, Formulação 4 levou muito tempo para secar. Verificou-se que o pH neutro do primer à base de água pode otimizar a aderência da superfície através do agente de acoplamento de silano e é normalmente requerido para uma performance global equilibrada do primer à base de água.

REIVINDICAÇÕES

1. Tratamento de superfície para o tratamento de uma superfície metálica antes de ligação adesiva, caracterizado pelo fato de que compreende:

a aplicação de uma composição de primer à base de água sobre uma superfície metálica para formar uma película de primer curável que tem uma superfície lisa e contínua, a referida composição de primer à base de água compreendendo:

uma ou mais resinas epóxi;

pelo menos um agente de cura;

um composto de silano que tem pelo menos um grupo hidrolisável;

carbonato de propileno; e

água,

em que a composição de primer à base de água tem um teor em sólidos de 10% -25% e a quantidade de carbonato de propileno é inferior a 15% do peso, com base no peso total da composição de primer.

2. Tratamento de superfície de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de primer à base de água é aplicada por pulverização.

3. Tratamento de superfície de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o pH da composição de primer está dentro do intervalo de 6-8.

4. Tratamento de superfície de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o agente de cura é solúvel em água.

5. Tratamento de superfície de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a película de primer é seca ao ar em 30 minutos ou menos à temperatura ambiente (21°C - 26°C).

6. Tratamento de superfície de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição de primer à base de água compreende ainda um composto que inibe a corrosão.

7. Tratamento de superfície de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é a superfície de um substrato de liga de alumínio ou de alumínio.

8. Tratamento de superfície de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é submetida a processo de anodização ou sol-gel, de modo a formar um revestimento de óxido de metal antes da aplicação da composição de primer à base de água.

9. Superfície metálica com uma película de primer, caracterizada pelo fato de ser produzida pelo método como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores.

10. Método de ligação, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) aplicação de uma composição de primer à base de água sobre um substrato metálico para formar uma película de primer curável que tem uma superfície lisa e contínua, a referida composição de primer à base de água compreende:

uma ou mais resinas epóxi;

pelo menos um agente de cura;

um composto de silano que tem pelo menos um grupo hidrolisável;

carbonato de propileno; e

água,

em que a composição de primer à base de água tem um teor em sólidos de 10% -25% e a quantidade de carbonato de propileno é inferior a 15% do peso, com base no peso total da composição de primer;

(b) ligação adesiva do substrato metálico a um segundo substrato por meio de um adesivo curável e polimérico que é posicionado entre a película de primer e o segundo substrato;

(c) cura do adesivo para formar uma estrutura ligada.

11. Método de ligação de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a composição de primer à base de água é aplicada na etapa (a) por pulverização.

12. Método de ligação de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que a composição de primer à base de água compreende ainda um composto que inibe a corrosão.

13. Método de ligação de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 12, caracterizado pelo fato de que o segundo substrato é outro substrato metálico ou um substrato compósito que compreende uma matriz de resina e fibras de reforço.

14. Composição de primer à base de água que tem um pH no intervalo de 6-8 e pode ser pulverizada, a composição de primer caracterizada pelo fato de que compreende:

(i) 20-60% em peso de uma ou mais resinas epóxi;

(ii) 2-30 partes de agente(s) de cura, exclusivamente ou em combinação com um ou mais catalisador(es), por 100 partes de resina(s) epóxi no total;

(iii) organossilano numa quantidade de 0,1 a 10 partes por 100 partes de água;

(iv) 1-10% em peso de carbonato de propileno;

(v) 1-7% em peso de, pelo menos, um inibidor de corrosão cromato ou não-cromato; e

(vi) água para fornecer 10%-25% de sólidos,

15. Composição de primer à base de água de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que compreende 0,1-2% em peso

de um aditivo selecionado a partir de: enchimentos inorgânicos em forma específica, pigmentos, corantes e uma combinação dos mesmos.

Formulação de Primer 1

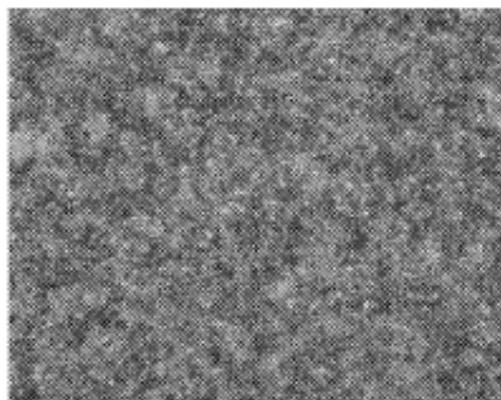


FIG.1A

Controle (sem solvente)

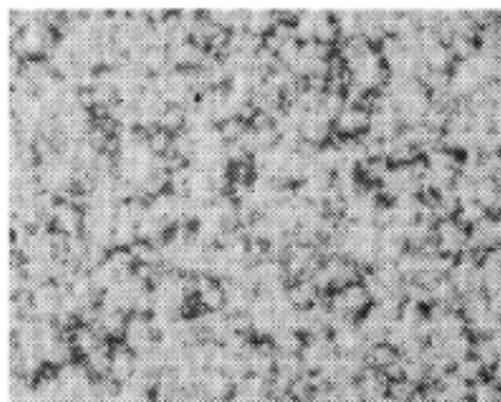


FIG.1B

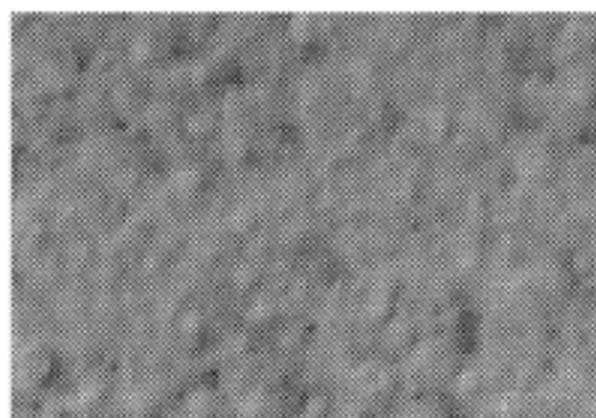


FIG.2