

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0607291-7 A2**



(22) Data de Depósito: 24/01/2006
(43) Data da Publicação: 23/03/2010
(RPI 2046)

(51) *Int.Cl.:*
C09D 5/08 (2010.01)
C08F 222/06 (2010.01)
C08F 8/34 (2010.01)
C09D 133/06 (2010.01)
C09D 133/02 (2010.01)
C09D 135/02 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA APLICAR UMA CAMADA DE PRÉ-TRATAMENTO INTEGRADA, CORPO MOLDADO, E, PREPARAÇÃO PARA APLICAR UMA CAMADA DE PRÉ-TRATAMENTO INTEGRADA A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA**

(30) Prioridade Unionista: 28/01/2005 DE 102005004292.9, 20/12/2005 DE 102005061317.9, 20/12/2005 DE 102005061317.9, 28/01/2005 DE 102005004292.9

(73) Titular(es): BASF AKTIENGESELLSCHAFT

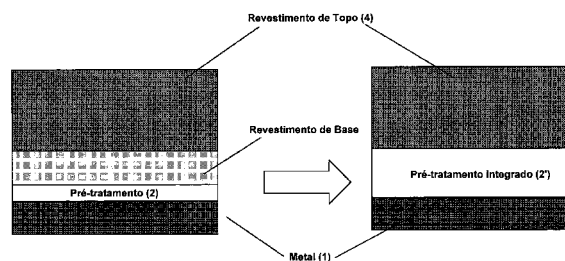
(72) Inventor(es): Alexander Göthlich, Guido Vandermeulen, Helmut Witteler, Markus Hickl, Michael Dornbusch, Monica Fernandez Gonzalez

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006050415 de 24/01/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/079628 de 03/08/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA APLICAR UMA CAMADA DE PRÉ-TRATAMENTO INTEGRADA, CORPO MOLDADO, E, PREPARAÇÃO PARA APLICAR UMA CAMADA DE PRÉ-TRATAMENTO INTEGRADA A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA. A presente invenção diz respeito a um processo para aplicar camadas de pré-tratamento integradas com uma espessura de 1 a 25 μm em superfícies metálicas, particularmente as superfícies de metais em tira, tratando com uma composição compreendendo pelo menos um aglutinante, reticulador, uma carga inorgânica finamente dividida, e a um copolímero de olefina - ácido dicarboxílico. Ela também diz respeito a artigos metálicos conformados providos com uma camada de pré-tratamento integrada deste tipo, e a uma formulação para implementar o processo.



“PROCESSO PARA APLICAR UMA CAMADA DE PRÉ-TRATAMENTO INTEGRADA, CORPO MOLDADO, E, PREPARAÇÃO PARA APLICAR UMA CAMADA DE PRÉ-TRATAMENTO INTEGRADA A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA”

5 DESCRIÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo para aplicar camadas de pré-tratamento integradas com uma espessura de 1 a 25 μm em superfícies metálicas, particularmente as superfícies de metais em tira, tratando com uma composição compreendendo pelo menos um aglutinante, reticulador, uma carga inorgânica finamente dividida, e a um copolímero de olefina - ácido dicarboxílico. Ela também diz respeito a artigos metálicos conformados fornecidos com uma camada de pré-tratamento integrada deste tipo e a uma formulação para implementar o processo.

Para a produção de objetos para usinagem metálica de paredes finas tais como, por exemplo, partes de automóveis, partes de carroceria, painéis de instrumentos, painéis de arquitetura exterior, painéis de teto ou perfis de janelas, chapas de metal adequadas são modeladas por meio de técnicas apropriadas, tais como puncionamento, perfuração, dobramento, perfilamento e/ou estampagem profunda. Componentes maiores, tais como corpos de automóveis, são montados se apropriado soldando inúmeras partes individuais. A matéria-prima com este propósito normalmente compreende tiras metálicas compridas que são produzidas laminando o metal e que, com os propósitos de armazenamento e transporte, são enroladas para formar o que chamam-se de bobinas.

Os componentes metálicos referidos devem, em geral, ser protegidos contra corrosão. No segmento automotivo, em particular, as exigências em termos de controle de corrosão são muito altas. Modelos mais novos de automóveis estão sendo atualmente assegurados por até 30 anos contra perfuração por ferrugem. Corpos de automóveis modernos são

produzidos em operações de múltiplos estágios e têm uma multiplicidade de diferentes camadas de laca.

Apesar de no passado o tratamento de controle da corrosão ter sido essencialmente realizado na peça de trabalho metálica acabada – um carroceria de automóvel montado por soldagem, por exemplo – atualmente o tratamento de controle da corrosão tem sido cada vez mais realizado nas próprias metais em tira, por meio de revestimento da bobina.

Revestimento da bobina é o revestimento contínuo de tiras metálicas ou bobinas, normalmente com materiais de revestimento líquidos. Metais em tira com uma espessura de 0,2 a 2 mm e uma largura de até 2 m são transportadas em uma velocidade de até 200 m/min através de uma linha de revestimento de bobina e são revestidas no processo. Com este propósito é possível usar, por exemplo, bobinas laminadas a frio de aços macios ou aços de grau de construção, chapa fina galvanizada eletroliticamente, bobina de aço galvanizado por imersão a quente ou bobinas de alumínio ou ligas de alumínio. Linhas típicas compreendem uma estação de alimentação, depósito de bobina, uma zona de limpeza e pré-tratamento, uma primeira estação de revestimento junto com o forno de aquecimento e zona de resfriamento a jusante, uma segunda estação de revestimento com forno, estação de laminação e resfriamento e também um armazenamento de bobina e bobinadeira.

A operação de revestimento da bobina normalmente compreende as seguintes etapas de processo:

1. Se necessário: limpeza da metal em tira para remover contaminação acumulada durante o armazenamento da metal em tira e para remover temporariamente óleos de controle de corrosão por meio de banhos de limpeza.

2. Aplicação de uma camada de pré-tratamento fina ($<1 \mu\text{m}$) por um método de imersão ou pulverização ou por aplicação com rolo. O

propósito desta camada é aumentar a resistência à corrosão e serve para melhorar a adesão de camadas de laca subseqüentes na superfície metálica. Banhos de pré-tratamento contendo Cr(VI), contendo Cr(III) e também sem cromato são conhecidos com este propósito.

5 3. Aplicação de um iniciador por um método de aplicação com rolo. A espessura da camada seca é tipicamente cerca de 5 – 8 μm . Sistemas de revestimento a base de solvente são em geral usados neste caso.

10 4. Aplicação de uma ou mais camadas de revestimento especial por um método de aplicação com rolo. A espessura da camada seca neste caso é aproximadamente 15 – 25 μm . Novamente, sistemas de revestimento a base de solvente são em geral empregados.

15 A construção da camada de um metal em tira revestida desta maneira, tal como uma bobina de aço revestida, está descrita diagramaticamente na figura 1. São aplicadas no metal (1) uma camada de pré-tratamento convencional (2), um iniciador (3) e também um ou senão dois ou mais revestimentos especiais diferentes (4).

20 Metais em tira revestidas desta maneira são usadas, por exemplo, para produzir revestimentos para o que são conhecidos como produtos brancos (refrigeradores, etc.), como painéis de cobertura para construções ou senão na indústria automobilística.

25 O revestimento das metais em tira com a camada de pré-tratamento (2) e um iniciador (3) é muito difícil. Além do mais, no mercado, existe uma demanda crescente de sistemas sem Cr(VI) para controle de corrosão. Não existe, desta forma, nenhuma falta de esforços para substituir a aplicação separada de uma camada de pré-tratamento (2) e do material de iniciação orgânico (3) por uma única camada de pré-tratamento integrada (2'), que assume a função de ambas as camadas. Uma estrutura da camada de um tipo como este é apresentada a título de exemplo e diagramaticamente na figura 2. A produção de um metal em tira revestida será significativamente

simplificada como resultado de uma operação de um estágio como esta.

Müller et al. descrevem em “Corrosion Science, 2000, 42, 577-584” e também em “Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1994, 221, 177-185” o uso de copolímeros estireno - ácido maleico como preventivos de corrosão para pigmentos de zinco e/ou pigmentos de alumínio.

EP-A 122 229, CA 990 060, JP 60-24384 e JP-A 2004-68065 descrevem o uso de copolímeros de ácido maleico e também vários outros monômeros, tal como estireno, outras olefinas e/ou outros monômeros de vinila como preventivos de corrosão em sistemas aquosos.

EP-A 244 584 descreve o uso de copolímeros de unidades de ácido maleico modificado e estireno, estireno sulfonado, éteres de alquil vinila, olefinas C₂ a C₆ e também (met)acrilamida como uma adição a água de refrigeração. As unidades de ácido maleico modificado têm grupos funcionais, anexados por meio de espaçadores, tais como, por exemplo, -OH, -OR, -PO₃H₂, -OPO₃H₂, -COOH ou, preferivelmente, -SO₃H.

EP-A 1 288 232 e EP-A 1 288 228 descrevem copolímeros de unidades de ácido maleico modificado e outros monômeros tais como, por exemplo, acrilatos, éteres vinílicos ou olefinas, as unidades de ácido maleico modificado com compostos heterocíclicos anexados por meio de espaçadores. Os documentos descrevem o uso de polímeros deste tipo como preventivos de corrosão em sistemas aquosos, tais como circuitos de água de refrigeração, por exemplo, e também como um ingrediente de revestimentos.

JP-A 2004-204243 e JP-A 2004-204244 descrevem chapas de aço de melhor soldabilidade, que são pós-tratadas com estanho, então com zinco e subseqüentemente com uma formulação aquosa, com o propósito de melhorar a soldabilidade. A formulação aquosa compreende 100 a 800 g/L de resina de acrilato a base de água, 50 a 600 g/L de resina solúveis em água, 10 a 100 g/L de um preventivo de corrosão e também 1 a 100 g/L de antioxidantes. Em uma modalidade alternativa da invenção, a formulação

compreende 100-900 g/L um resina de poliuretano a base de água, 10 a 100 g/L de um preventivo de corrosão e também 1 a 100 g/L de antioxidantes. Preventivos de corrosão que podem ser empregados incluem aminas e também copolímeros estireno - anidrido maleico. É dada preferência ao uso de um polímero que compreende o sal de amônio de um monoéster maleico como uma unidade de polímero. As formulações não compreendem reticuladores e também nenhuma carga ou pigmento. As camadas são secas a 90°C. A espessura do revestimento é 0,05 a 10 µm em cada caso.

JP-A 2004-2 18050 e também JP-2004-218051 descrevem formulação e chapas de aço revestidas correspondentes com ela, as formulações aqui compreendendo adicionalmente SiO₂ dispersável em água.

JP-A 60-2 19 267 descreve uma formulação de revestimento curável por radiação que compreende 5% a 40% de um copolímero de estireno e também ácidos dicarboxílicos insaturados e/ou seus monoésteres, 5% a 30% de resinas fenólicas e 30% a 90% de acrilatos monoméricos. Por meio do material de revestimento é possível obter películas que previnem ferrugem que podem ser removidas por álcali e que têm uma espessura de 5 a 50 µm.

WO 99/29790 descreve compostos que compreendem heterociclos com pelo menos dois átomos de nitrogênio secundário. Os compostos também podem ser copolímeros de unidades de ácido maleico modificado e estireno ou 1-octeno, as unidades de ácido maleico modificado com unidades piperazina anexadas por meio de espaçadores. Elas são usados para curar vernizes de epóxi em temperaturas abaixo de 40°C. O documento menciona revestimentos de controle de corrosão para aço grau de construção com uma espessura de 112 a 284 µm.

US 6.090.894 descreve copolímeros de monoésteres maleicos ou diésteres e ácidos α-olefina-carboxílicos e também, se apropriado, monômeros adicionais e também descreve sua funcionalização adicional pela

reação de grupos COOH no copolímero com compostos de epóxi. Os compostos podem ser usados para preparar materiais de revestimento.

Entretanto, nenhum dos documentos citados descreve um processo para aplicar camadas de controle de corrosão integradas e, especialmente, nenhum processo contínuo para aplicar camadas de controle de corrosão integradas a metais em tira.

DE-A 199 23 084 descreve um material de revestimento aquoso sem cromo para revestimento de único estágio, que compreende pelo menos ânions hexaflúor de Ti(IV), Si(IV) e/ou Zr(IV), um aglutinante de formação de película solúvel em água ou dispersável em água e também um ácido organofosfórico. A composição também pode compreender opcionalmente um pigmento e também agentes de reticulação.

WO 2005/078025 descreve camadas de pré-tratamento integradas e também um processo para aplicar camadas de pré-tratamento integradas que compreendem ésteres ditiofosfóricos como preventivos de corrosão. O pedido de patente ainda não publicado DE 102005006233.4 descreve um processo para aplicar camadas de pré-tratamento integradas que compreendem ácidos ditiofosfínicos como preventivos de corrosão. O uso de preventivos de corrosão poliméricos não está descrito.

É um objeto da invenção fornecer um melhor processo para gerar camadas de pré-tratamento integradas e também melhores camadas de pré-tratamento integradas propriamente ditas.

Observou-se, desta maneira, um processo para aplicar camadas de pré-tratamento integradas em superfícies metálicas que compreende pelo menos as seguintes etapas:

(1) aplicar uma preparação reticulável na superfície metálica, a dita preparação compreendendo pelo menos:

(A) 20% a 70% em peso de pelo menos um sistema de aglutinante reticulável térmica e/ou fotoquimicamente (A),

(B) 20% a 70% em peso de pelo menos um carga inorgânica finamente dividida com um tamanho de partícula médio menor que 10 μm ,

(C) 0,25% a 40% em peso de pelo menos um preventivo de corrosão, e

5 (D) opcionalmente um solvente, com a condição de que as porcentagens em peso sejam baseadas na soma de todos os componentes exceto o solvente, e também:

(2) reticular térmica e/ou fotoquimicamente a camada aplicada,

10 em que o preventivo de corrosão é pelo menos um copolímero (C) sintetizado das seguintes unidades estruturais monoméricas:

(c1) 70 a 30% em mol de pelo menos um hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado (c1a) e/ou de pelo menos um monômero (c1b) selecionado do grupo que consiste em hidrocarboneto monoetilenicamente insaturados (c1b'), modificado com grupos funcionais X^1 e éteres vinílicos (c1b''),

(c2) 30 a 70% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado com 4 a 8 átomos de C e/ou seu anidrido (c2a) e/ou derivados (c2b) destes,

20 os derivados (c2b) sendo ésteres do ácido dicarboxílico com álcoois da fórmula geral $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I) e/ou amidas ou imidas com amônia e/ou aminas da fórmula geral $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II), e as abreviações com a seguinte definição:

25 R^1 : grupo hidrocarboneto de valor (n+1) com 1 a 40 átomos de C, em que átomos de C não adjacentes também podem ser substituídos por O e/ou N;

R^2 : H, grupo hidrocarboneto C_1 a C_{10} ou $-(R^1\text{-X}_n^2)$

n: 1, 2 ou 3; e

X^2 um grupo funcional; e também

(c3) 0 a 10% em mol de outros monômeros etilenicamente insaturados, diferentes de (c1) e (c2) mas copolimerizáveis com (c1) e (c2), as quantidades sendo baseadas em cada caso na quantidade total de todas as unidades de monômero no copolímero.

5 Em uma modalidade preferida do processo é um processo contínuo para revestimento metais em tira.

Observou-se adicionalmente uma formulação adequada para realizar o processo.

Índice das figuras

10 Figura 1: seção através de um metal em tira revestida com o pré-tratamento em dois estágios da tecnologia anterior.

Figura 2: seção através de um metal em tira revestida com o pré-tratamento integrado inventivo.

Seguem agora detalhes da invenção.

15 Por meio do processo da invenção, é possível fornecer superfícies metálicas com uma camada de pré-tratamento integrada. As camadas de pré-tratamento integradas da invenção têm uma espessura de 1 a 25 μ m.

20 As superfícies em questão aqui, em princípio, podem ser as de artigos metálicos de forma arbitrária. Elas podem ser as superfícies de artigos compostos completamente de metais; alternativamente, os artigos podem ser somente revestidos com metais e podem por si ser compostos de outros materiais: polímeros ou compósitos, por exemplo.

25 Com particular vantagem, entretanto, os artigos em questão podem ser artigos em forma de tiras com uma superfície metálica, isto é, artigos cuja espessura é consideravelmente menor que sua extensão nas outras dimensões. Exemplos incluem painéis, folhas metálicas, chapas, e, em particular, metais em tira, e também componentes de superfície metálica produzidos por eles – por separação, remodelagem e união, por exemplo – tais

como carrocerias de automóveis ou partes destas, por exemplo. A espessura, ou espessura da parede, de materiais metálicos deste tipo é preferivelmente menor que 4 mm e, por exemplo, 0,25 a 2 mm.

5 O processo da invenção pode ser usado, em princípio, para revestir todos os tipos de metais. Os metais em questão, entretanto, são preferivelmente metais ou ligas de base que são tipicamente empregados como materiais metálicos de construção e requerem proteção de corrosão.

10 O processo da invenção pode ser empregado de preferência de maneira a aplicar camadas de pré-tratamento integradas nas superfícies de ferro, aço, zinco, ligas de zinco, alumínio ou ligas de alumínio. As superfícies em questão podem em particular ser as de ferro ou aço galvanizado. Em uma modalidade preferida do processo, a superfície em questão é a de um metal em tira, particularmente de aço galvanizado eletroliticamente ou galvanizado por imersão a quente. Uma bobina de aço neste contexto pode ser galvanizada em um ou ambos os lados.

15 Ligas de zinco ou ligas de alumínio e seus usos para o revestimento de aço são conhecidas pelos versados na técnica. O versado na técnica seleciona a natureza e quantidade de constituintes de ligação de acordo com a aplicação final desejada. Constituintes de ligas de zinco típicos compreendem em particular Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu ou Cd. Constituintes de 20 ligas de alumínio típicos compreendem particular Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu ou Ti. O termo “liga de zinco” também se destina a incluir ligas de Al/Zn em que Al e Zn estão presentes em quantidade aproximadamente igual. Aço revestido com ligas deste tipo encontra-se comercialmente disponível. O aço 25 propriamente dito pode compreender os componentes ligantes típicos conhecidos por um versado na técnica.

O termo “camada de pré-tratamento integrada” com os propósitos desta invenção significa que o revestimento da invenção é aplicado diretamente na superfície metálica sem nenhum pré-tratamento de inibição da

corrosão, tais como passivação, aplicação de um revestimento de conversão ou fosfatação e, em particular, nenhum tratamento com compostos de Cr(VI), sendo realizado antecipadamente. A camada de pré-tratamento integrada combina a camada de passivação com o revestimento de iniciação orgânico e também, se apropriado, adicionalmente reveste em uma única camada. O termo “superfície metálica”, certamente, não deve ser equiparado aqui com metal absolutamente descobertos, mas em vez disso denota a superfície que inevitavelmente se forma quando o metal é tipicamente empregado em um ambiente atmosférico ou ainda quando o metal é limpo antes da aplicação da camada de pré-tratamento integrada. O metal real, por exemplo, pode levar uma película de umidade ou uma pele fina de óxido ou óxido hidratado.

Por cima da camada de pré-tratamento integrada é possível vantajosamente que camadas de laca adicionais sejam aplicadas diretamente, sem a necessidade de um iniciador orgânico adicional ser aplicado antecipadamente. Entende-se, entretanto, que um iniciador orgânico adicional é possível em casos especiais, apesar de ser preferivelmente ausente. A natureza das camadas de laca adicionais é guiada pelo uso previsto para o metal.

As preparações usadas de acordo com a invenção para a aplicação de camadas de pré-tratamento integradas podem ser preparações a base de solventes orgânicos, preparações aquosas ou predominantemente aquosas ou preparações sem solvente. As preparações compreendem pelo menos um sistema de aglutinante reticulável térmica e/ou fotoquimicamente (A), pelo menos uma carga inorgânica finamente dividida (B) e pelo menos um preventivo de corrosão (C).

O termo “sistema de aglutinante reticulável” daqui em diante identifica, de uma maneira que é em princípio conhecida, as frações da formulação que são responsáveis pela formação de uma película. No curso da cura térmica e/ou fotoquímica elas formam uma rede polimérica. Elas

compreendem componentes reticuláveis térmica e/ou fotoquimicamente. Os componentes reticuláveis podem ser de baixa massa molecular, oligoméricos ou poliméricos. Eles têm, em geral, pelo menos dois grupos reticuláveis. Grupos reticuláveis podem ser grupos funcionais reativos capazes de reagir tanto com grupos do seu próprio tipo (“com eles mesmos”) quanto com grupos funcionais reativos complementares. Várias combinações possíveis são aqui concebíveis, de uma maneira conhecida, em princípio. O sistema de aglutinante pode compreender, por exemplo, um aglutinante polimérico que não é reticulável em si e também um ou mais reticuladores de baixa massa molecular ou oligomérico (V). Alternativamente o aglutinante polimérico em si pode conter grupos reticuláveis que são capazes de reagir com outros grupos reticuláveis no polímero e/ou em um reticulador empregado adicionalmente. Com particular vantagem também é possível usar oligômeros ou pré-polímeros que contêm grupos reticuláveis e são reticulados uns com os outros usando reticuladores.

Sistemas de aglutinante que reticulam termicamente ou termocuráveis reticulam quando a película aplicada é aquecida a temperaturas acima da temperatura ambiente. Sistemas de revestimento deste tipo também são referidos pelos versados na técnica como “vernizes de cozimento”. Eles contêm grupos reticuláveis que, à temperatura ambiente, não reagem ou, pelo menos, não reagem a uma velocidade substancial, mas, em vez disso, reagem somente em altas temperaturas. Sistemas de aglutinantes reticuláveis particularmente adequados para o desempenho do processo da invenção são os que reticulam somente em temperaturas acima de 60°C, preferivelmente 80°C, mais preferivelmente 100°C e muito preferivelmente 120°C. Vantajosamente que é possível usar os sistemas de aglutinante que reticulam em 100 a 250°C, preferivelmente 120 a 220°C e mais preferivelmente em 150 a 200°C.

Os sistemas de aglutinante (A) podem ser os sistemas de

aglutinante que são tipicamente no campo de materiais de revestimento de bobina. É necessário que as camadas aplicadas usando materiais de revestimento de bobina apresentem suficiente flexibilidade. Sistemas de aglutinante para materiais de revestimento de bobina, desta forma, preferivelmente contêm segmentos macios. Aglutinantes e sistemas de aglutinante adequados são conhecidos, em princípio, pelos versados na técnica. Percebe-se que misturas de diferentes polímeros também podem ser empregadas, desde que a mistura não produza nenhum efeito indesejado. Exemplos de aglutinantes adequados compreendem (met)acrilato (co)polímeros, ésteres polivinílicos parcialmente hidrolisados, poliésteres, resinas de alquila, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, adutos de resina epóxi-amina, poliuréias, poliamidas, poliimididas ou poliuretanos. Os versados na técnica fazem uma seleção apropriada de acordo com o uso final desejado do metal revestido.

Para sistemas que curam termicamente é possível realizar a invenção usando, preferivelmente, sistemas de aglutinante a base de poliésteres, resinas de epóxi, poliuretanos ou acrilatos.

Aglutinantes a base de poliésteres podem ser sintetizados, de uma maneira que é em princípio conhecida, a partir de ácidos dicarboxílicos e diálcoois de baixa massa molecular e também, se apropriado, monômeros adicionais. Monômeros adicional compreendem, em particular, monômeros com uma ação de ramificação, exemplos sendo ácidos tricarboxílicos ou triálcoois. Para revestimento da bobina é comum usar poliésteres com um peso molecular comparativamente baixo, preferivelmente os com um M_n de 500 a 10.000 g/mol, preferivelmente 1.000 a 5.000 g/mol e mais preferivelmente 2.000 a 4.000 g/mol.

A dureza e flexibilidade das películas a base de poliésteres podem ser influenciadas de uma maneira que é em princípio conhecida, por meio de seleção de monômeros “duros” ou “macios”. Exemplos de ácido

dicarboxílicos “duros” compreendem ácido dicarboxílicos aromático ou seus derivados hidrogenados, tais como por exemplo, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido hexaidroftálico e derivados destes, especialmente seus anidridos ou ésteres. Exemplos de ácido dicarboxílicos “macios” compreendem em particular ácido 1,ω-dicarboxílicos alifáticos com pelo menos 4 átomos de C, tais como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico ou ácido dodecanodióico. Exemplos de diálcoois “duros” compreendem etileno glicol, 1,2 -propanodiol, neopentil glicol ou 1,4-ciclohexanodimetanol. Exemplos de diálcoois “macios” compreendem dietileno glicol, trietileno glicol, 1,ω-diálcoois alifáticos com pelo menos 4 átomos de C, tais como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1-8-octanodióis ou 1,12 -dodecanodiol. Poliésteres preferidos para realizar a invenção compreendem pelo menos um monômero “macio”.

Poliésteres para revestimentos encontram-se comercialmente disponíveis. Detalhes de poliésteres são dados por exemplo em “*Paints and Coatings - Saturated Polyester Coatings*” em Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6^a ed, 2000, Electronic Release.

Sistemas de aglutinante a base de epóxidos podem ser usados para formulações com uma base orgânica ou ainda uma aquosa. Polímeros epóxi-funcionais podem ser preparados, de uma maneira que é em princípio conhecida, por meio da reação de monômeros epóxi funcionais, tais como éter de bisfenol A diglicidila, éter de bisfenol F diglicidila ou éter de hexanodiol diglicidila com álcoois, tais como bisfenol A ou bisfenol F, por exemplo. Particularmente segmentos macios adequados são polioxietileno e/ou polioxipropileno. Estes podem ser incorporados vantajosamente por meio do uso de bisfenol A etoxilado e/ou propoxilado. Os aglutinantes devem preferivelmente ser sem cloreto. Polímeros epóxi funcionais encontram-se comercialmente disponíveis, com o nome Epon[®] ou Epikote[®], por exemplo. Detalhes de polímeros epóxi funcionais são dados, por exemplo, em “*Epoxy*

Resins” em Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6^a. ed., 2000, Electronic Release

Os aglutinantes epóxi funcionais podem adicionalmente ser ainda funcionalizados. Adutos de resina de epóxi-amina, por exemplo, podem ser obtidos reagindo os ditos polímeros epóxi funcionais com aminas, especialmente aminas secundárias, tais como dietanolamina ou N-metilbutanolamina, por exemplo.

Aglutinantes a base de poliacrilato são particularmente adequados para formulações a base de água. Exemplos de acrilatos adequados compreendem emulsão de polímeros ou copolímeros, especialmente dispersões de acrilato estabilizado anionicamente, obteníveis de uma maneira convencional de ácido acrílico e/ou derivados de ácido acrílico, exemplos sendo ésteres acrílicos, tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de butila ou (met)acrilato 2-etilexila e/ou monômeros de vinila aromáticos, tal como estireno e também, se apropriado, monômeros de reticulação. A dureza dos aglutinantes pode ser ajustada pelos versados na técnica, de uma maneira que é em princípio conhecida, por meio da proporção de monômeros “duros”, tais como estireno ou metacrilato de metila e monômeros “macios”, tais como acrilato de butila ou acrilato de 2-etilexila. São empregados com particular preferência para a preparação de dispersões de acrilato, além disso, monômeros que têm grupos funcionais que são capazes de reagir com reticuladores. Estes podem ser em particular grupos OH. Grupos OH podem ser incorporados nos poliacrilatos por meio do uso de monômeros, tais como acrilato de hidroxietila, acrilato de hidroxipropila, acrilato de hidroxibutila ou N-metilolacrilamida ou outro de acrilatos de epóxi seguido por hidrólise. Dispersões de poliacrilato adequadas encontram-se comercialmente disponíveis.

Aglutinantes a base de dispersões de poliuretano são particularmente adequadas para formulações a base de água. Dispersões de

poliuretano podem ser obtidas de uma maneira que é em princípio conhecida, estabilizando a dispersão incorporando segmentos iônicos e/ou hidrofílicos na cadeia de PU. Como segmentos macios é possível usar preferivelmente 20 a 100% em mol, baseado na quantidade de todos os dióis, de dióis de massa molecular relativamente alta, preferivelmente dióis de poliéster, com um Mn de aproximadamente 500 a 5.000 g/mol, preferivelmente 1.000 a 3.000 g/mol. Com particular vantagem é possível usar, para realizar a presente invenção, dispersões de poliuretano que compreendem bis(4-isocianatociclohexil)metano como componente isocianato. Dispersões de poliuretano deste tipo estão descritas por exemplo em DE-A 199 14 896. Dispersões de poliuretano adequadas encontram-se comercialmente disponíveis.

Reticuladores adequados para reticulação térmica são conhecidos, em princípio, pelo versados na técnica.

Exemplos adequados incluem reticuladores a base de epóxido em que dois ou mais grupos epóxi são unidos uns aos outros por meio de um grupo ligante. Exemplos compreendem compostos de baixa massa molecular com dois grupos epóxi, tais como éter hexanodiol diglicila, éter de diglicila do ácido ftálico ou compostos cicloalifáticos, tais como 3,4-epoxiciclo-hexilmetil 3',4'-epoxiciclo-hexanocarboxilato.

Derivados de melanina de alta reatividade são adicionalmente adequados como reticuladores, tais como, por exemplo, hexametilmelamina ou produtos eterificados correspondentes, tais como hexametoximetilmelamina, hexabutoximetilmelamina ou outras resinas amino opcionalmente modificadas. Reticuladores deste tipo encontram-se comercialmente disponíveis, como Luwipal[®] (BASF AG), por exemplo.

É dada particular preferência ao uso de reticuladores de poliisocianato bloqueados para realizar a invenção. No bloqueio, o grupo isocianato reage reversivelmente com um agente de bloqueio. Mediante aquecimento em altas temperaturas, o agente de bloqueio é eliminado

novamente. Exemplos de agentes de bloqueio adequados estão descritos em DE-A 199 14 896, coluna 12 linha 13 a coluna 13 linha 2. É dada particular preferência ao uso de poliisocianatos bloqueados com ϵ -caprolactam.

5 De maneira a acelerar a reticulação é possível, de uma maneira que é em princípio conhecida, adicionar catalisadores adequados às preparações.

10 Os versados na técnica fazem uma seleção apropriada entre os reticuladores de acordo com o aglutinante empregado e o resultado desejado. Percebe-se que misturas de diferentes reticuladores também podem ser usadas, com a condição de que isto não afete adversamente as propriedades da camada. A quantidade de reticulador pode vantajosamente ser 10% a 35% em peso em relação à quantidade total do aglutinante.

15 Os polímeros epóxi funcionais podem ser reticulados usando, por exemplo, reticuladores a base de poliaminas, tal como dietilenotriamina, por exemplo, adutos de amina ou poliamino amidas. Reticuladores a base de anidridos carboxílicos ou os reticuladores já mencionados anteriormente que são a base de melanina possuem vantagem. Também é dada particular preferência aos poliisocianatos bloqueados já mencionados.

20 Para a reticulação térmica das dispersões de acrilato, por exemplo, é possível empregar os reticuladores a base de melamina ou isocianatos bloqueados mencionados anteriormente. Reticuladores epóxi funcionais são igualmente adequados, além disso.

25 Para a reticulação térmica de dispersões de poliuretano ou poliésteres é possível fazer uso por exemplo dos reticuladores a base de melamina, isocianatos bloqueados ou reticuladores epóxi funcionais mencionados anteriormente.

No caso de preparações que reticulam fotoquimicamente os sistemas de aglutinante (A) compreendem grupos reticuláveis fotoquimicamente. O termo "reticulação fotoquímica" se destina a

compreender reticulação com todos os tipos de radiação de alta energia, tais como UV, VIS, NIR ou radiação eletrônica (feixes de elétron), por exemplo. Os grupos em questão podem, em princípio, ser todos os tipos de grupos reticuláveis fotoquimicamente, sendo aqui dada preferência, entretanto, aos grupos etilenicamente insaturados.

Sistemas de aglutinantes reticuláveis fotoquimicamente em geral compreendem grupos podem ser reticulados fotoquimicamente contendo compostos oligoméricos ou poliméricos e também, se apropriado, além do mais, diluentes reativos, em geral monômeros. Diluentes reativos têm uma viscosidade menor que a dos reticuladores oligoméricos ou poliméricos e, desta forma, adotam a parte de um diluente em um sistema curável por radiação. Para reticulação fotoquímica tais sistemas de aglutinante compreende adicionalmente em geral um ou mais fotoiniciadores.

Exemplos de sistemas de aglutinantes reticuláveis fotoquimicamente compreendem, por exemplo, (met)acrilatos polifuncionais, (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de epóxi, (met)acrilatos de carbonato, (met)acrilatos de poliéter, em combinação, se apropriado, com diluentes reativos, tais como (met)acrilato de metila, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol ou triacrilato de trimetilolpropano. Detalhes mais precisos de aglutinantes curáveis por radiação adequados são dados em WO 2005/080484 página 3 linha 10 a página 16 linha 35. Fotoiniciadores adequados são encontrados na dita especificação na página 18 linha 8 a página 19 linha 10.

Para a realização da presente invenção percebe-se que também é possível usar sistemas de aglutinante que podem ser curados por uma combinação de meios térmicos e fotoquímicos (estes sistemas também sendo conhecidos como sistemas de dupla cura).

A preparação usada de acordo com a invenção compreende 20% a 70% em peso do sistema de aglutinante (A). Os valores das

quantidades são baseados na soma de todos os componentes da preparação, exceto o solvente ou mistura de solvente. A quantidade é preferivelmente 30% a 60% em peso e mais preferivelmente 40% a 50% em peso.

5 A preparação usada para o processo da invenção compreende adicionalmente pelo menos uma carga inorgânica finamente dividida (B). A carga também pode compreender um revestimento orgânico adicional, para hidrofobicidade ou hidrofili-
10 cidade, por exemplo. A carga tem um tamanho de partícula médio menor que 10 μm . O tamanho de partícula médio é preferivelmente 10 nm a 9 μm e mais preferivelmente 100 nm a 5 μm . No caso de partículas redondas ou aproximadamente redondas, este número refere-se ao diâmetro; no caso de partículas de forma irregular, tais como partículas de forma pontiaguda, por exemplo, refere-se ao eixo maior. Entende-se por tamanho de partícula o tamanho de partícula primário. Os versados na técnica estão cientes, certamente, que sólidos finamente divididos
15 freqüentemente se submetem à aglomeração em partículas maiores, que para uso devem ser dispersas intensivamente na formulação. O tamanho de partícula é escolhido pelos versados na técnica de acordo com as propriedades desejadas da camada. Ele é também conduzido, por exemplo, pela espessura da camada desejada. Como regra geral, os versados na técnica escolherão as
20 partículas menores para uma espessura de camada menor.

Cargas adequadas incluem, por um lado, pigmentos e cargas eletricamente condutivas. Aditivos deste tipo servem para melhorar a soldabilidade e para melhorar o subsequente revestimento com materiais de eletrorevestimento. Exemplos de cargas e pigmentos eletricamente
25 condutores adequados compreendem fosfitos, carbeto de vanádio, nitrito de titânio, sulfito de molibdênio, grafite, negro de fumo ou sulfato de bário dopado. É dada preferência ao uso de fosfitos de metais de Zn, Al, Si, Mn, Cr, Fe ou Ni, especialmente fosfitos de ferro. Exemplos de fosfitos de metal preferidos compreendem CrP, MnP, Fe₃P, Fe₂P, Ni₂P, NiP₂ ou NiP₃.

Também é possível usar pigmentos ou cargas não condutores, tais como sílicas amorfas, aluminas ou óxidos de titânio finamente divididos, por exemplo, que também podem ser dopados com elementos adicionais. Como um exemplo, é possível usar sílica amorfa modificada com íons cálcio.

5 Exemplos adicionais de pigmentos compreendem pigmentos anticorrosão, tais como fosfato de zinco, metaborato de zinco ou metaborato de bário monohidratado.

Percebe-se que misturas de diferentes pigmentos também possam ser usadas. Os pigmentos são empregados em uma quantidade de 20% a 70% em peso. A quantidade precisa é determinada pelos versados na técnica de acordo com as propriedades desejadas da camada. Quando usados pigmentos de condutividade as quantidades empregadas são tipicamente maiores que quando usadas cargas não condutoras. Quantidades preferidas no caso de pigmentos e cargas condutores são 40% a 70% em peso; quantidades preferidas no caso de pigmentos não condutores são 20% a 50% em peso.

Copolímero (C)

De acordo com a invenção a composição compreende adicionalmente como preventivo de corrosão pelo menos um copolímero (C). O copolímero é sintetizado a partir dos monômeros (c1) e (c2) e também, opcionalmente, (c3), é possível, certamente, em cada caso empregar dois ou mais monômeros (c1), (c2) e/ou, opcionalmente, (c3) diferentes. A não ser (c1), (c2) e, se desejado (c3), não existem outros monômeros presentes.

Monômeros (c1)

Monômeros (c1) empregados 70 a 30% em mol de pelo menos um hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado (c1a) e/ou de pelo menos um monômero (c1b) selecionado do grupo que consiste em hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados c1b', modificados com grupos funcionais X¹ e também éteres monoetilenicamente insaturados (c1b''). O valor da quantidade é baseado na quantidade total de todas as unidades de monômero

no copolímero.

(c1a)

Os monômeros (c1a) podem, em princípio, ser todos os hidrocarbonetos que contêm um grupo etilenicamente insaturado. Estes podem ser hidrocarbonetos alifáticos de cadeia reta ou ramificada (alquenos) e/ou hidrocarbonetos alicíclicos (cicloalquenos). Eles também podem ser hidrocarbonetos que além do grupo etilenicamente insaturado contêm radicais aromáticos, especialmente compostos vinilaromáticos. É dada preferência aos hidrocarbonetos etilenicamente insaturados em que a dupla ligação está localizada na posição α . Como regra geral, pelo menos 80% dos monômeros (c1a) empregados devem ter a dupla ligação na posição α .

O termo “hidrocarbonetos” também se destina a compreender oligômeros de propeno ou de olefinas C_4 a C_{10} não ramificadas ou, preferivelmente, ramificadas que têm um grupo etilenicamente insaturado. Oligômeros empregados em geral têm um número-peso molecular médio M_n de não mais que 2.300 g/mol. Preferivelmente M_n é 300 a 1.300 g/mol e mais preferivelmente 400 a 1.200 g/mol. É dada preferência a oligômeros de isobuteno, que podem opcionalmente compreende adicionalmente olefinas C_3 a C_{10} adicionais como comonômeros. Oligômeros deste tipo que são baseados em isobuteno serão referenciados a seguir, seguindo uso geral, como “poliisobuteno”. Poliisobutenos empregados devem preferivelmente ter um teor de dupla ligação α de pelo menos 70%, mais preferivelmente pelo menos 80%. Poliisobutenos deste tipo – também referidos como poliisobutenos reativos – são conhecidos pelos versados na técnica e encontram-se comercialmente disponíveis.

Com exceção dos oligômeros estabelecidos, monômeros (c1a) adequados para realizar a presente invenção incluem, em particular, hidrocarbonetos monoeticamente insaturados com 6 a 30 átomos de C. Exemplos de tais hidrocarbonetos compreendem hexeno, hepteno, octeno,

noneno, deceno, undeceno, dodeceno, tetradeceno, hexadeceno, octadeceno, eicosano, docosano, diisobuteno, triisobuteno ou estireno.

É dada preferência ao uso de hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados com 9 a 27, mais preferivelmente 12 a 24 átomos de C e, por exemplo, 18 a 24 átomos de C. Percebe-se que misturas de diferentes hidrocarbonetos também podem ser usadas. Estas também podem ser misturas técnicas de diferentes hidrocarbonetos, exemplos sendo misturas C_{20-24} técnicas.

Como monômero (c1a) particularmente prefere-se usar alquenos, preferivelmente 1-alquenos com os números mencionados anteriormente de átomos de C. Os alquenos são preferivelmente retos ou pelo menos substancialmente retos. “Substancialmente reto” se destina a denotar que qualquer dos grupos laterais presentes é somente grupo metila ou etila, preferivelmente somente grupo metila.

Também particularmente adequados são os oligômeros estabelecidos, preferivelmente poliisobutenos. Surpreendentemente, é possível desta maneira melhorar especificamente as propriedades de processamento em sistemas aquosos. Os oligômeros, entretanto, são usados preferivelmente não somente como monômero, mas em vez disso em uma mistura com outros monômeros (c1a). Observou-se apropriado não exceder um teor de oligômero de 60% em mol em relação à soma de todos os monômeros (c1). Se presente, a quantidade de oligômeros é em geral 1 a 60% em mol, preferivelmente 10 a 55 e mais preferivelmente 20 a 50% em mol, e, por exemplo, cerca de 20% em mol. A compatibilidade para combinação com poliisobutenos é controlada em particular por olefinas com 12 a 24 átomos de C.

(c1b')

Os hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados (c 1b') modificados com grupos funcionais X^1 podem, em princípio, ser todos os

hidrocarbonetos que têm um grupo etilenicamente insaturado e em que um ou mais átomos de H do hidrocarboneto foram substituídos por grupos funcionais X^1 .

Estes podem ser alquenos, cicloalquenos ou alquenos contendo radicais aromáticos. Preferivelmente eles são hidrocarbonetos etilenicamente insaturados em que a dupla ligação é localizada na posição α . Em geral os monômeros (c1b') têm 3 a 30 átomos de C, preferivelmente 6 a 24 átomos de C e mais preferivelmente 8 a 18 átomos de C. Eles têm preferivelmente um grupo funcional X^1 . Os monômeros (c1b') são preferivelmente alquenos retos ou substancialmente retos α -insaturados- ω -funcionalizados com 3 a 30, preferivelmente 6 a 24 e mais preferivelmente 8 a 18 átomos de C, e/ou estireno 4-substituído.

Com os grupos funcionais X^1 é possível vantajosamente influenciar a solubilidade do copolímero (C) na formulação e também o ancoramento na superfície metálica e/ou na matriz de aglutinante. Dependendo na natureza do sistema de aglutinante e da superfície metálica os versados na técnica fazem uma seleção apropriada de grupos funcionais. Os grupos funcionais são preferivelmente pelo menos um selecionado do grupo que consiste em $-\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ (com $\text{R}^3 =$ alquila C_1 a C_6), $-\text{OR}^4$, $-\text{SR}^4$, $-\text{NR}^4_2$, $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$, COOR^4 , $-(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$, $-\text{COCH}_2\text{COOR}^4$, $-(\text{C}=\text{NR}^4)\text{R}^4$, $-(\text{C}=\text{N}-\text{NR}^4_2)\text{R}^4$, $-(\text{C}=\text{N}-\text{NR}^4_2)$, $(\text{C}=\text{O})-\text{NR}^4_2$, $-(\text{C}=\text{N}-\text{OR}^4)\text{R}^4$, $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4$, $-\text{NR}^4(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4$, $\text{NR}^4(\text{C}=\text{NR}^4)\text{NR}^4$, $-\text{CSNR}^4_2$, $-\text{CN}$, $-\text{PO}_2\text{R}^4_2$, $-\text{PO}_3\text{R}^4_2$, $-\text{OPO}_3\text{R}^4_2$, (com $\text{R}^4 =$ independentemente em cada ocorrência H, alquila C_1 a C_6 , arila, sal de metal alcalino (terroso) ou $-\text{SO}_3\text{H}$).

Com particular preferência os grupos X^1 são $\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ (com $\text{R}^3 =$ alquila C_1 a C_6), $-\text{OR}^4$, $-\text{NR}^4_2$, $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$, COOR^4 , $-\text{CSNR}^4$, PO_2R^4_2 , $-\text{PO}_3\text{R}^4_2$, $-\text{OPO}_3\text{R}^4_2$, (com $\text{R}^4 =$ independentemente em cada ocorrência H, alquila C_1 a C_6 , arila, sal de metal alcalino (terroso) ou $-\text{SO}_3\text{H}$). É dada preferência muito particular a $-\text{COOH}$.

Exemplos de monômeros (c1b') adequados compreendem ácidos C₄ a C₂₀ (α,ω)-etenilcarboxílico, tais como ácido vinilacético ou ácido 10-undecenocarboxílico, por exemplo, ácidos C₂ a C₂₀ (α,ω)-etenilfosfônico, tal como ácido vinilfosfônico, por exemplo, seus monoéster ou diésteres ou sais, etenilcarbonitrilas C₃ a C₂₀, tais como acrilonitrila, alilnitrila, 1-butenonitrila, 2-metil-3-butenonitrila, 2-metil-2-butenonitrila, 1-, 2-, 3- ou 4-pentenonitrila ou 1-hexenonitrila ou estirenos 4-substituídos, tais como 4-hidroxiestireno ou 4-carboxiestireno. Percebe-se que misturas de dois ou mais monômeros (c1b') diferentes também podem ser usadas. Preferivelmente (c1b') é ácido 10-undecenocarboxílico.

(c1b'')

Os éteres vinílicos (c1b'') são, de uma maneira que é em princípio conhecida, éteres da fórmula geral H₂C=CH-O-R⁶, em que R⁶ é um grupo hidrocarboneto de cadeia reta, ramificada ou cíclica, preferivelmente alifático com 1 a 30 átomos de C, preferivelmente com 2 a 20 átomos de C e mais preferivelmente 6 a 18 átomos de C. Os éteres vinílicos em questão também podem ser éteres vinílicos modificados em que um ou mais átomos de H no grupo R⁶ foram substituídos por grupos funcionais X¹, onde X¹ é da forma definida anteriormente. R⁶ é preferivelmente um grupo reto ou substancialmente reto, com grupos funcionais X¹ presentes opcionalmente sendo localizados preferivelmente terminalmente. Percebe-se que dois ou mais éteres vinílicos (c1b'') diferentes também podem ser empregados.

Exemplos de monômeros (c1b'') adequados compreendem éter 1,4-dimetilolciclo-hexano monovinílico, éter etileno glicol monovinílico, éter dietileno glicol monovinílico, éter hidroxibutill vinílico, éter metil vinílico, éter etil vinílico, éter butil vinílico, éter ciclo-hexil vinílico, éter dodecil vinílico, éter octadecil vinílico ou éter terc-butil vinílico.

Para preparar os copolímeros (C) inventivamente usados é possível empregar somente os monômeros (c1a) ou somente os monômeros

(c1b) ou mais uma mistura de monômeros (c1a) e (c1b). É dada preferência somente a monômeros (c1a) ou a uma mistura de (c1a) e (c1b). No caso de uma mistura de (c1a) e (c1b), é dada preferência a uma mistura de (c1a) e (c1b'). No caso de uma mistura a quantidade de monômeros (c1b) é em geral 0,1 a 60% em mol em relação à soma de todos os monômeros (c1), preferivelmente 1 a 50% em mol e mais preferivelmente 5 a 30% em mol.

Monômeros (c2)

Como monômeros (c2) o uso é feito de acordo com a invenção de 30 a 70% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado com 4 a 8 átomos de C e/ou anidridos deste (c2a) e/ou derivados destes (c2b). O valor da quantidade refere-se à quantidade total de todas as unidades de monômero no copolímero (C).

(c2a)

Exemplos de ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados (c2a) compreendem ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido mesacônico, ácido itacônico, ácido metilenomalônico ou ácido 4-ciclo-hexeno-1,2- dicarboxílico. Os monômeros também podem ser sais dos ácidos dicarboxílicos e também onde possível – anidridos cíclicos destes. Um monômero (c1a) preferido é ácido maleico e/ou anidrido maleico.

(c2b)

Os derivados (c2b) dos ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados são ésteres dos ácidos dicarboxílicos com álcoois da fórmula geral $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I) e/ou amidas ou imidas com amônia e/ou aminas da fórmula geral $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II). É dada preferência em cada caso a álcoois 1, ω -funcionais e aminas, respectivamente.

Nestas fórmulas, X^2 é qualquer grupo funcional. Com os grupos funcionais X^2 é igualmente possível vantajosamente influenciar a solubilidade do copolímero (C) na formulação e também a ancoragem na superfície metálica e/ou na matriz do aglutinante. Os versados na técnica

fazem uma seleção apropriada de grupos funcionais de acordo com a natureza do sistema de aglutinante e da superfície metálica. Os grupos em questão podem por exemplo ser grupos ácidos ou grupos derivados de grupos ácidos. Em particular o grupo funcional pode ser um selecionado do grupo que

5 consiste em - Si(OR³)₃ (com R³ = alquila C₁ a C₆), OR⁴, -SR⁴, -NR⁴₂, -NH(C=O)R⁴, COOR⁴, -(C=O)R⁴, -COCH₂COOR⁴, -(C=NR⁴)R⁴, -(C=N-NR⁴₂)R⁴, -(C=NNR⁴-(C=O)-NR⁴₂)R⁴, -(C=N-OR⁴)R⁴, -O-(C=O)NR⁴, -NR⁴(C=O)NR⁴₂, -2, (com R⁴ = NR⁴(C=NR⁴)NR⁴, -CSNR⁴₂, -CN, -PO₂R⁴₂, -PO₃R⁴₂, -OPO₃R⁴₂ (com R⁴ = independentemente em cada ocorrência H,

10 alquila C₁ a C₆, arila, sal de metal alcalino (terroso) ou -SO₃H. Preferivelmente ele é -SH, -CSNH₂, -CN, -PO₃H₂ ou - Si(OR³)₃ e/ou sais destes e muito preferivelmente -CN ou -CSNH₂.

O número n dos grupos funcionais X₂ em (I) ou (II) é em geral 1, 2 ou 3, preferivelmente 1 ou 2 e mais preferivelmente (I).

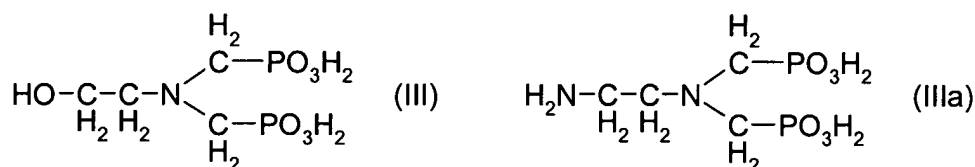
15 Nas fórmulas (I) e (II) R¹ é um grupo hidrocarboneto de valência (n+1) com 1 a 40 átomos de C que unem o grupo OH e/ou o grupo NHR² ao grupo funcional ou grupos X². No grupo é possível que os átomos de C não adjacentes sejam substituídos por O e/ou N. O grupo em questão aqui é preferivelmente um grupo 1,ω-funcional.

20 No caso de grupos ligantes divalentes R¹ os grupos em questão são preferivelmente radicais 1,ω-alcileno retos com 1 a 20, preferivelmente 2 a 6 átomos de C. Particular preferência é dada ao 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno ou 1,6-hexileno. Com preferência adicional os grupos em questão podem ser grupos que têm átomos de O, exemplos sendo -

25 CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂- ou grupos polialcóxi da fórmula geral - CH₂-CHR⁷-[-O-CH₂-CHR⁷-]_m-, onde m é um número natural de 2 a 13 e R⁷ é H ou metila. Exemplos de compostos (I) e (II) com grupos ligantes R¹ deste tipo compreendem HO-CH₂-CH₂-CSNH₂, HO-CH₂-CH₂-SH, H₂N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OCH₃)₃, H₂N-(-CH₂-)₆-CN, H₂N-CH₂-CH₂-OH ou H₂N-CH₂-CH₂-

O-CH₂-CH₂-OH.

Se o radical se destina a ligar dois ou mais grupos funcionais, é possível, em princípio, que dois ou mais grupos funcionais sejam ligados ao átomo de C terminal. Neste caso, entretanto, R¹ preferivelmente tem uma ou mais ramificações. A ramificação pode envolver um átomo de C, preferivelmente, um átomo de N. Exemplos de compostos (II) com um radical como este são



Nas fórmulas (I) e (II) anteriores, R₂ é H, um grupo hidrocarboneto C₁ a C₁₀, preferivelmente um grupo alquila C₁ a C₆ ou um grupo -R¹-X_n² onde R¹ e X_n² são da forma definida anteriormente. Preferivelmente R² é H ou metila e com particular preferência H.

Os derivados (c2b) dos ácidos dicarboxílicos podem, em cada caso, ter grupos COOH do ácido dicarboxílico tanto esterificados quanto amidados com os compostos (I) e/ou (II), respectivamente. Preferivelmente, entretanto, somente um dos dois grupos COOH em cada caso é esterificado ou amidado. Um imida pode naturalmente ser formado somente com 2 grupos COOH em comum. Estes são preferivelmente dois grupos COOH adjacentes; certamente, entretanto, eles também podem ser grupos COOH não adjacentes.

Monômeros (C₃)

Os copolímeros (C) usados de acordo com a invenção podem compreender adicionalmente, como unidades estruturais, 0 a 10% em mol, preferivelmente 0 a 5% em mol, mais preferivelmente 0 a 3% em mol de outros monômeros etilenicamente insaturados que são diferentes de (c1) e (c2), mas copolimerizáveis com (c1) e (c2). Monômeros deste tipo podem ser usados – se necessário - para o ajuste fino das propriedades do copolímero. Com preferência muito particular nenhum dos monômeros (c3) estão compreendidos.

Exemplos de monômeros (c3) compreendem, em particular, compostos (met)acrílicos, tais como ácido (met) acrílico ou ésteres (met) acrílicos ou hidrocarbonetos com duplas ligações conjugadas, tais como butadieno ou isopreno. Os ésteres (met) acrílicos também podem conter grupos funcionais adicionais, tais como grupos OH ou COOH, por exemplo. Adicionalmente os monômeros em questão também podem ser monômeros que têm uma ação de reticulação, com duas ou mais duplas ligações isoladas etilenicamente insaturadas. Entretanto, os copolímeros não devem ser tão significativamente reticulados. Se monômeros de reticulação estão presentes, sua quantidade não deve em geral exceder 5% em mol com relação à soma de todos os monômeros, preferivelmente 3% em mol e mais preferivelmente 2% em mol.

As quantidades dos monômeros (c1), (c2) e (c3) a ser usados de acordo com a invenção já foram dadas. As quantidades de (c1) são preferivelmente 35 a 65% em mol e as de (c2) 65 a 35% em mol; com particular preferência (c1) é 40 a 60% em mol e (c2) é 60 a 40% em mol; e com preferência muito particular (c1) é 45 a 55% em mol e (c2) é 55 a 45% em mol. A título de exemplo a quantidade de (c1) e (c2) pode ser em cada caso quantidade para aproximadamente 50% em mol.

20 Preparação dos copolímeros (C)

A preparação dos copolímeros (C) usados de acordo com a invenção é realizada preferivelmente por meio de polimerização de radical livre. A condução da polimerização de radical livre, incluindo o equipamento necessário, é conhecida em princípio, pelos versados na técnica. A polimerização é preferivelmente realizada usando iniciadores de polimerização de decomposição térmica. Com preferência é possível usar peróxidos como iniciadores térmicos. A polimerização também pode, certamente, ser realizada fotoquimicamente.

Como monômeros (c2a), preferivelmente é feito uso – onde

quimicamente possível - dos anidridos cíclicos dos ácidos dicarboxílicos. É dada preferência particular ao uso de anidrido maleico.

5 Solventes que podem ser usados incluem, preferivelmente, solventes apróticos, tais como tolueno, xileno, alifáticos, alcanos, benzina ou cetonas. Onde são empregados monômeros de hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado de cadeia longa que têm um ponto de ebulição relativamente alto, especialmente os com um ponto de ebulição maior que cerca de 150°C, também é possível operar sem solventes. Neste caso os hidrocarbonetos insaturados em si agem como solventes.

10 A polimerização de radical livre com iniciadores térmicos pode ser realizada a 60 – 250°C, preferivelmente 80 – 200°C, mais preferivelmente a 100 – 180°C e em particular a 130 a 170°C. A quantidade de iniciador é 0,1% a 10% em peso com relação à quantidade dos monômeros, preferivelmente 0,2% a 5% em peso e com particular preferência
15 0,5% a 2% em peso. Em geral, uma quantidade de aproximadamente 1% em peso é admissível. O tempo de polimerização é tipicamente 1 – 12 h, preferivelmente 2 – 10 h e muito preferivelmente 4 – 8 h. Os copolímeros podem ser isolados do solvente por métodos conhecidos pelos versados na técnica ou alternativamente são obtidos diretamente na forma sem solvente.

20 Onde os copolímeros não reagem adicionalmente para dar os derivados (c2b), grupos de anidrido presentes são em geral hidrolisados para formar as unidades de ácido dicarboxílico correspondentes. O procedimento é conduzido, neste caso, criteriosamente pelo uso pretendido do copolímero.

25 Onde o copolímero é usado em um sistema de aglutinante aquoso, é conveniente realizar a hidrólise em água. Com este propósito, o copolímero contendo grupos anidrido pode ser introduzido em água e hidrolisado, criteriosamente com aquecimento suave e com adição de uma base. Observou-se que temperaturas de até 100°C são apropriadas. Bases adequadas incluem, em particular, aminas terciárias, tal como

dimetiletanolamina, por exemplo. A quantidade de base é em geral 0,1 – 2 equivalentes (com base nas unidades de anidrido dicarboxílico no polímero), preferivelmente 0,5 a 1,5 equivalentes e mais preferivelmente 0,7 – 1,2 equivalentes. Tipicamente a quantidade de base usada é aproximadamente um equivalente por grupo anidrido. A solução aquosa ou dispersão resultante do copolímero pode ser empregada diretamente para preparar a preparação reticulável para o processo. Certamente, entretanto, os copolímeros também podem ser isolados por métodos conhecidos, em princípio, pelos versados na técnica.

Se o copolímero tiver que ser empregado em um sistema de aglutinante a base de solventes orgânicos, ele pode ser dissolvido ou disperso em um solvente orgânico, tais como THF, dioxano ou tolueno, por exemplo e água pode ser adicionada em quantidades necessárias estequiometricamente e também a base pode ser adicionada. A hidrólise pode acontecer da forma descrita anteriormente com aquecimento suave. Alternativamente, também é possível, depois da hidrólise em água, realizar uma troca de solvente.

Copolímeros que compreendem derivados de ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados (c2b) podem ser preparados, em princípio, por dois caminhos de síntese diferentes. Por um lado é possível empregar os derivados (c2b) como monômeros para a polimerização real. Estes monômeros podem ser preparados antecipadamente em uma etapa de síntese separada dos álcoois funcionais (I) e/ou as aminas funcionais (II) e também os ácido dicarboxílicos ou, preferivelmente, seus anidridos.

Em uma modalidade preferida das invenções primeiramente são preparados copolímeros, da forma descrita anteriormente, a partir dos monômeros (c1) e também os ácidos dicarboxílicos etilenicamente insaturados não derivatizados (c2a). Preferivelmente, os ácidos dicarboxílicos com este propósito são usados – onde possível – na forma de seus anidridos internos, sendo dada preferência particular ao uso de anidrido maleico. Depois

que o copolímero se forma é possível com esta variante de síntese reagir as unidades de ácido dicarboxílico copolimerizadas, preferivelmente as unidades de anidrido dicarboxílico correspondentes e mais preferivelmente as unidades de anidrido maleico, em uma reação análoga de polímero com os álcoois funcionais $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I) e/ou amônia e/ou as aminas funcionais $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II).

A reação pode ser realizada em massa (sem solvente) ou, preferivelmente, em um solvente aprótico adequado. Exemplos de solventes apróticos adequados compreendem, em particular, solventes apróticos polares, tais como acetona, metil etil cetona (MEK), dioxano ou THF e também, se apropriado, hidrocarbonetos apolares, tais como tolueno ou hidrocarbonetos alifáticos.

Para a reação, o copolímero não modificado pode, por exemplo, ser introduzido no vaso de reação em um solvente e subseqüentemente o álcool funcional desejado $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I), amônia ou a amina funcional $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II) desejado pode ser adicionado na quantidade desejada. Os reagentes para a funcionalização podem ser vantajosamente dissolvidos em um solvente adequado. A derivatização é preferivelmente realizada com aquecimento. Os tempos de reação que foram considerados apropriados são 2 a 25 h. Quando usadas aminas primárias ou amônia, em temperaturas de até 100°C , as amidas correspondentes são obtidas preferencialmente, ao passo que cada vez mais a altas temperaturas imidas são igualmente formadas. A 130 a 140°C , a formação de imidas já é predominante. De preferência, a formação de estruturas de imida deve ser evitada.

As quantidades dos reagentes usadas com funcionalização são governadas pelo grau desejado de funcionalização. Uma quantidade que foi observada como apropriada é de 0,5 a 1,5 equivalentes por unidade de ácido dicarboxílico, preferivelmente 0,6 a 1,2, mais preferivelmente 0,8 a 1,1 e

muito preferivelmente cerca de 1 equivalente. Se menos que 1 equivalente for usado, os grupos anidrido remanescentes podem ser abertos hidroliticamente em uma segunda etapa.

5 Também é certamente possível usar misturas de dois ou mais álcoois funcionais $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I) e/ou amônia ou as amins funcionais $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II), respectivamente. Também possíveis são seqüências de reação em que a reação acontece primeiramente com um álcool/amônia/amina e depois da reação um componente álcool/amônia/amina é usado para a reação.

10 As soluções orgânicas dos copolímeros modificados que são obtidas podem ser usadas diretamente para formular preparações orgânicas reticuláveis. Percebe-se que também é possível, entretanto, isolar os polímeros destas soluções por métodos conhecidos pelos versados na técnica.

15 Para incorporação nas formulações aquosas água pode ser adicionada apropriadamente na solução e o solvente orgânico pode ser separado por meio de métodos conhecidos pelos versados na técnica.

20 Também é possível para alguns ou todos os grupos ácidos do polímero serem neutralizados. O pH da solução do copolímero deve, em geral, ser pelo menos 6, preferivelmente pelo menos 7, de maneira a garantir suficiente solubilidade ou dispersibilidade em água. No caso de copolímeros não funcionalizados, este valor corresponde aproximadamente a um
25 equivalente de base por unidade de ácido dicarboxílico. No caso de copolímeros funcionalizados os grupos funcionais X^1 ou X^2 certamente afetam as propriedades de solubilidade do copolímero. Exemplos de bases adequadas para neutralização compreendem amônia, hidróxidos de metal alcalino e metal alcalino terroso, óxido de zinco, mono-, di- e trialquilaminas $\text{C}_1 - \text{C}_8$ retas, cíclicas e/ou ramificadas, mono-, di- ou trialcanolaminas $\text{C}_1 - \text{C}_8$ reta ou ramificada, especialmente mono-, di- ou trialcanolaminas, ésteres de alquila $\text{C}_1 - \text{C}_8$ retos ou ramificados de mono-, di- ou trialcanolaminas $\text{C}_1 - \text{C}_8$ retas ou ramificadas, oligoaminas e poliaminas tal como dietilenotriamina,

por exemplo. A base pode ser usada subsequente ou, vantajosamente, realmente durante a hidrólise dos grupos anidrido.

O peso molecular M_w do copolímero é escolhido pelos versados na técnica de acordo com o uso final pretendido. Observou-se que
5 um M_w de 1.000 a 100.000 g/mol é apropriado, preferivelmente 1.500 a 50.000 g/mol, mais preferivelmente 2.000 a 20.000 g/mol, muito preferivelmente 3.000 a 15.000 g/mol, e, por exemplo, 8.000 a 14.000 g/mol.

Para produzir as camadas de pré-tratamento integradas é possível usar um único copolímero (C) ou outros dois ou mais copolímeros
10 (C) diferentes. Entre os copolímeros (C) que são possíveis, em princípio, os versados na técnica farão uma seleção específica de acordo com as propriedades desejadas da camada de pré-tratamento integrada. Para os versados na técnica, é óbvio que não todos os tipos de copolímeros (C) são igualmente adequados para todos os tipos de sistemas de aglutinante, solvente
15 ou superfícies metálicas.

Os copolímeros (C) usados de acordo com a invenção são tipicamente empregados em uma quantidade de 0,25% a 40% em peso, preferivelmente 0,5% a 30% em peso, mais preferivelmente 0,7% a 20% em peso e muito preferivelmente 1,0% a 10% em peso, com base na quantidade
20 de todos os componentes da formulação exceto o solvente.

Como componente (D), a preparação em geral compreende um solvente adequado, em que os componentes são em solução e/ou dispersão, de maneira a permitir aplicação uniforme da preparação na superfície. Os solventes são em geral removidos antes que o revestimento seja curado.
25 Também é possível, em princípio, entretanto, formular uma preparação sem solvente ou substancialmente sem solvente. Neste caso as preparações em questão são, por exemplo, materiais de revestimento em pó ou preparações curáveis fotoquimicamente.

Solventes adequados são os capazes de dissolver, dispersar,

suspender ou emulsificar os compostos da invenção. Eles podem ser solventes orgânicos ou água. Percebe-se que misturas de diferentes solventes orgânicos ou misturas de solventes orgânicos com água também podem ser usadas. Entre os solventes que são possíveis, em princípio, os versados na técnica farão uma seleção apropriada de acordo com o uso final desejado e com a

5 identidade do composto da invenção usado.

Exemplos de solventes orgânicos compreendem hidrocarbonetos, tais como tolueno, xileno ou misturas tal como são obtidas no refinamento de óleo bruto, tais como, por exemplo, frações de

10 hidrocarboneto de faixa de ebulição definida, éteres, tais como THF ou poliéteres, tal como polietileno glicol, álcoois de éter, tal como butil glicol, acetatos de éter glicol, tal como acetato de butil glicol, cetonas, tal como acetona e álcoois, tais como metanol, etanol ou propanol.

Além disso também é possível usar formulações que compreendem água ou uma mistura de solvente predominantemente aquosa.

15 Por isto entende-se as misturas que compreendem pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 65% em peso e mais preferivelmente pelo menos 80% em peso de água. Componentes adicionais são solventes miscíveis em água. Exemplos compreendem monoálcoois, tais como metanol, etanol ou

20 propanol, álcoois maiores, tais como etileno glicol ou poliéter polióis e éter álcoois, tais como butil glicol ou metoxipropanol.

A quantidade dos solventes é selecionada pelos versados na técnica de acordo com as propriedades desejadas da preparação e com o método de aplicação desejado. Como regra geral, a razão em peso dos

25 componentes da camada para o solvente é 10:1 a 1:10, preferivelmente cerca de 2:1, sem nenhuma intenção de que a invenção seja restrita a estas. Também é, certamente, possível primeiramente preparar um concentrado e diluí-lo para uma concentração desejada somente quando no local.

A preparação é preparada misturando intensivamente os

componentes da preparação com – onde usado – os solventes. Montagens adequadas de mistura ou dispersão são conhecidas pelos versados na técnica. Os copolímeros são usados preferivelmente na forma das soluções ou emulsões obtidas na abertura hidrolítica dos grupos anidrido e/ou na derivatização e também, se apropriado, na troca de solvente. Solventes nestes 5 estágios de síntese devem ser selecionados de maneira que sejam pelo menos compatíveis com o sistema de aglutinante que é usado; com particular vantagem o solvente usado é o mesmo.

Além dos componentes (A) a (C) e também, opcionalmente, 10 (D), a preparação adicionalmente pode compreender um ou mais auxiliares e/ou aditivos (E). O propósito de tais auxiliares e/ou aditivos é o ajuste fino das propriedades da camada. Suas quantidade em geral não excedem 20% em peso com relação à soma de todos os componentes exceto os solventes e preferivelmente não excede 10%.

Exemplos de aditivos adequados são pigmentos de cor e/ou 15 efeito, auxiliares reológicos, absorventes de UV, estabilizantes luminosos, captador de radical livre, iniciadores de polimerização-adição de radical livre, catalisador de reticulação térmica, fotoiniciadores e fotocoiniciadores, aditivos de deslizamento, inibidores de polimerização, desespumantes, 20 emulsificantes, desvolatilizantes, agentes umectantes, dispersantes, promotores de adesão, agentes de controle de fluxo, auxiliares de formação de película, aditivos de controle da reologia (espessantes), retardantes de chama, desidratadores, agentes antidescascante, outros inibidores de corrosão, ceras e agentes materiais de revestimento, da forma conhecida do livro texto 25 »Lackaditivo« [Additives for coatings] por Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998 ou do pedido de patente alemã DE 199 14 896 A1, coluna 13 linha 56 a coluna 15 linha 54.

Para implementar o processo da invenção, a preparação é aplicada na superfície metálica.

Como uma opção, a superfície pode ser limpa antes do tratamento. Onde o tratamento da invenção acontece imediatamente depois do tratamento de uma superfície metálica, tais como uma galvanização eletrolítica ou uma galvanização de imersão a quente de bobinas de aço, então as bobinas podem ser em geral colocadas em contato com a solução de tratamento da invenção, sem limpeza anterior. Onde, entretanto, as metais em tira para tratamento foram armazenadas e/ou transportadas antes do revestimento de acordo com a invenção, elas em geral carregam ou são impregnadas com óleos de controle de corrosão, necessitando então de limpeza antes do revestimento de acordo com a invenção. A limpeza acontece por métodos conhecidos pelos versados na técnica, usando agentes de limpeza corriqueiros.

A preparação pode ser aplicada por, por exemplo, pulverização, imersão, derramamento ou aplicação com rolo. Depois da operação de imersão, a peça de trabalho pode ser deixada secar por gotejamento, de maneira a remover preparação em excesso; no caso de chapas de metal, folhas metálicas ou similares também é possível remover preparação em excesso espremendo ou puxando com rodo. A aplicação com a preparação acontece em geral a temperatura ambiente, embora isto não se destine a excluir a possibilidade, em princípio, de altas temperaturas.

O processo da invenção é preferivelmente usado para revestir metais em tira. Nesta operação de revestimento da bobina, o revestimento pode ser realizado tanto em um lado quanto em ambos os lados. Também é possível revestir as faces do topo e da base usando diferentes formulações.

Com preferência muito particular, o revestimento da bobina acontece por meio de um processo contínuo. Linhas de revestimento de bobinas contínuas são em princípio conhecidas. Elas em geral compreendem pelo menos uma estação de revestimento, uma estação de secagem ou de cura e/ou estação de UV e, se apropriado, estações adicionais para pré-tratamento

ou pós-tratamento, tais como estações de rinsagem ou pós-rinsagem, por exemplo. Exemplos de linhas de revestimento de bobinas são encontrados em Römpp LexikonLacke and Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 55, “Coilcoat” ou no pedido de patente alemã DE 5 196 32 426 A1. Percebe-se que linhas com uma construção diferente também podem ser empregadas.

A velocidade da metal em tira é selecionada pelos versados na técnica de acordo com as propriedades de aplicação e cura da preparação empregada. Observou-se que velocidades apropriadas são em geral de 10 a 10 200 m/min, preferivelmente 12 a 120 m/min, mais preferivelmente 14 a 100 m/min, muito preferivelmente 16 a 80 e em particular 20 a 70 m/min.

Para aplicação na metal em tira, a preparação reticulável empregada com a invenção pode se aplicada por pulverização, derramamento ou, preferivelmente, por aplicação com rolo. No caso do revestimento com rolo preferido, o rolo de captação rotativo é imerso em um reservatório da 15 preparação inventivamente empregada e então capta a preparação a ser aplicada. Este material é transferido do rolo de captação para o rolo de aplicação rotativo diretamente ou por meio de pelo menos um rolo de transferência. O material de revestimento é retirado deste rolo de aplicação e 20 então transferido para a bobina na medida em que ele corre na mesma direção ou em direção oposta. De acordo com a invenção, o método de remoção na direção oposta, ou método de revestimento com rolo reverso, é vantajoso e é, desta forma, empregado de preferência. A velocidade circunferencial do rolo de aplicação é preferivelmente 110% a 125% da velocidade da bobina e a 25 velocidade periférica do rolo de aceleração é 20% a 40% da velocidade da bobina. A preparação inventivamente empregada pode ser alternativamente bombeada diretamente na folga entre dois rolos, isto sendo referido pelos versados na técnica como alimentação na linha de passe entre os rolos.

Depois da aplicação da preparação inventivamente empregada,

qualquer solvente presente na camada é removido e a camada é reticulada. Isto pode acontecer em duas etapas separadas ou ainda simultaneamente. Para remover o solvente, a camada é preferivelmente aquecida por meio de um equipamento apropriado. Secagem também pode acontecer colocando em
5 contato com uma corrente de gás. Os dois métodos podem ser combinados.

O método de cura é governado pela natureza do sistema de aglutinante empregado. Ele pode acontecer térmica e/ou fotoquimicamente.

No caso de reticulação térmica, o revestimento aplicado é aquecido. Isto pode efetuado preferivelmente por transferência de calor por
10 convecção, irradiação com infravermelho próximo ou distante e/ou, no caso de bobinas a base de ferro, por indução elétrica.

A temperatura necessária para cura é governada em particular pelo sistema de aglutinante reticulável empregado. Sistemas de aglutinante altamente reativos podem ser curados em temperaturas mais baixas que
15 sistemas de aglutinante menos reativos. Como regra geral, a reticulação é realizada a temperaturas de pelo menos 60°C, preferivelmente pelo menos 80°C, mais preferivelmente pelo menos 100°C e muito preferivelmente pelo menos 120°C. Em particular a reticulação pode ser realizada a 100 a 250°C, preferivelmente 120 a 220°C e mais preferivelmente a 150 a 200°C. A
20 temperatura referida em cada caso é a temperatura do metal no pico (PMT), que pode ser medida pelos métodos familiares aos versados na técnica (por exemplo, medição por infravermelho sem contato ou determinação da temperatura com tiras de teste aderidas).

O tempo de aquecimento, isto é, a duração da cura térmica,
25 varia dependendo do material de revestimento empregado de acordo com a invenção. O tempo é preferivelmente 10 segundos a 2 minutos. Onde é empregada essencialmente transferência de calor por convecção, são necessários fornos com ar forçado com um comprimento de 30 a 50 m, em particular 35 a 45 m, nas velocidades de bobina preferidas. A temperatura

com ar forçado é certamente mais alta que a temperatura da camada e pode atingir até 350°C.

Cura fotoquímica acontece por meio de radiação actínica. Por radiação actínica entende-se, aqui e a seguir, radiação eletromagnética, tais como próximo do infravermelho, luz visível, radiação UV ou raios-X ou radiação particulada, tais como feixe de elétrons. Para cura fotoquímica, é preferível empregar radiação UV/VIS. Irradiação também pode ser realizada, se apropriado, na ausência de oxigênio, tal como uma atmosfera de gás inerte. A cura fotoquímica pode acontecer em condições de temperatura padrão, isto é, sem o revestimento ser aquecido, ou alternativamente reticulação fotoquímica pode acontecer em temperaturas elevadas, por exemplo, de 40 a 150°C, preferivelmente 40 a 130°C e em particular a 40 a 100°C.

Como resultado do processo da invenção, é possível obter uma camada de pré-tratamento integrada em uma superfície metálica, particularmente a superfície de ferro, aço, zinco ou ligas de zinco, alumínio ou ligas de alumínio. A estrutura e a composição precisas da camada de pré-tratamento integrada não são conhecidas. Além do sistema de aglutinante reticulado (A) ele compreende as cargas, os copolímeros (C) e, opcionalmente, componentes adicionais. Além disso também podem existir componentes presentes que foram extraídos da superfície metálica e depositados novamente, tais como óxidos amorfos típicos de alumínio ou de zinco e também, se apropriado, de metais adicionais.

A espessura da camada de pré-tratamento integrada é 1 a 25 μm e é determinada pelos versados na técnica de acordo com as qualidades desejadas e o uso final da camada. Em geral, observou-se que uma espessura de 3 a 15 μm é apropriada para camadas de pré-tratamento integradas. Uma espessura de 4 a 10 μm é preferida, enquanto que 5 a 8 μm são particularmente preferidos. A espessura depende da quantidade de composição aplicada em cada caso.

No caso de aplicações no segmento automotivo, a aplicação da camada de pré-tratamento integrada da invenção, em certas circunstâncias, pode de fato não ser seguida por revestimento de imersão catódica. Se a camada de pré-tratamento integrada também se destina a substituir o eletrorevestimento catódico, camadas de pré-tratamento integradas um pouco mais espessas são convenientes, com uma espessura por exemplo de 10 a 25 μm , preferivelmente 12 a 25 μm .

Por cima da superfície metálica fornecida com uma camada de pré-tratamento integrada também é possível que camadas de laca adicionais sejam aplicadas. A natureza e número das camadas de laca necessárias são determinados pelos versados na técnica de acordo com o uso desejado do metal revestido ou da parte metálica modelada. As camadas de pré-tratamento integradas da invenção servem bem para supercobertura e desfrutam de boa adesão nas camadas de laca subseqüentes. Camadas de laca adicionais podem incluir, por exemplo, camadas de laca de cor, materiais de revestimento de limpeza ou de revestimento funcional. Um exemplo de um material de revestimento funcional é um material de revestimento macio com um teor de carga relativamente alto. Este material de revestimento pode ser aplicado vantajosamente antes do revestimento de cor e/ou material de revestimento especial, de maneira a proteger o metal e a camada de pré-tratamento integrada contra dano mecânico, causada por impacto de pedras ou arranhões, por exemplo.

A aplicação de camadas de laca adicionais pode ser implementada na linha de revestimento de bobina descrita. Neste caso, duas ou mais estações de aplicação e também, opcionalmente, estações de cura são colocadas em série. Alternativamente, depois do revestimento de controle de corrosão ser aplicado e curado, a bobina revestida pode ser novamente bobinada e revestimentos adicionais podem ser aplicados somente posteriormente em outras linhas. O processamento adicional das metais em

tira revestidas pode acontecer no local ou elas podem ser transportadas para um local diferente para processamento adicional. Com este propósito, elas podem ser fornecidas, por exemplo, com chapas protetoras removíveis.

5 Bobinas que foram fornecidas com uma camada de pré-tratamento integrada alternativamente podem ser primeiramente processadas – por meio de corte, moldagem e união, por exemplo – para formar partes metálicas moldadas. A união também pode ser realizada por meio de soldagem. Depois disto o corpo moldado obtido pode ser fornecido da forma descrita anteriormente com camadas de laca adicionais.

10 A invenção portanto também fornece artigos modelados com uma superfície metálica revestida com uma camada de pré-tratamento integrada com uma espessura de 1 a 25 μm e artigos modelados adicionalmente possuindo camadas de laca adicionais. O termo “artigo moldado” se destina aqui a compreender painéis de metal revestidos, folhas
15 metálicas ou bobinas e também os componentes metálicos obtidos a partir deles.

Tais componentes são em particular os que podem ser usados para painéis, cobertura ou estofamento. Exemplos compreendem carrocerias de automóveis ou partes destas, carrocerias de caminhão, chassis para
20 veículos de duas rodas, tais como motocicletas ou bicicletas, ou partes para tais veículos, tais como carenagens ou painéis, revestimentos para ferramentas de aparelhos domésticos, tais como máquinas de lavar, lavadoras de prato, secadoras de roupa, fogões a gás e elétricos, fornos de microondas, congeladores ou refrigeradores, painéis para instrumentos ou instalações
25 técnicas, tais como, por exemplo, máquinas, estojos de interruptor, gabinetes de computador ou similares, elementos estruturais no segmento de arquitetura, tais como partes da parede, elementos de acabamento, elementos de teto, perfis de janelas, perfis de porta ou partições, móveis feitos de materiais metálicos, tais como armários de metal, prateleiras de metal, partes

de móveis ou senão guarnições. Os componentes podem adicionalmente ser artigos ociosos para armazenamento de líquidos ou outras substâncias, tais como, por exemplo, recipientes, latas ou tanques.

5 Os exemplos que se seguem se destinam a elucidar a invenção em mais detalhe.

Parte A – Síntese de copolímeros empregados

Parte I – Síntese de copolímeros contendo grupos anidrido

Copolímero A

Copolímero de MSA/ olefina C₁₂ (razão molar 1/1)

10 Um agitador de escala piloto de 2 L é carregado com 176,4 g (1,05 mol) de n - dodec-1-eno, gaseificado com nitrogênio e aquecido a 150°C. Durante o curso de 6 horas, uma corrente de alimentação 1 de 147,1 g de anidrido maleico fundido (MSA; 80°C, 1,50 mol) e uma corrente de alimentação 2 de 4,1 g de peróxido de di-terc-butila (1% com base nos monômeros) em 75,6 g (0,45 mol) de n-dodec-1-eno são adicionados gota-a-
15 gota. A mistura de reação é agitada a 150°C por um adicional de 2 horas. Isto dá uma resina amarelada claro, sólida.

Copolímero B

Copolímero de MSA/Olefina C₁₂/estireno (razão molar 1/0,9/0,1)

20 O procedimento do exemplo inventivo 1 foi repetido, mas usando uma mistura de 1,35 mol de n-dodec-1-eno e 0,15 mol de estireno em vez de n-dodec-1-eno sozinho.

Copolímero C

Copolímero de MSA/Olefina C₁₂/Olefina C₂₀₋₂₄ (razão molar 1/0,6/0,4)

25 Um reator de pressão de 1.500 L com agitador de âncora, monitoramento de temperatura e entrada de nitrogênio é carregado por introdução bombeada a 60°C com 36,96 kg de olefina C₂₀₋₂₄ e por sucção com 31,48 kg de n-dodec-1-eno. A carga inicial é aquecida a 150°C. Então, durante o curso de 6 horas, a corrente de alimentação 1, consistindo de 1,03

kg de peróxido de di-terc-butila, e a corrente de alimentação 2, consistindo de 30,57 kg de anidrido maleico fundido, são medidas. Depois do final das correntes de alimentação 1 e 2 o lote é agitado a 150°C por 2 h. Subseqüentemente, acetona e terc-butanol são removidos por destilação a 5 150-200 mbar.

Copolímero D

Copolímero de MSA/Olefina C₁₂/poliisobuteno 550 (razão molar 1/0,8/0,2)

Em um agitador de escala piloto de 2 L com agitador tipo âncora e termômetro interno 363 g (0,66 mol) de poliisobuteno de alta reatividade (teor de α -olefina > 80%) com um Mn de 550 g/mol (Glissopal® 550, BASF) e 323,4 g (2,11 mol) de olefina C₁₂ são aquecidos a 150°C com 10 agitação e introdução de nitrogênio. Subseqüentemente, durante o curso de 6 horas, a corrente de alimentação 1, consistindo de 323,4 g de anidrido maleico (80°C, 3,3 mol), e a corrente de alimentação 2, consistindo de 13,56 g de 15 peróxido de di-terc-butila (1% com base nos monômeros) e 88,8 g (0,53 mol) de olefina C₁₂, são medidas. Depois do final das correntes de alimentação 1 e 2 o lote é agitado a 150°C por um adicional de 2 horas. Isto deu um polímero amarelado sólido.

Copolímero E

20 Copolímero de MSA/Olefina C₁₂/poliisobuteno 1000 (razão molar 1/0,8/0,2)

Em um agitador de escala piloto de 2 L com agitador tipo âncora e termômetro interno 600,0 g (0,6 mol) de poliisobuteno de alta reatividade (teor de α -olefina > 80%) com um Mn de 1.000 g/mol (Glissopal® 1000, BASF) e 322,5 g (1,92 mol) de olefina C₁₂ são aquecidas a 150°C com 25 agitação e introdução de nitrogênio. Subseqüentemente, durante o curso de 6 horas, a corrente de alimentação 1, consistindo de 294,0 g de anidrido maleico (80°C, 3,0 mol) e corrente de alimentação 2, consistindo de 13,0 g de peróxido de di-terc-butila (1% com base nos monômeros) e 80,6 g (0,48 mol) de olefina C₁₂, são medidas. Depois do final das corrente de alimentação 1 e 2

o lote é agitado a 150°C por um adicional de 2 horas. Isto deu um polímero amarelado sólido.

Copolímero F

5 Copolímero de MSA/Olefina C₁₂/ácido 10-undecenóico (razão molar 1/0,9/0,1)

Um agitador de escala piloto de 2 L é carregado com 554,4 g (3,3 mol) de n-dodec-1-eno e 8,293 g (0,45 mol) de ácido 10-undecenóico, gaseificado com nitrogênio e aquecido a 150°C. Durante o curso de 6 horas, uma corrente de alimentação 1 de 441 g de anidrido maleico fundido (80°C, 10 4,5 mol) e uma corrente de alimentação 2 de 12 g de peróxido de di-terc-butila (1% com base nos monômeros) em 126 g (0,75 mol) de n-dodec-1-eno são adicionadas gota-a-gota. A mistura de reação é agitada a 150°C por um adicional de 2 horas. Isto deu uma resina amarelada claro, sólida.

Copolímero G

15 Copolímero de MSA/C₈ olefina (razão molar 1/1)

O procedimento do exemplo inventivo 1 foi repetido, mas usando n-oct-1-eno em vez de n-dodec-1-eno.

Parte II– Abertura hidrolítica do anel das resinas/troca de solvente

Instruções experimentais gerais II-1

20 400 g de cada uma das resinas de copolímero A a G empregadas, contendo grupos anidrido, são divididas em pequenas partes e suspensas em 1.000 g de água em um agitador de escala piloto de 2 L e a suspensão é aquecida a 100°C. Durante o curso de uma hora 1 equivalente de base (com base nos grupos de anidrido maleico na resina) é adicionado gota- 25 a-gota e a mistura é agitada a 100°C por um adicional de 6 horas até que uma solução ou emulsão estável seja obtida.

Troca de solvente II-2

350 g da solução aquosa da instrução 1 são misturados em um vaso de reação com 400 g de butil glicol. Subseqüentemente, a água é

removida por destilação em pressão reduzida a 50 a 60°C.

Detalhes adicionais dos polímeros específicos empregados, das bases e das propriedades dos polímeros obtidos estão compilados na tabela 1.

Parte III – Funcionalização dos copolímeros

5 Instruções experimentais gerais III-1

Um agitador de escala piloto de 2 L com agitador tipo âncora e termômetro interno é carregado com o copolímero A a G anidrido maleico-olefina particular desejado em um solvente orgânico e gaseificado com nitrogênio. Então 1 equivalente de cada um dos compostos (I) ou (II) hidróxi-
10 funcional ou amino-funcional é adicionado gota-a-gota durante o curso de x horas a y°C.

Troca de solvente:

Depois da derivatização, é possível realizar uma troca do solvente orgânico por água. Com este propósito o produto é misturado com
15 água e base até que o pH desejado seja alcançado. Subseqüentemente, o solvente orgânico é destilado em pressão reduzida.

Instruções experimentais gerais III-2

Um agitador de escala piloto de 2 L com agitador tipo âncora e termômetro interno é carregado com o copolímero A a G anidrido maleico-
20 olefina particular desejado e 1 equivalente de cada um dos compostos (I) ou (II) desejados hidróxi-funcional ou amino-funcional, gaseificado com nitrogênio e agitado por x horas y°C. Subseqüentemente, o produto é captado em um solvente adequado.

Depois da derivatização, é possível realizar uma troca do
25 solvente orgânico por água, da forma descrita.

Detalhes adicionais de cada um dos polímeros empregados, o composto (I) ou (II) hidróxi-funcional ou amino-funcional empregado e as propriedades dos copolímeros derivatizados obtidos são compilados na tabela 2.

Tabela 1: Emulsão aquosa de copolímeros com unidades de ácido dicarboxílico não modificado por abertura hidrolítica do anel de acordo com as instruções gerais II-1

Copolímero No.	Material de partida empregado	Descrição	Razão molar	Base	Solvente	Valor K	Teor de sólidos (% em peso)	pH
Copolímero 1	A	MSA/olefina C ₁₂	1/1	dimetiletanolamina	água	-	28,7	8,3
Copolímero 1a	A	MSA/olefina C ₁₂	1/1	Dimetiletanolamina	Butil glicol*	14,4	22	-
Copolímero 2	B	MSA/olefina C ₁₂ /estireno	1/0,9/0,1	Dimetiletanolamina	água	24,8	27,0	8,4
Copolímero 3	C	MSA/olefina C ₁₂ /olefina C ₂₀₋₂₄	1/0,6/0,4	Etanolamina	Água	-	17,4	8,3
Copolímero 4	D	MSA/olefina C ₁₂ /PIB550	1/0,8/0,2	Dimetiletanolamina	Água	33,5	22,0	8,5
Copolímero 5	E	MSA/olefina C ₁₂ /PIB1000	1/0,8/0,2	Dimetiletanolamina	água	22,6	26,8	8,3
Copolímero 5a	E	MSA/olefina C ₁₂ /PIB1000	1/0,8/0,2	Dimetiletanolamina	Butil glicol*	14,1	18,5	-
Copolímero 6	F	MSA/olefina C ₁₂ /ácido undecenoico	1/0,9/0,1	Dimetiletanolamina	água	-	25,2	-
Copolímero 6a	F	MSA/olefina C ₁₂ /ácido undecenoico	1/0,9/0,1	Dimetiletanolamina	Butil glicol*	-	41,2	-
Copolímero 7a	G	MSA/olefina C ₈	1/1	Dimetiletanolamina	Butil glicol*	-	19,4	-

Nota: Os valores K foram cada um determinados pelo método de H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Vol. 13, pp. 58-64 e 7 1-74 (1932) em uma solução de concentração 1% peso (solução aquosa ou butil glicol) a 25°C com pH incorreto. Quanto maior o valor de K maior o peso molecular do polímero.

*Troca de solvente depois da hidrólise em água – dados não determinados

Tabela 2: Copolímeros derivatizados com álcoois (I) ou aminas (II) funcionalizados

Copolímero No.	Material de partida empregado	Instruções	solvente	base	Álcool funcional (I) ou amina funcional (II)	Razão molar	Tempo (h)	temp. (°C)	Teor de sólidos (% em peso)	pH
Copolímero 8	C	2	Dioxano/MEK Troca de solvente com H ₂ O	DMEA para pH 8,7	Tioamida hidroxipropiônica	1:1	4	100	25,1	8,7
Copolímero 9	C	2	Troca de solvente com H ₂ O	DMEA para pH 8,7	Mercaptoetanol	1:0,8	16	90	23,3	8,4
Copolímero 10	C	1	MEK	-	2-(2-aminoetóxi)etanol	1:1	3	78	43,0	-
Copolímero 11	E	1	MEK	-	Aminocapronitrila	1:1	3	66	48,2	-
Copolímero 12	E	2	MEK	-	Tioamida hidroxipropiônica	1:1	3	105	47,7	-
Copolímero 13	E	2	Troca de solvente com H ₂ O	DMEA para pH 8,7	Tioamida hidroxipropiônica	1:1	3	105	19,5	8,2
Copolímero 14	E	2	Dioxano/MEK	-	Mercaptoetanol	1:0,8	25	95-99	54,4	-
Copolímero 15	E	2	Nenhum, adição de H ₂ O/DMEA de Troca de solvente com BG	DMEA para pH 8,7	Sal tetra(trietilamônio) de ácido (hidroxietil)aminobismetileno fosfórico	1:1	4,5	103	20,5	n,d

DMEA: Dimetiletanolamina, MEK: metil etil cetona, BG:butil glicol

Parte B – Testes de Desempenho

Os copolímeros ácido maleico-olefina não derivatizados e derivatizados obtidos foram usados para conduzir testes de desempenho.

Testes foram realizados em três diferentes materiais de revestimento de bobina, a base de epóxidos, acrilatos e poliuretanos.

Fórmula base para material de revestimento de bobina (orgânico) a base de aglutinantes epóxi

Para a formulação produzir uma camada de pré-tratamento integrada os seguintes componentes foram empregados:

Componente	Descrição	Quantidade (partes em peso)
Aglutinante com grupos de reticulação	Aglutinante de epóxi a base de bisfenol A (peso molecular 1.000 g/mol, viscosidade 13 dPas/s e teor de sólidos de 50%)	26,9
Cargas	Sílica hidrofílica pirogênica (Aerosil ® 200 V, Degussa)	0,16
	Talco Finntalc M5	2,9
	Pigmento branco 2310 de rutilo de titânio	10,8
	Sílica modificada com íons cálcio (Shieldex ®, Grace Division)	3,0
	Fosfato de zinco (Sicor ® ZP-BS-M, Waardals Kjemiske Fabriken)	4,1
	Pigmento preto (Sircomix ® Schwarz, BASF AG)	1,0
Solvente	Butil glicol	5,0

Os componentes foram misturados na ordem estabelecida em um vaso de agitação adequado e pré-dispersos por 10 minutos usando um dissolvedor. A mistura resultante foi transferida para um britador de esfera de vidro com camisa de resfriamento e misturada com esferas de vidro SAZ de 1,8-2,2 mm. A base do britador foi pulverizada por 1 h 30 minutos. Subseqüentemente a base do britador foi separada das esferas de vidro.

5,9 partes em peso de um diisocianato de hexametileno bloqueado (Desmodur® VP LS 2253, Bayer AG) e 0,4 parte em peso de um catalisador de reticulação sem estanho comercial (Borchi® VP 0245, Borchers GmbH) foram adicionados à base do britador com agitação, da maneira estabelecida.

Fórmula base para material de revestimento de bobina (aquosa) a base de aglutinante acrilato

O aglutinante reticulável usado foi uma amina anionicamente estabilizada, dispersão de acrilato aquosa (teor de sólidos 30% em peso) formada a partir de acrilato de n-butila, estireno, ácido acrílico e metacrilato hidroxipropila como monômeros principais.

Em um vaso agitado adequado, na ordem estabelecida, 18,8 partes em peso da dispersão de acrilato, 4,5 partes em peso de um aditivo de dispersão, 1,5 partes em peso de um agente de controle de fluxo com ação desespumante, 5,5 partes em peso de um reticulador de resina de melamina (Luwipal[®] 072, BASF AG), 0,2 parte em peso de uma sílica hidrofílica pirogênica (Aerosil[®] 200V da Degussa), 3,5 partes em peso de talco Finntalk M5, 12,9 partes em peso de pigmento branco 2310 de rutilo de titânio, 8,0 partes em peso da dispersão de acrilato, 3,5 partes em peso de sílica modificada com íons cálcio (Shieldex[®] da Grace Division), 4,9 partes em peso de fosfato de zinco (Sicor[®] ZP-BS-M da Waardals Kjemiske Fabriken), 1,2 partes em peso de pigmento preto (Sicomix[®] Schwarz da BASF AG) foram misturados e a mistura foi pré-dispersa por 10 minutos usando um dissolvedor. A mistura resultante foi transferida para um britador de esfera de vidro com camisa de resfriamento e misturada com esferas de vidro SAZ de 1,8-2,2 mm. A base do britador foi triturada por 45 minutos. Então a base do britador foi separada das esferas de vidro.

27 partes em peso da dispersão de acrilato, 1,0 parte em peso de um desespumante, 3,2 por cento de um ácido sulfônico bloqueado, 1,5 partes em peso de um desespumante e 1,0 parte em peso de um auxiliar de controle de fluxo foram adicionados à base do britador com agitação, na ordem estabelecida.

Fórmula base para material de revestimento de bobina (aquoso) a base de aglutinante poliuretano

O aglutinante reticulável usado foi uma dispersão aquosa de poliuretano (teor de sólidos 44% em peso, número do ácido 25, M_n cerca de 8.000 g/mol, M_w cerca de 21.000 g/mol) a base de poliéster dióis como segmentos macios (M_n cerca de 2.000 g/mol), 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano e também monômeros contendo grupos ácidos e extensores de cadeia.

Em um vaso agitado adequado, na ordem estabelecida, 18,8 partes em peso da dispersão de poliuretano, 4,5 partes em peso de um aditivo de dispersão, 1,5 partes em peso de um agente de controle de fluxo com ação desespumante, 5,5 partes em peso de um reticulador de resina de melamina (Luwipal[®] 072, BASF AG), 0,2 parte em peso de uma sílica hidrofílica pirogênica (Aerosil[®] 200V da Degussa), 3,5 partes em peso de talco Finntalk M5, 12,9 partes em peso de pigmento branco 2310 de rutilo de titânio, 8,0 partes em peso da dispersão de poliuretano, 3,5 partes em peso de sílica modificada com íons cálcio (Shieldex[®] da Grace Division), 4,9 partes em peso de fosfato de zinco (Sicor[®] ZP-BS-M da Waardals Kjemiske Fabriken), 1,2 partes em peso de pigmento preto (Sicomix[®] Schwarz da BASF AG) foram misturados e a mistura foi pré-dispersa por 10 minutos usando um dissolvedor. A mistura resultante foi transferida para um britador de esfera de vidro com camisa de resfriamento e misturada com esferas de vidro SAZ de 1,8-2,2 mm. A base do britador foi triturada por 45 minutos. Então a base do britador foi separada das esferas de vidro.

27 partes em peso da dispersão de poliuretano, 1,0 parte em peso de um desespumante, 3,2 por cento de um catalisador ácido (ácido p-toluenossulfônico bloqueado, Nacure 2500), 1,5 partes em peso de um desespumante e 1,0 parte em peso de um auxiliar de controle de fluxo foram adicionados à base do britador com agitação, na ordem estabelecida.

Adição dos copolímeros usados acordo com a invenção

Os materiais de revestimento de bobina descritos foram cada

um misturados com 5% em peso dos copolímeros derivatizados e não derivatizados descritos anteriormente (calculado na forma de copolímero sólido com relação aos componentes sólidos da formulação). Para o material de revestimento orgânico a base de epóxidos as soluções dos copolímeros descritas anteriormente em butil glicol foram empregadas com este propósito; para os materiais de revestimento aquosos a base de acrilatos ou epóxidos, as soluções ou emulsões aquosas descritas foram empregadas com este propósito.

Revestimento de painéis de aço e alumínio

Os testes de revestimento foram realizados usando chapas de aço galvanizadas de tipo Z (OEHDG 2, Chemetall) e chapas de alumínio AlMgSi (AA6016, Chemetall). Estas chapas foram limpas antecipadamente por métodos conhecidos.

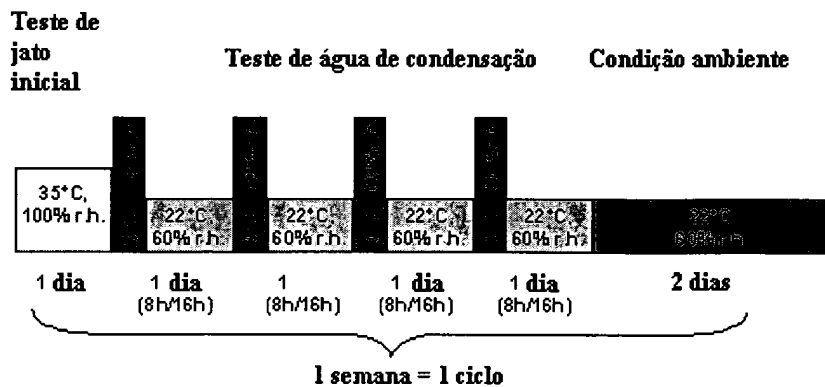
Os materiais de revestimento de bobina descritos foram aplicados usando lâmina de raspadora tipo haste em uma espessura de película úmida que resultou, depois da cura em um secador contínuo a uma temperatura de ar forçado de 185°C e uma temperatura de substrato de 171°C, em revestimentos com uma espessura da camada seca de 6 µm.

Para propósitos de comparação, revestimentos sem a adição dos copolímeros também foram produzidos.

De maneira a testar o efeito de inibição da corrosão dos revestimentos da invenção, as chapas de aço galvanizadas foram submetidas por 10 semanas ao teste de ciclo climático VDA (VDA [German Association of the Automotive Industry] folha de teste 621 - 415 Fevereiro 82).

Neste teste (ver desenho a seguir) as amostras são primeiramente expostas a um teste de jato de sal por um dia (5% de solução de NaCl, 35°C) e subseqüentemente expostas 3 x alternadamente a condições de umidade (40°C, 100% de umidade relativa) e condições de secura (22°C, 60% de umidade relativa). Um ciclo é finalizado com uma fase de condições

de secura de 2 dias. Um ciclo está apresentado esquematicamente a seguir.



Um total de 10 ciclos de exposição como este são realizados em sucessão.

5 Depois do final da exposição à corrosão, chapas de aço foram avaliadas visualmente por comparação com padrões pré-definidos. Avaliações foram feitas tanto com a formação de produtos de corrosão na área de revestimento não danificada quanto da propensão para corrosão da subpelícula na borda e na marca riscada.

10 As amostras foram avaliadas com base em uma comparação com a amostra de comparação sem adição de copolímeros que inibem a corrosão.

O efeito de inibição da corrosão das chapas de aço foi adicionalmente realizado por meio de um teste de jato de sal de acordo com DIN 50021.

15 Chapas de alumínio foram submetidas ao teste de jato de sal de ácido etanóico ESS (DIN 50021, Jun 88). Depois do final da exposição à corrosão os painéis foram avaliados visualmente. Neste caso foi feita avaliação das áreas de delaminação circular sobre a área de revestimento como um todo.

20 Para todos os testes as camadas de laca foram inscritos; no caso das chapas de aço, a inscrição aconteceu através da camada de zinco e abaixo até a camada de aço.

Para a avaliação das amostras as seguintes pontuações foram

outorgadas:

- 0 dano de corrosão para a amostra em branco
- + menos dano de corrosão que a amostra em branco
- ++ substancialmente menos dano de corrosão que a amostra em
- 5 branco mais dano de corrosão que a amostra em branco

Os resultados dos testes são apresentados esquematicamente nas tabelas 3 a 5.

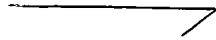


Tabela 3: Testes de corrosão com copolímeros com unidades de ácido dicarboxílico não derivatizado

Exemplo No.	Copolímero empregado	monômeros	Razão molar	Sistema de revestimento	Painel de aço, galvanizado		Painel de alumínio
					Teste de mudança climática	Teste de jato de sal	
Exemplo 1	Copolímero 1	MSA/olefina C ₁₂	1/1	Acrilato/H ₂ O	0	+	+
Exemplo 2	Copolímero 1	MSA/olefina C ₁₂	17 1	Poliuretano/H ₂ O	Não testado	0	+
Exemplo 3	Copolímero 1a	MSA/olefina C ₁₂	1/1	Epóxi/butil glicol	++	+	0
Exemplo 4	Copolímero 2	MSA/olefina C ₁₂ /estireno	1/0,9/0,1	Acrilato/H ₂ O	0	+	+
Exemplo 5	Copolímero 3	MSA/olefina C ₁₂ /olefina C ₂₀₋₂₄	1/0,6/0,4	Poliuretano/H ₂ O	0	Não testado	++
Exemplo 6	Copolímero 4	MSA/olefina C ₁₂ /PIB550	1/0,8/0,2	Acrilato/H ₂ O	0	+	+
Exemplo 7	Copolímero 5	MSA/olefina C ₁₂ /PIB1000	1/0,8/0,2	Acrilato/H ₂ O	0	+	+
Exemplo 8	Copolímero 5	MSA/olefina C ₁₂ /PIB1000	1/0,8/0,2	Poliuretano/H ₂ O	+	Não testado	+
Exemplo 9	Copolímero 6	MSA/olefina undecenoico C ₁₂ /ácido	1/0,9/0,1	Acrilato/H ₂ O	+	+	+
Exemplo 10	Copolímero 6	MSA/olefina undecenoico C ₁₂ /ácido	1/0,9/0,1	Poliuretano/H ₂ O	++	+	++
Exemplo 11	Copolímero 6a	MSA/olefina undecenoico C ₁₂ /ácido	1/0,9/0,1	Epóxi/butil glicol	++	0	++
Exemplo 12	Copolímero 7a	MSA/olefina C ₈	1/1	Epóxi/butil glicol	+	0	-

Tabela 4: Testes de corrosão com copolímeros com unidades de ácido dicarboxílico derivatizados

Exemplo No.	Copolímero empregado	monômero	Razão molar	Unidade de ácido dicarboxílico funcionalizado com	Sistema de revestimento	Painel de aço, galvanizado		Painel de alumínio
						Teste de mudança climática	Teste de jato de sal com ácido etanóico	
Exemplo 13	Copolímero 8	MSA/olefina C ₁₂ /olefina C ₂₀₋₂₄	1/0,6/0,4		Acrilato//dioxano			
Exemplo 14	Copolímero 8	MSA/olefina C ₁₂ /olefina C ₂₀₋₂₄	1/0,6/0,4		PU/dioxano/água	Não testado		
Exemplo 15	Copolímero 9	MSA/olefina C ₁₂ /olefina C ₂₀₋₂₄	1		Epóxi/MEK			
Exemplo 16	Copolímero 10	MSA/olefina C ₁₂ /olefina C ₂₀₋₂₄	1		Epóxi/MEK			
Exemplo 17	Copolímero 11	MSA/olefina C ₁₂ /PIB1000	1		Epóxi/MEK			
Exemplo 18	Copolímero 12	MSA/olefina C ₁₂ /PIB1000	1		Epóxi/MEK			
Exemplo 19	Copolímero 13	MSA/olefina C ₁₂ /PIB1000	1		Acrilato/dioxano/água	Não testado		
Exemplo 20	Copolímero 13	MSA/olefina C ₁₂ /PIB1000	1		PU/dioxano/água			
Exemplo 21	Copolímero 14	MSA/olefina C ₁₂ /PIB1000	1		Epóxi/dioxano/água			
Exemplo 22	Copolímero 15	MSA/olefina C ₁₂ /PIB1000	1		Epóxi/MEK			

Os exemplos mostram que o uso inventivo de copolímeros MSA-olefina torna possível alcançar melhoria nas propriedades de controle de corrosão dos materiais de revestimento de bobina. A melhoria aparece em pelo menos um dos dois substratos, alumínio ou aço, mas como regra geral é observada em ambos os substratos.

Resultados especialmente bons são alcançados usando olefinas de cadeia relativamente longa e também usando olefinas que adicionalmente contêm grupos funcionais.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para aplicar uma camada de pré-tratamento integrada com uma espessura de 1 a 25 μm a uma superfície metálica, em que compreende pelo menos as etapas de:

5 (1) aplicar uma preparação reticulável na superfície metálica, em que a preparação compreende pelo menos

(A) 20% a 70% em peso de pelo menos um sistema de aglutinante reticulável térmica e/ou fotoquimicamente (A),

10 (B) 20% a 70% em peso de pelo menos uma carga inorgânica finamente dividida com um tamanho de partícula médio menor que 10 μm ,

(C) 0,25% a 40% em peso de pelo menos um preventivo de corrosão, e

(D) opcionalmente um solvente,

15 com a condição de que as porcentagens em peso sejam com base na soma de todos os componentes exceto o solvente e também:

(2) reticular térmica e/ou fotoquimicamente a camada aplicada,

20 caracterizado pelo fato de que o preventivo de corrosão é pelo menos um copolímero (C) sintetizado a partir das seguintes unidades estruturais monoméricas:

(c1) 70 a 30% em mol de pelo menos um hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado (c1a) e/ou de pelo menos um monômero (c1b) selecionado do grupo que consiste em hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados (c1b'), modificados com grupos funcionais X¹ e éteres vinílicos (c1b''),

(c2) 30 a 70% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado com 4 a 8 átomos de C e/ou seu anidrido (c2a) e/ou derivados (c2b) destes,

os derivados (c2b) sendo ésteres do ácido dicarboxílico com

álcoois da fórmula geral $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I) e/ou amidas ou imidas com amônia e/ou aminas da fórmula geral $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II) e as abreviações com a seguinte definição:

5 R^1 : grupo hidrocarboneto de valência $(n+1)$ com 1 a 40 átomos de C, em que átomos de C não adjacentes também podem ser substituídos por O e/ou N;

R^2 : H, grupo hidrocarboneto C_1 a C_{10} ou $-(\text{R}^1\text{-X}_n^2)$

n : 1, 2 ou 3; e

X^2 : um grupo funcional; e também

10 (c3) 0 a 10% em mol de outros monômeros etilenicamente insaturados, diferentes de (c1) e (c2) mas copolimerizáveis com (c1) e (c2), as quantidades sendo com base em cada caso na quantidade total de todas as unidades de monômero no copolímero.

15 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é a superfície de aço, zinco ou ligas de zinco, alumínio ou ligas de alumínio.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é a superfície de aço galvanizado eletroliticamente ou galvanizado por imersão a quente.

20 4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é a superfície de um metal em tira e a camada de pré-tratamento integrada é aplicada por meio de um processo contínuo.

25 5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o revestimento é realizado por meio de um processo de laminação, pulverização ou imersão.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica antes do revestimento com a preparação é limpa em uma etapa de limpeza adicional (0).

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a reticulação é realizada termicamente e sistemas de aglutinante selecionados dos grupos de poliésteres, resinas de epóxi, poliuretanos ou poliacrilatos e também pelo menos um reticulador adicional é empregado.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o reticulador é um isocianato bloqueado ou uma resina de melamina reativa.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que a reticulação é realizada a uma temperatura de 100°C a 250°C.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a espessura da camada de pré-tratamento integrada é 3 a 15 μm .

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o monômero (c2a) é ácido maleico e/ou anidrido maleico.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o copolímero (C) compreende pelo menos um monômero do tipo (c1a).

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que os monômeros (c1a) são hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados com 6 a 30 átomos de C.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o copolímero adicionalmente compreende 1 a 60% em mol, com base na quantidade de todos os monômeros (c1), de pelo menos um poliisobuteno reativo.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o copolímero adicionalmente compreende 1 a 60% em mol,

com base na quantidade de todos os monômeros (c1), de pelo menos um hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado (c1b') modificado com grupos funcionais X¹.

5 16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o monômero (c1b') é ácido 10-undecenocarboxílico.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 16, caracterizado pelo fato de que os hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados têm 9 a 27 átomos de C.

10 18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que o grupo funcional X² é um selecionado do grupo que consiste em -Si(OR³)₃ (com R³ = alquila C₁ a C₆), -OR⁴, -SR⁴, -NR⁴₂, COOR⁴, -(C=O)R⁴, -, COCH₂COOR⁴, -CSNR⁴₂, -CN, -PO₂R⁴₂, -PO₃R⁴₂, -OPO₃R⁴H, (com R⁴ = H, alquila C₁ a C₆ ou arila) ou -SO₃H.

15 19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que o grupo funcional X² é um selecionado do grupo que consiste em -OH, -SH, -COOH, -CSNH₂, -CN, -PO₃H₂, -SO₃H ou sais destes.

20 20. Corpo moldado, caracterizado pelo fato de que tem uma superfície metálica revestida com uma camada de pré-tratamento integrada com uma espessura de 1 a 25 µm, obtível por um processo, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 19.

25 21. Corpo moldado, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é aço, zinco ou ligas de zinco, alumínio ou ligas de alumínio.

22. Corpo moldado, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a camada de pré-tratamento integrada foi adicionalmente sobre-revestida com uma ou mais camadas de laca.

23. Corpo moldado, de acordo com a reivindicação 22,

caracterizado pelo fato de que é uma carroceria de automóvel ou componente de carroceria.

24. Corpo moldado, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que é um elemento estrutural para revestimento.

5 25. Preparação para aplicar uma camada de pré-tratamento integrada a uma superfície metálica que compreende pelo menos os seguintes componentes:

(A) 20% a 70% em peso de pelo menos um sistema de aglutinante reticulável térmica e/ou fotoquimicamente (A),

10 (B) 20% a 70% em peso de pelo menos uma carga inorgânica finamente dividida com um tamanho de partícula médio menor que 10 μm ,

(C) 0,25% a 40% em peso de pelo menos um preventivo de corrosão, e

(D) opcionalmente um solvente,

15 com a condição de que as porcentagens em peso sejam com base na soma de todos os componentes exceto o solvente e caracterizada pelo fato de que o preventivo de corrosão seja pelo menos um copolímero (C) sintetizado a partir das seguintes unidades estruturais monoméricas:

20 (c1) 70 a 30% em mol de pelo menos um hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado (c1a) e/ou de pelo menos um monômero (c1b) selecionado do grupo que consiste em hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados (c1b'), modificados com grupos funcionais X^1 e éteres vinílicos (c1b''),

25 (c2) 30 a 70% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado com 4 a 8 átomos de C e/ou seu anidrido (c2a) e/ou derivados (c2b) destes, os derivados (c2b) sendo ésteres do ácido dicarboxílico com álcoois da fórmula geral $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I) e/ou amidas ou imidas com amônia e/ou aminas da fórmula geral $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II) e as abreviações com a seguinte definição:

R^1 : grupo hidrocarboneto de valência $(n+1)$ com 1 a 40 átomos de C, em que átomos de C não adjacentes também podem ser substituídos por O e/ou N;

R^2 : H, grupo hidrocarboneto C_1 a C_{10} ou $-(R^1-X^2)_n$

5 n: 1, 2 ou 3; e

X^2 : um grupo funcional; e também

(c3) 0 a 10% em mol de outros monômeros etilenicamente insaturados, diferentes de (c1) e (c2) mas copolimerizáveis com (c1) e (c2),

as quantidades sendo com base em cada caso na quantidade

10 total de todas as unidades de monômero no copolímero.

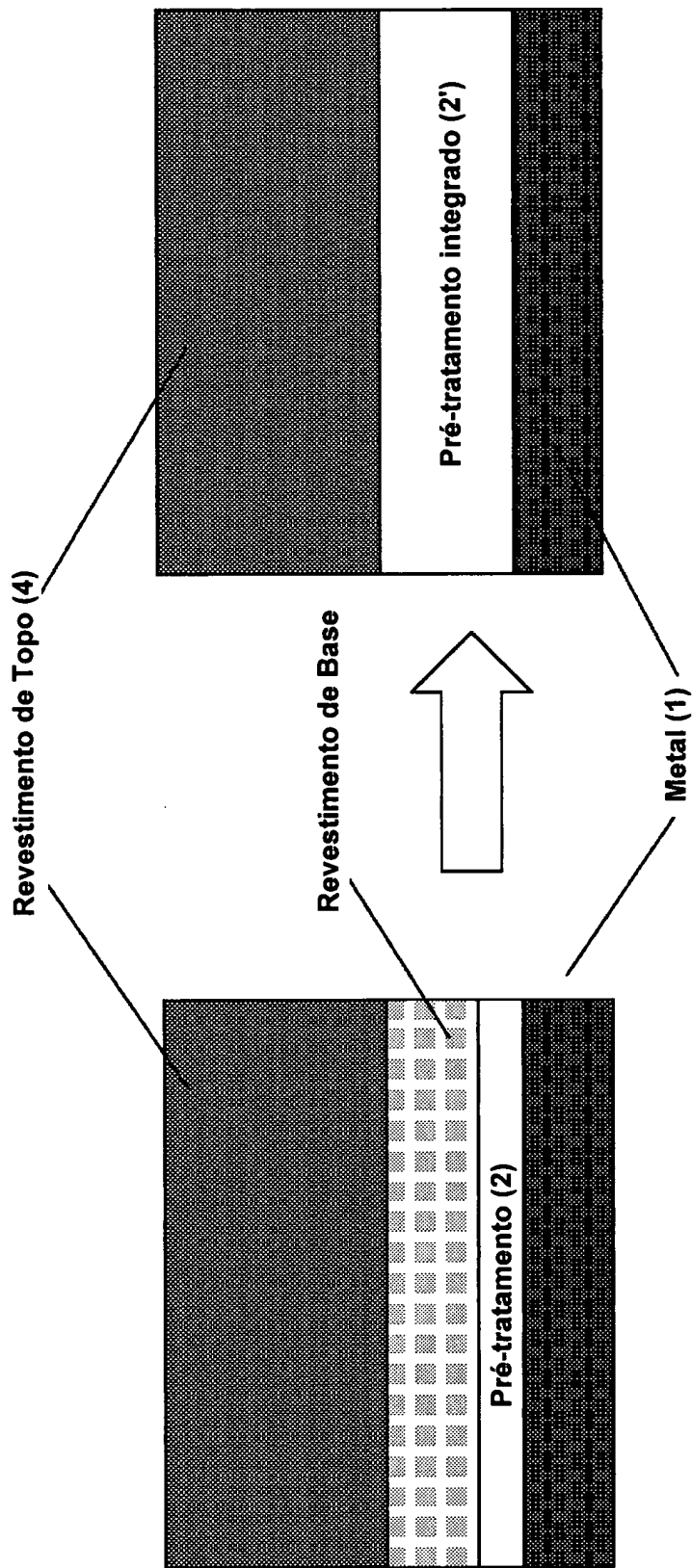


Fig. 1 Técnica Anterior

Fig. 2 Pré-tratamiento integrado inventivo

RESUMO

“PROCESSO PARA APLICAR UMA CAMADA DE PRÉ-TRATAMENTO INTEGRADA, CORPO MOLDADO, E, PREPARAÇÃO PARA APLICAR UMA CAMADA DE PRÉ-TRATAMENTO INTEGRADA A UMA SUPERFÍCIE METÁLICA”

A presente invenção diz respeito a um processo para aplicar camadas de pré-tratamento integradas com uma espessura de 1 a 25 μm em superfícies metálicas, particularmente as superfícies de metais em tira, tratando com uma composição compreendendo pelo menos um aglutinante, reticulador, uma carga inorgânica finamente dividida, e a um copolímero de olefina - ácido dicarboxílico. Ela também diz respeito a artigos metálicos conformados providos com uma camada de pré-tratamento integrada deste tipo, e a uma formulação para implementar o processo.

A requerente apresenta novas vias das reivindicações para conformar o pedido com o Relatório Preliminar Internacional sobre Patenteabilidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para aplicar uma camada de pré-tratamento integrada com uma espessura de 1 a 25 μm à superfície de aço, zinco ou ligas de zinco, alumínio ou ligas de alumínio, em que compreende pelo menos as etapas de:

(1) aplicar uma preparação reticulável na superfície metálica, sem qualquer pré-tratamento de inibição de corrosão sendo executado anteriormente, em que a preparação compreende pelo menos

(A) 20% a 70% em peso de pelo menos um sistema de aglutinante reticulável térmica e/ou fotoquimicamente (A),

(B) 20% a 70% em peso de pelo menos uma carga inorgânica finamente dividida com um tamanho de partícula médio menor que 10 μm ,

(C) 0,25% a 40% em peso de pelo menos um preventivo de corrosão, e

(D) opcionalmente um solvente,

com a condição de que as porcentagens em peso sejam com base na soma de todos os componentes exceto o solvente e também:

(2) reticular termicamente em temperaturas acima da temperatura ambiente e/ou reticular fotoquimicamente a camada aplicada,

caracterizado pelo fato de que o preventivo de corrosão é pelo menos um copolímero (C) sintetizado a partir das seguintes unidades estruturais monoméricas:

(c1) 70 a 30% em mol de pelo menos um hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado (c1a) e/ou de pelo menos um monômero

(c1b) selecionado do grupo que consiste em hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados (c1b'), modificados com grupos funcionais X^1 e éteres vinílicos (c1b''),

(c2) 30 a 70% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado com 4 a 8 átomos de C e/ou seu anidrido

(c2a) e/ou derivados (c2b) destes,

os derivados (c2b) sendo ésteres do ácido dicarboxílico com álcoois da fórmula geral $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I) e/ou amidas ou imidas com amônia e/ou aminas da fórmula geral $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II) e as abreviações com a seguinte definição:

R^1 : grupo hidrocarboneto de valência (n+1) com 1 a 40 átomos de C, em que átomos de C não adjacentes também podem ser substituídos por O e/ou N;

R^2 : H, grupo hidrocarboneto C_1 a C_{10} ou $-(\text{R}^1\text{-X}_n^2)$

n: 1, 2 ou 3; e

X^2 : um grupo funcional; e também

(c3) 0 a 10% em mol de outros monômeros etilenicamente insaturados, diferentes de (c1) e (c2) mas copolimerizáveis com (c1) e (c2), as quantidades sendo com base em cada caso na quantidade total de todas as unidades de monômero no copolímero.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é a superfície de aço galvanizado eletroliticamente ou galvanizado por imersão a quente.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é a superfície de um metal em tira e a camada de pré-tratamento integrada é aplicada por meio de um processo contínuo.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o revestimento é realizado por meio de um processo de laminação, pulverização ou imersão.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica antes do revestimento com a preparação é limpa em uma etapa de limpeza adicional (0).

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 5, caracterizado pelo fato de que a reticulação é realizada termicamente e sistemas de aglutinante selecionados dos grupos de poliésteres, resinas de epóxi, poliuretanos ou poliacrilatos e também pelo menos um reticulador adicional é empregado.

5 7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o reticulador é um isocianato bloqueado ou uma resina de melamina reativa.

 8. Processo, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que a reticulação é realizada a uma temperatura de
10 100°C a 250°C.

 9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a espessura da camada de pré-tratamento integrada é 3 a 15 µm.

 10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações
15 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o monômero (c2a) é ácido maleico e/ou anidrido maleico.

 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o copolímero (C) compreende pelo menos um monômero do tipo (c1a).

20 12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que os monômeros (c1a) são hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados com 6 a 30 átomos de C.

 13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o copolímero adicionalmente compreende 1 a 60% em mol,
25 com base na quantidade de todos os monômeros (c1), de pelo menos um poliisobuteno reativo.

 14. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o copolímero adicionalmente compreende 1 a 60% em mol, com base na quantidade de todos os monômeros (c1), de pelo menos um

hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado (c1b') modificado com grupos funcionais X¹.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o monômero (c1b') é ácido 10-undecenocarboxílico.

5 16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 15, caracterizado pelo fato de que os hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados têm 9 a 27 átomos de C.

10 17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que o grupo funcional X² é um selecionado do grupo que consiste em -Si(OR³)₃ (com R³ = alquila C₁ a C₆), -OR⁴, -SR⁴, -NR⁴₂, COOR⁴, -(C=O)R⁴, -, COCH₂COOR⁴, -CSNR⁴₂, -CN, -PO₂R⁴₂, -PO₃R⁴₂, -OPO₃R⁴H, (com R⁴ = H, alquila C₁ a C₆ ou arila) ou -SO₃H.

15 18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que o grupo funcional X² é um selecionado do grupo que consiste em -OH, -SH, -COOH, -CSNH₂, -CN, -PO₃H₂, -SO₃H ou sais destes.

20 19. Corpo moldado, caracterizado pelo fato de que tem uma superfície metálica revestida com uma camada de pré-tratamento integrada com uma espessura de 1 a 25 µm, obtível por um processo, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 18.

20. Corpo moldado, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a superfície metálica é aço, zinco ou ligas de zinco, alumínio ou ligas de alumínio.

25 21. Corpo moldado, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a camada de pré-tratamento integrada foi adicionalmente sobre-revestida com uma ou mais camadas de laca.

22. Corpo moldado, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que é uma carroceria de automóvel ou componente

de carroceria.

23. Corpo moldado, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que é um elemento estrutural para revestimento.

24. Preparação para aplicar uma camada de pré-tratamento
5 integrada a uma superfície metálica que compreende pelo menos os seguintes componentes:

(A) 20% a 70% em peso de pelo menos um sistema de aglutinante reticulável térmica e/ou fotoquimicamente (A),

10 (B) 20% a 70% em peso de pelo menos uma carga inorgânica finamente dividida com um tamanho de partícula médio menor que 10 μm ,

(C) 0,25% a 40% em peso de pelo menos um preventivo de corrosão, e

(D) opcionalmente um solvente,

15 com a condição de que as porcentagens em peso sejam com base na soma de todos os componentes exceto o solvente e caracterizada pelo fato de que o preventivo de corrosão seja pelo menos um copolímero (C) sintetizado a partir das seguintes unidades estruturais monoméricas:

20 (c1) 70 a 30% em mol de pelo menos um hidrocarboneto monoetilenicamente insaturado (c1a) e/ou de pelo menos um monômero (c1b) selecionado do grupo que consiste em hidrocarbonetos monoetilenicamente insaturados (c1b'), modificados com grupos funcionais X^1 e éteres vinílicos (c1b''),

25 (c2) 30 a 70% em mol de pelo menos um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado com 4 a 8 átomos de C e/ou seu anidrido (c2a) e/ou derivados (c2b) destes, os derivados (c2b) sendo ésteres do ácido dicarboxílico com álcoois da fórmula geral $\text{HO-R}^1\text{-X}_n^2$ (I) e/ou amidas ou imidas com amônia e/ou aminas da fórmula geral $\text{HR}^2\text{N-R}^1\text{-X}_n^2$ (II) e as abreviações com a seguinte definição:

R^1 : grupo hidrocarboneto de valência (n+1) com 1 a 40 átomos

de C, em que átomos de C não adjacentes também podem ser substituídos por O e/ou N;

R^2 : H, grupo hidrocarboneto C_1 a C_{10} ou $-(R^1-X^2)_n$

n: 1, 2 ou 3; e

5

X^2 : um grupo funcional; e também

(c3) 0 a 10% em mol de outros monômeros etilenicamente insaturados, diferentes de (c1) e (c2) mas copolimerizáveis com (c1) e (c2), as quantidades sendo com base em cada caso na quantidade total de todas as unidades de monômero no copolímero.