

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2012.04.17	(73) Titular(es): CHEMETALL GMBH TRAKEHNER STR. 3 D-60487 FRANKFURT AM MAIN DE
(30) Prioridade(s):	EADS DEUTSCHLAND GMBH DE
(43) Data de publicação do pedido: 2013.10.17	MANKIEWICZ GEBR. & CO. GMBH & CO. KG DE
(45) Data e BPI da concessão: /	UNIVERSIDADE DE AVEIRO PT
	(72) Inventor(es): PROF. DR. MARIO G.S. FERREIRA PT DR. MIKHAIL ZHELUDKOVICH PT DR. JOÃO TEDIM PT DRA. VALÉRIE GANDUBERT DE DR. THOMAS SCHMIDT-HANSBERG DE
	(74) Mandatário: JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO DE REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS COM REVESTIMENTOS CONTENDO PARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR.**

(57) Resumo:

O INVENTO REFERE-SE A UM PROCESSO DE REVESTIMENTO DE UMA SUPERFÍCIE METÁLICA COM UMA COMPOSIÇÃO PARA REVESTIMENTO COM UMA COMPOSIÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTO ANTES DO REVESTIMENTO ORGÂNICO, COM UMA COMPOSIÇÃO DE PASSIVAÇÃO SEM A INTENÇÃO DE UM REVESTIMENTO ORGÂNICO SUBSEQUENTE, COM UMA COMPOSIÇÃO DE PRIMÁRIO DE PRÉ-TRATAMENTO OU COM UMA COMPOSIÇÃO DE PRIMÁRIO, COM UMA COMPOSIÇÃO DE TINTA OU COM UMA COMPOSIÇÃO DE GALVANIZAÇÃO, EM QUE CADA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO OU O SEU REVESTIMENTO GERADO CONTÉM PARTÍCULAS À BASE DE PELO MENOS UMA FASE DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL) MOSTRANDO A FÓRMULA GERAL [1], EM ANEXO.

Tabela 5: Síntese das composições de revestimento e das propriedades de revestimentos baseados em composições de pré-tratamento diferentes, dependendo da quantidade e do tipo de partículas de HDL coprecipitadas e com permuta aniônica e de um inibidor de corrosão B adicionado opcionalmente

Adição/Propriedade/ Exemplo	Amostra	E11	E12	E13	E14	E15	E16	E17	E18	CE19	E20
Composição de base aquosa de pré-tratamento		B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B2	B2
Concentração de composição de base aquosa		1 ‰p	1 ‰p	1 ‰p	1 ‰p	1 ‰p	1 ‰p	1 ‰p	1 ‰p	1.5 ‰p	1.5 ‰p
Mg(2)Al(1)-VOx	A66	1 ‰p	-	1 ‰p	0.5 ‰p	1 ‰p	0.25 ‰p	0.5 ‰p	0.5 ‰p	0	1 ‰p
Mg(2)Al(1)-MBT	A67	-	1 ‰p	1 ‰p	0.5 ‰p	0.25 ‰p	1 ‰p	0	0	0	0
Teor total de HDL		1 ‰p	1 ‰p	2 ‰p	1 ‰p	1.25 ‰p	1.25 ‰p	0	0	0	0
Inibidor de corrosão adicional B = MBT		-	-	-	-	-	-	-	0.01 ‰p	-	-
Peso do revestimento para Si cerca de... mg/m ²		7	3	3-7	7-12	5	10-19	12	8	19	16
Sistema de pintura	5 + 20 µm	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
Superfície metálica		Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente
Ensaio de nevoeiro salino neutro:											
240 h		1.0	1.2	1.5	1.0	1.3	1.7	< 1	1.2	< 1	< 1
504 h		1.5	1.7	2.6	1.4	1.7	2.7	1.8	1.7	< 1	1.0

696 h	1.7	1.9	3.4	1.5	1.9	2.9	2.0	2.3	1.0	1.1
1008 h	2.9	2.9	4.8	2.3	2.8	3.0	2.9	3.5	1.3	1.6
Teste de dobragem em T:										
T0	6	21	36	60	< 5	±11	6	9	14	7.5
T1	< 5	7.5	15	10	0	< 5	6	7	11	6

Tabela 6: Síntese das composições de revestimento e das propriedades de revestimentos baseados em composição de pré-tratamento B1, dependendo do tipo de partículas de HDL recém coprecipitadas e, opcionalmente, com permuta aniônica e da adição de um estabilizador para E21 a E23

Adição/Propriedade/ Exemplo	Amostra	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28	E29	E30
Composição de base aquosa de pré-tratamento			B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
Concentração de composição de base aquosa			1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p
Zn(2)Al(1)-VO _x VC	A11	A11	A11	A11	-	-	-	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-H _x PO ₄	A12	-	-	-	A12	-	-	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-salicilato	A13	-	-	-	-	A13	-	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-MBT	A15	-	-	-	-	-	A15	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-VO _x	A16	-	-	-	-	-	-	A16	-	-	-
Zn(2)Cr(1)-MoO ₄	A17	-	-	-	-	-	-	-	A17	-	-
Mg/Al/Ti ^{IV} -CO ₃	A30	-	-	-	-	-	-	-	-	A30	-
Zn/Zr ^{IV} -CO ₃	A33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A33
Teor total de HDL		1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p
Adição de estabilizador de ... %peso		0 PVP	0.02 PVP	0.5 PVP	-	-	-	-	-	-	-
Sedimentação	após 8 h	signific.	alguma	quase n.o	-	-	-	-	-	-	-
Peso do revestimento para Si cerca	mg/m ²	3	4	4	7-12	5	10-19	12	8	19	16

23

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de revestimento de uma superfície metálica com uma composição para revestimento com uma composição de pré-tratamento antes do revestimento orgânico, com uma composição de passivação sem a intenção de um revestimento orgânico subsequente, com uma composição de primário de pré-tratamento, com uma composição de primário, com uma composição de tinta ou com uma composição de galvanização, caracterizado por cada composição de revestimento ou o seu revestimento gerado conter partículas à base de pelo menos uma fase de hidróxido duplo lamelar (HDL) mostrando a fórmula geral [1],



em que M^{2+} , M^{3+} e M^{4+} são cátions divalentes, trivalentes respectivamente tetravalentes seleccionados do grupo consistindo em Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{3+} , V^{3+} , Si^{4+} , Sr^{4+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} , em que não há necessidade da presença de cátions M^{2+} ou não há necessidade da presença de cátions M^{3+} ,

em que x é a relação entre o cátion trivalente e a soma dos cátions metálicos divalentes e trivalentes $(M^{2+} + M^{3+}) / (M^{2+} + M^{3+} + M^{4+})$ que está no intervalo entre 0,1 e 0,3,

em que A^{n-} indica a carga global negativa de espécies intercaladas A, n estando no intervalo entre 0,1 e 100,

em que estes aniões A e/ou moléculas A incluem conjuntos com moléculas A são seleccionados de entre o grupo consistindo em aniões de hidróxido, fluorretes, carbonatos, nitratos, sulfatos, cromato, cromite, molibdatos,

fosfomolibdatos, fosfatos, fosfonatos, tungstatos, vanadatos, azóis, carboxilatos tais como benzoatos, fumarato, lactato, octanoato, oxalato, ftalato, salicilatos e succinatos, dodecilbenzenos, compostos fenólicos, tensioactivos aniônicos e biomoléculas tais como proteínas e quináldicos e e/ou em que cada composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém as suas partículas pelo menos parcialmente calcinadas e/ou as suas partículas parcial ou totalmente calcinadas e, então, partículas de HDL reidratadas que se baseiam principalmente numa mistura de substâncias seleccionadas de entre o grupo consistindo em óxidos, óxidos duplos, óxidos múltiplos, hidróxidos, pelo menos uma fase HDL, aniões A e moléculas A.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os aniões contidos nas partículas de HDL serem seleccionados de entre o grupo consistindo em hidróxido, carbonatos, nitratos, sulfatos, fosfatos, molibdatos, fosfatos, fosfomolibdatos, vanadatos, aniões e azóis de ácidos carboxílicos.
3. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por os aniões e/ou moléculas A contidos nas partículas de HDL após ocorrência de uma permuta aniônica, e/ou após ocorrência de uma reidratação de partículas de HDL, pelo menos parcialmente calcinadas ou nas superfícies das partículas de HDL serem seleccionados de entre o grupo consistindo em fluoretos complexos, cromato, cromite, molibdatos, fosfomolibdatos, fosfatos, fosfonatos, tungstatos, vanadatos, azóis como benzotiazole,

285

2-tiazolína e benzotriazolís e benzimidazolís, carboxilatos como benzoatos, fumarato, lactato, octanoato, oxalato, ftalato, salicilatos e succinatos, bem como dodecilbenzenos e compostos fenólicos.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por as espécies A serem libertados das partículas de HDL na composição de revestimento ou no meio circundante das partículas de HDL no seu revestimento gerado.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a água e/ou anões corrosivos como o clorato e/ou sulfato serem incorporadas nas partículas de HDL durante uma absorção, a partir do meio circundante, das partículas de HDL.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado conter pelo menos uma fase de HDL em partículas e pelo menos um componente seleccionados de entre o grupo consistindo em silano/silanol/siloxano, vidro de água, composto de titânio, composto de zircónio e polímero/copolímero orgânico.
7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por o vidro de água ser um vidro de água à base de sódio, potássio e/ou lítio.
8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes, caracterizado por o silano/silanol/siloxano se basear em pelo menos um composto de Si contendo pelo menos um grupo amino, pelo menos um grupo imino e/ou pelo menos um grupo acido por molécula.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por o composto de titânio e/ou o composto de zircónio serem seleccionados de entre o grupo consistindo em acetilacetonatos, carbonatos, citratos, fluoretos complexos e lactatos.
10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição de passivação, a composição de pré-tratamento, a composição de primário de pré-tratamento, a composição de primário, a composição de tinta, a composição de galvanização ou o seu revestimento gerado conterem, além disso, e pelo menos uma fase de HFL em partículas, tal como descrito na reivindicação 1, pelo menos um silano/silanol/siloxano, vidro de água, um composto de titânio, um composto de zircónio e/ou pelo menos um polímero/copolímero orgânico.
11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado conterem adicionalmente pelo menos um polímero/copolímero orgânico e opcionalmente pelo menos um aditivo.
12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado conterem

758

adicionalmente pelo menos um inibidor de corrosão B.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por as partículas de HDL serem pelo menos parcialmente calcinadas para resultar partículas pelo menos parcialmente desidroxiladas.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por as partículas HDL calcinadas serem re-hidratados, em que a estrutura cristalina da fase de HDL original é parcialmente reconstruída para fase HDL e em que estas partículas de HDL são carregados com ânions e/ou moléculas A inibidoras de corrosão.

15. Utilização das partículas de HDL contendo composição de revestimento e o seu revestimento gerado caracterizada por se destinar ao revestimento de superfícies de aço, aço galvanizado a quente, aço electrolítico e/ou liga de alumínio.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado conterem partículas de HDL que foram sujeitas a uma permuta aniônica durante a preparação de partículas de HDL, durante a reidratação de partículas de HDL pelo menos parcialmente calcinadas, durante a libertação e absorção de ânions ou durante a absorção de água de partículas de HDL.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações

25

- precedentes, caracterizado por a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado conterem partículas de HDL que revelem um teor de um estabilizador na sua superfície para a estabilidade coloidal do HDL para evitar a aglomeração.
18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição de revestimento conter ainda ou o revestimento do mesmo gerado partículas HDL calcinada.
19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição de revestimento conter ainda um agente modificador de superfície para dispersar, para impedir a sedimentação, para estabilização e/ou para estabilização de longo prazo da composição de revestimento e/ou dos seus componentes e/ou conter ainda um agente para modificar a viscosidade estrutural e/ou tixotropia da composição de revestimento.
20. Utilização do processo tal como definido nas reivindicações 1 a 19 caracterizada por se destinar ao pré-tratamento ou ao tratamento de superfícies metálicas de peças, de bobinas ou de folhas feitas em pelo menos um material metálico.
21. Utilização de partículas de HDL para a inibição de corrosão de superfícies metálicas caracterizada por ser aplicada com: 1.) partículas de HDL como nanocontêntores se eles contiverem pelo menos uma espécie libertável. A inibidora de corrosão espécies nas camadas intercaladas,

75

2.) partículas de HDL como nanocontentores para aniões e/ou moléculas libertáveis de inibidoras de corrosão adsorvidas nas superfícies das partículas de HDL, 3.) partículas não-calcinadas de HDL como nanocarmilhas que conseguem reter principalmente aniões e/ou numa pequena extensão moléculas de água da envolvente das partículas de HDL e/ou 4.) partículas de HDL calcinadas ou calcinadas e re-hidratadas como nanocarmilhas que conseguem reter principalmente aniões e/ou uma grande extensão da água da envolvente das partículas de HDL.

22. Utilização de um sistema de revestimento para a inibição da corrosão de superfícies metálicas caracterizada por se basear em pelo menos dois revestimentos diferentes seleccionados de entre o grupo consistindo num revestimento de pré-tratamento, um revestimento primário, um revestimento de tinta e numa galvanização, em que cada um destes revestimentos contém partículas de HDL e/ou partículas de HDL totalmente calcinadas.

Lisboa, 9 de Janeiro de 2013

de...											
Sistema de pintura	5 + 20 µm	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
Superfície metálica		Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente
Ensaio de nevoeiro salino neutro: 240 h		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Teste de dobragem em T:											
T0		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T1		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 7: Síntese das composições de revestimento e das propriedades de revestimentos baseados em diferentes composições de pré-tratamento, dependendo do tipo de partículas de HDL para E31 para E40 e para CE37 e CE39

Adição/Propriedade/ Exemplo	Amostr	E31	E32	E33	E34	E35	E36	CE37	E38	CE39	E40
Composição de base aquosa de pré-tratamento			B1	B1	B1	B1	B1	B3	B3	B4	B4
Concentração de composição de base aquosa			1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p
Fe(2)Al(1)-CO ₃	A37	A37	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg(2)Al(1)-monoaminofosfonato	A40	-	A40	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg(2)Al(1)-fosfomolibdato	A41	-	-	A41	-	-	-	-	-	-	-
Mg(2)Al(1)-oxalato	A42	-	-	-	A42	-	-	-	-	-	-
Mg(2)Al(1)-benzotriazol	A44	-	-	-	-	A44	-	-	-	-	-
Calc.+reidr. Mg(3)Al(1)+MoO ₄	A52	-	-	-	-	-	A52	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-VO _x VC	A11	-	-	-	-	-	-	-	A11	-	A11
Teor total de HDL		1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	0 %p	1 %p	0 %p	1 %p
Peso do revestimento para Si cerca de...	mg/m ²	7	3	3-7	7-12	5	10-19	6	6	6	6
Peso total do revestimento cerca de...	mg/m ²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sistema de pintura em µm	5 + 20	P1	P1	P1	P1	P1	P1	-	-	-	-
Superfície metálica		Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente

Ensaio de nevoeiro salino neutro:										
20 % ferrugem vermelha após cerca de ... dias	-	-	-	-	-	-	4	3	4	3
Teste corte cruzado DIN EN ISO 2409 1 mm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 8: Síntese das composições de revestimento e das propriedades de revestimentos baseados em composições de pré-tratamento B1 e B5 e composições de passivação B6 e B7, dependendo do tipo de partículas de HDL

Adição/Propriedade/ Exemplo	Amostr	CE41	E42	E43	E44	E45	E46	CE47	E48	CE49	E50
Composição de base aquosa de pré-tratamento			B5	B1	B1	B1	B1	B6	B6	B7	B7
Concentração de composição de base aquosa			1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p
Hidrotalcite calcinada Mg(3)Al(1)	A51	-	-	A51 0.5%	A51 1 %p	-	-	-	-	-	-
Coprecipitado Zn(2)Al(1)- VOx	A10	-	-	A10 0.5%	A10 1 %p	-	A11 0.5%	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-VO _x VC	A11	-	-	-	-	A11 0.5%	-	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-MBT	A15	-	-	-	-	A15 0.5%	-	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-MBT	A68	-	-	-	-	-	A68 0.5%	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-VO _x VC	A11	-	A11	-	-	-	-	-	A11	-	A11
Teor Total de HDL		0 %p	1 %p	1 %p	2 %p	1 %p	1 %p	0 %p	1 %p	0 %p	1 %p
Peso do revestimento para Si cerca de...	mg/m ²	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
Peso total do revestimento cerca de...	mg/m ²	-	-	-	-	-	-	1300	1300	1300	1300
Sistema de pintura em µm	5 + 20	P1	P1	P1	P1	P1	P1	-	-	-	-
Superfície metálica		Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente
Ensaio de nevoeiro salino neutro:											

20 % ferrugem vermelha após cerca de ... dias	-	-	-	-	-	-	5	4	Cerca de 5	Cerca de 4
Teste corte cruzado DIN EN ISO 2409 1 mm	-	-	-	-	-	-	Gt2	Gt2	Gt2	Gt2

Tabela 9: Síntese das composições de revestimento e das propriedades de revestimentos baseados em composição não-aquosa de primário D1, dependendo da quantidade e do tipo de partículas de HDL calcinadas, respectivamente calcinadas e reidratadas ou coprecipitadas para E52 a E60 e para CE51 e CE56 - aqui calculados acima de 100% em peso - o conteúdo da composição de primário base só por si é 100% em peso

Adição/Propriedade/ Exemplo	Amost	CE51	E52	E53	E54	E55	CE56	E57	E58	E59	E60
Composição de primário base isento de água		D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1
Concentração de composição base		100 %p	100 %p	100 %p	100 %p	100 %p	100 %p	100 %p	100 %p	100 %p	100 %p
Hidrotalcite calcinada Mg(3)Al(1)	A51	-	A51	A51	A51	A51	-	-	-	-	-
Coprecipitado Zn(2)Al(1)-VOx	A10	-	-	-	-	-	-	A10	-	-	-
Calc.+reidr. Mg(3)Al(1) +MoO4	A52	-	-	-	-	-	-	-	A52	A52	-
Calc.+reidr. Mg(3)Al(1) +MBT	A57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A57
Teor de HDL		0 %p	1 %p	2 %p	4 %p	8 %p	0 %p	1 %p	3.25 %p	6.5 %p	3.7 %p
Espessura de filme seco de cerca de	µm	4	4	4	4	4	3.9	4.2	4.1	3.8	4.1
Superfície metálica		EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG
Ensaio de nevoeiro salino neutro:											
10 % ferrugem vermelha após cerca de ... dias		n.d.	n.d.	n.d.	90	>> 90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

20 % ferrugem vermelha após cerca de ... dias	27	44	63	> 90	>> 120	< 22	22	< 36	≤ 41	22
Resistência Alcalina: perda de peso em %	-	-	-	-	-	25	24	17	15	20
Resistência química: double hubs de metiletilcetona	-	-	-	-	-	32	28	38	> 50	28
Indentação Erichsen 6 mm	-	-	-	-	-	passou	falhou	falhou	passou	passou
Indentação Erichsen 8 mm	-	-	-	-	-	passou	falhou	falhou	passou	passou

Tabela 10: Síntese das composições de revestimento e das propriedades de revestimentos baseados em composições de primário de pré-tratamento C1 e C2 e numa composição aquosa de revestimento de electrodeposição catódica E1, dependendo da quantidade e do tipo de partículas de HDL para E62 a E70 e para CE67 para CE69 - aqui calculados acima de 100% em peso com 100% em peso da composição de base

Adição/Propriedade/ Exemplo	Amost	CE61	E62	E63	E64	E65	E66	CE67	E68	CE69	E70
Composição de Base		C1	C1	C1	C1	C1	C1	C2	C2	E1	E1
Concentração da Composição de Base		100 %p	100 %p	100 %p	100 %p	100 %p	100 %p	100 %p	100 %p	100 %p	100 %p
Hidrotalcite calcinada Mg(3)Al(1)	A51	-	A51	-	-	-	-	-	-	-	-
Calc.+reidr. Mg(3)Al(1) +MoO4	A52	-	-	A52	-	-	-	-	-	-	-
Calc.+reidr. Mg(3)Al(1) +MBT	A57	-	-	-	A57	-	-	-	-	-	-
Coprecipit. Zn(2)Al(1)- VO _x VC	A11	-	-	-	-	A11	-	-	A11	-	A11
Coprecipit. Mg(3)Al(1)- MBT	A15	-	-	-	-	-	A15	-	-	-	-
Teor de HDL		0 %p	3.85 %p	5 %p	5 %p	4 %p	4 %p	0 %p	4 %p	0 %p	4 %p
Espessura de filme seco de cerca de	µm	1	1	1	1	1	1	8	8	38	38
Superfície metálica		GA	GA	GA	GA	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente	Galva- nizada a quente

RESUMO

Processo de revestimento de superfícies metálicas com revestimentos contendo partículas de hidróxido duplo lamelar

O invento refere-se a um processo de revestimento de uma superfície metálica com uma composição para revestimento com uma composição de pré-tratamento antes do revestimento orgânico, com uma composição de passivação sem a intenção de um revestimento orgânico subsequente, com uma composição de primário de pré-tratamento ou com uma composição de primário, com uma composição de tinta ou com uma composição de galvanização, em que cada composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém partículas à base de pelo menos uma fase de hidróxido duplo lamelar (HDL) mostrando a fórmula geral [1], em anexo.

resultados estão dependentes do tipo de partículas de HDL e dos aniões inibidores.

Para as composições de tintas ou os seus revestimentos gerados, especialmente para acabamentos, verificou-se que o efeito benéfico de um acabamento único pode ser menor do que para revestimentos gerados a partir de composições de primário.

Para os sistemas de revestimentos, verificou-se que os efeitos positivos para pelo menos dois revestimentos que contêm partículas de HDL melhora claramente em comparação com a utilização de apenas um revestimento contendo partículas de HDL dos sistema de revestimentos correspondentes. Além disso, quanto maior a capacidade de carga total de inibidor dos sistemas de revestimentos é, mais se espera que proporcione um melhor desempenho de protecção a longo prazo.

Os trabalhos que conduziram a este invento beneficiaram de financiamento do Sétimo Programa Quadro da Comunidade Europeia ao abrigo do acordo n°. FP7-214261.

Lisboa, 10 de Julho de 2012

revestimentos resistentes à corrosão já bem conhecidos. Aqui, de notar que as composições de revestimento e os seus revestimentos gerados são já altamente resistentes à corrosão sem a adição de partículas de HDL. Assim, não poderia esperar-se nenhuma melhoria adicional, o que, no entanto, se estabeleceu. Nos casos em que uma outra composição orgânica foi aplicada mais tarde, mesmo a aderência da tinta tinha melhorado.

Para composições de pré-tratamento de um banho, verificou-se ser frequentemente vantajoso não adicionar mais do que cerca de 6 ou mais do que cerca de 3% em peso de partículas de HDL, o que pode depender, naturalmente, das propriedades específicas destas nanopartículas tais. Por vezes foi identificada uma adição óptima compreendida no intervalo de cerca de 0,5 a cerca de 2% em peso de partículas de HDL para sistemas aquosos. Para as composições de pré-tratamento, verificou-se ser frequentemente vantajoso adicionar partículas de HDL que são um pouco menores do que para primário, para primário de pré-tratamento ou para composições de galvanização.

Para as composições de primários de um banho, verificou-se ser frequentemente vantajoso não adicionar mais do que cerca de 12 ou mais do que cerca de 8% em peso de partículas de HDL, o que pode naturalmente depender das propriedades específicas destas nanopartículas. Por vezes foi identificada uma adição óptima compreendida no intervalo de cerca de 2 a cerca de 6% em peso de partículas de HDL para sistemas aquosos.

Para as composições de primário ou revestimentos, verificou-se ainda que há muitas vezes um desempenho óptimo na protecção contra a corrosão no intervalo de 3 a 6% em peso de partículas de HDL. Se fosse utilizado um teor superior a 10% em peso de partículas de HDL, isto não traria mais vantagens. Os

tratamento por baixo deste.

Embora algumas propriedades de revestimento nas Tabelas 11 a 13 tenham passado bem as exigências, os dados quantitativos para a aderência da tinta e a resistência à corrosão mostram claramente uma melhoria com a quantidade de partículas de HDL, respectivamente com o número de revestimentos de um sistema de revestimento contendo partículas de HDL.

Nas Tabelas 11 a 13, a liga de alumínio AA2024 é revestida com um revestimento de um epoxi aquoso ou composição de primário de poliuretano respectivamente com um sistema de revestimento. Os testes típicos de tinta como adesão e resistência à riscagem mostram para composições contendo HDL respectivamente revestimentos, excelentes resultados. A infiltração em testes de corrosão filiforme e em testes de nevoeiro salino é significativamente menor para um revestimento contendo HDL, respectivamente sistema de revestimento, em comparação com um revestimento standard sem cromato, respectivamente sistema de revestimento que não contém partículas de HDL.

A infiltração em testes de corrosão filiforme e em testes de nevoeiro salino é significativamente menor quando se testam revestimentos contendo HDL, respectivamente sistema de revestimento, em comparação com um revestimento standard sem cromato, respectivamente sistema de revestimento que não contém partículas de HDL. Os resultados obtidos com a composição primária de epóxi D2 apresenta resultados um pouco melhores do que com o primário de poliuretano D3.

Para todos os tipos de composições de revestimento, verificou-se que a adição de uma certa quantidade de partículas de HDL a estas composições de revestimento é significativamente útil para melhorar ainda mais a resistência à corrosão dos

Aquando da realização dos exemplos da Tabela 9, foi muito surpreendente verificar que as partículas de HDL calcinadas não reidratadas conduziam inesperadamente a resultados de resistência à corrosão muito elevados em superfícies de aço electrogalvanizadas (EG) nos exemplos E52 a E55, aqui numa composição não aquosa de primário.

Surpreendentemente, partículas de HDL calcinadas, não reidratadas e não especificamente carregadas com aniões foram adicionados no exemplo E62 da Tabela 10 a uma composição aquosa de primário de pré-tratamento, o que deu resultados inesperadamente excelentes. Portanto, espera-se que as partículas de HDL calcinadas tenham sido parcialmente, mas não completamente, reconstituídas por reidratação na mesma escala de tempo de preparação de revestimento na dispersão aquosa C1. Estas partículas de HDL parecem ser eficazes como cloreto e nanoarmadilhas de água. Como os aniões de cloreto são os aniões mais perigosos para a corrosão, estas partículas de HDL calcinadas parecem ser muito úteis.

Observou-se surpreendentemente, e foi confirmado em experiências, que estas partículas de HDL calcinadas e não reidratadas são eficazes como nanoarmadilhas de água e como nanoarmadilhas de cloreto.

Na Tabela 10, as chapas de aço revestidas Galvalume®, que foram revestidas com uma composição de revestimento comercial e excelente contendo ainda partículas de HDL, revelaram surpreendentemente uma elevada melhoria da resistência à corrosão no teste NSS, começando já num nível elevado de resistência à corrosão sem estas partículas de HDL. Aqui, de notar que a espessura de revestimento da composição aquosa de primário foi apenas de $1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ e que se obtiveram excelentes resultados sem a utilização de um revestimento de pré-

Tabela 13: Síntese dos sistemas de revestimento de 2 respectivamente 3 revestimentos produzidos com diferentes tipos de composições, uma após a outra e das propriedades dos revestimentos desses sistemas de revestimento para E90 para E98, em comparação com CE89 de CE96

Adição/Propriedade/ Exemplo	Amost	CE89	E90	CE91	E92	E93	CE94	E95	CE96	E97	E98
Superfície metálica		A1)	A1)	A1)	A1)	A1)	A1)	A1)	A1)	A1)	A1)
Composição de pré-tratamento		B5	-	B5	-	-	B5	-	B5	-	-
Composição de pré-tratamento com 1 %p Al1		-	B5	-	B5	B5	-	B5	-	B5	B5
Composição de primário		D2	-	D2	-	-	D3	-	D3	-	-
Composição de primário com 5 %p Al6		-	D2	-	D2	D2	-	D3	-	D3	D3
Composição acabamento		-	-	F2	F2	-	-	-	F2	F2	-
Composição acabamento com 3 %p Al6		-	-	-	-	F2	-	-	-	-	F2
Teor total de HDL		0 %p	6 %p	0 %p	6 %p	9 %p	0 %p	6 %p	0 %p	6 %p	9 %p
Espessura total de filmes secos de cerca de	µm	20	20	50	50	50	20	20	50	50	50
Teste de nevoeiro salino ISO 9227 3000 h/infiltração		2,7 mm	2.0 mm	2.5 mm	2.0 mm	1.6 mm	3.1 mm	2.4 mm	2.9 mm	2.1 mm	1.9 mm
Teste de nevoeiro salino ISO 9227 3000 h/empolamento		passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou
Teste Filiformet DIN EN 3665 1 + 1000 h		5.6 mm	2.5 mm	4.5 mm	2.5 mm	1.8 mm	5.0 mm	2.6 mm	4.4 mm	2.1 mm	1.9 mm
Teste de aderência DIN EN ISO 2409		passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou

ISO 1519, 2 mm diam.								
Indentação Erichsen Dureza Riscagem, 1 mm	passou	passou	-	passou	-	-	-	-
Armazenamento em água	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou

Tabela 12: Síntese das composições de revestimento e das propriedades dos revestimentos com base na composição aquosa do primário D3 respectivamente composições de tinta F1 e F2, dependendo do tipo de partículas de HDL coprecipitadas para E81 a E88 e comparadas com CE85 e CE87, bem como com CE78 da Tabela 11

Adição/Propriedade/ Exemplo	Amost	E81	E82	E83	E84	CE85	E86	CE87	E88
Composição de primário		D3	D3	D3	D3	F1	F1	F2	F2
Zn(2)Al(1)-MBT	A68	A68	-	-	-	-	A68	-	-
Mg(3)Al(1)	-	-	A5	-	-	-	-	-	-
Mg(3)Al(1) -VOx	-	-	-	A16	-	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-MBT	-	-	-	-	A15	-	-	-	A15
Teor de HDL	%p	5 %p	5 %p	5 %p	5 %p	0 %p	5 %p	0 %p	5 %p
Espessura de filme seco de cerca de	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Superfície metálica e tratamento anterior variado		A)	A)	A)	A)	A1)	A1)	A1)	A1)
Revestimento de primário convencional de 20 µm		-	-	-	-	-	C)	C)	C)
Teste de nevoeiro salino ISO 9227 3000 h/infiltração		1.9 mm	2.0 mm	1.3 mm	1.8 mm	2.6 mm	2.0 mm	2.5 mm	2.0 mm
Teste de nevoeiro salino ISO 9227 3000 h/empolamento		passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou
Teste Filiforme DIN EN 3665 1 + 1000 h		1.9 mm	3.0 mm	1.9 mm	2.1 mm	4.5 mm	2.5 mm	3.5 mm	2.2 mm
Teste de aderência DIN EN ISO 2409		passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou
Teste de dobragem com mandril		passou	passou	-	passou	-	-	-	-

ISO 1519, 2 mm diâmetro										
Ensaio de resistência aos riscos indent. 1 mm	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou
Armazenamento em água	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou
Armazenamento em skydrol	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	-	-	-

Tabela 11: Síntese das composições de revestimento e das propriedades dos revestimentos baseados nas composições de tintas aquosas D2 e D3, dependendo do tipo de partículas de HDL coprecipitadas para E72 a E80 e para CE71 e CE78

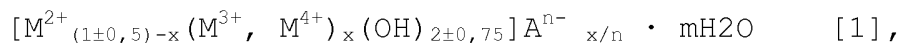
Adição/Propriedade/ Exemplo	Amost	CE71	E72	E73	E74	E75	E76	E77	CE68	E79	E80
Composição de Base			D2	D2	D2	D2	D2	D2	D3	D3	D3
Zn(2)Al(1)	A1	-	A1	-	-	-	-	-	-	A1	-
Zn(2)Al(1)-VOx	A10	-	-	A10	-	-	-	-	-	-	A10
Zn(2)Al(1)-MBT	A68	-	-	-	A68	-	-	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)	A5	-	-	-	-	A5	-	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-VOx	A16	-	-	-	-	-	A16	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-MBT	A15	-	-	-	-	-	-	A15	-	-	-
Teor de HDL		0 %p	5 %p	5 %p	5 %p	5 %p	5 %p	5 %p	0 %p	5 %p	5 %p
Espessura de filme seco de cerca de	µm	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Superfície metálica e tratamento prévio variado		A)	A)	A)	A)	A)	A)	A)	A)	A)	A)
Ensaio de nevoeiro salino ISO 9227 3000h/superfície (creepage)		1,2 mm	0,6 mm	0,2 mm	0,8 mm	0,4 mm	0,3 mm	0,8 mm	3,0 mm	2,1 mm	1,3 mm
Ensaio de nevoeiro salino ISO 9227 3000h/formação de bolhas (blistering)		passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou
Ensaio filiforme DIN EN 3665 1 + 1000 h		3,0 mm	2,0 mm	1,5 mm	1,3 mm	2,8 mm	1,8 mm	1,8 mm	4,0 mm	3,0 mm	2,5 mm
Ensaio de adesão DIN ISO 2409		passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou
Ensaio de dobragem com mandril		passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou	passou

Ensaio de nevoeiro salino neutro:										
240 h ferrugem branca em %	25	< 2	15	< 5	< 10	< 10	-	-	-	-
10 % ferrugem vermelha após cerca de ... dias							16	14	-	-
Teste de nevoeiro salino DIN 50021 SS: 1008 h	-	-	-	-	-	-	-	-	4.5	3.5
Teste KK: ferrugem branca em %										
1080 h	passou	passou	passou	passou	-	-	-	-	-	-
1680 h	passou	passou	falhou	falhou	-	-	-	-	-	-

DESCRIÇÃO

Processo de revestimento de superfícies metálicas com revestimentos contendo partículas de hidróxido duplo lamelar

O invento refere-se a um processo de revestimento de uma superfície metálica com uma composição para revestimento com uma composição de pré-tratamento antes do revestimento orgânico, com uma composição de passivação sem a intenção de um revestimento orgânico subsequente, com uma composição de primário de pré-tratamento ou com uma composição de primário, com uma composição de tinta ou com uma composição de galvanização, em que cada composição de revestimento contém partículas à base de pelo menos uma fase de hidróxido duplo lamelar (HDL) mostrando a fórmula geral [1],



em que M^{2+} , M^{3+} e M^{4+} são catiões divalentes, trivalentes respectivamente tetravalentes, ou partículas calcinadas ou calcinadas e reidratadas desta fase HDL. O invento diz ainda respeito a um método de utilização de nanopartículas à base de HDL em composições de revestimento aquosas e não aquosas e para os seus revestimentos gerados.

Os processos utilizados mais vulgarmente no tratamento de superfície para superfícies metálicas são o tratamento de superfícies metálicas sem a intenção de revestimento orgânico subsequente, frequentemente chamado de passivação, especialmente de peças, de bobinas ou partes de bobina como folhas feitas em pelo menos um material metálico, e o pré-tratamento de superfícies metálicas antes do revestimento

orgânico como lacagem ou aplicação de adesivos. Estes tratamentos e pré-tratamentos baseiam-se frequentemente, por um lado, na utilização de compostos de crómio (VI), opcionalmente em conjunto com diversos aditivos ou, por outro lado, à base de fosfatos, tal como fosfatos de zinco/manganês/níquel, à base de compostos contendo Ti e/ou Zr, à base de silano/silanol/siloxano e/ou à base de polímeros orgânicos/copolímeros em conjunto com aditivos diversos.

As composições de primário e de tinta baseiam-se normalmente em composições aquosas ou não aquosas com um teor elevado de polímero/copolímero orgânico. Um primário é o primeiro revestimento orgânico, especialmente após o revestimento de pré-tratamento com um revestimento de conversão do primeiro ou segundo tipos. Desenvolvem-se em variantes químicas muito diversos e são muito usados.

As composições de primário de pré-tratamento baseiam-se tipicamente em composições aquosas ou não aquosas também com um teor elevado de polímero/copolímero orgânico. Um primário de pré-tratamento é o primeiro revestimento orgânico numa superfície metálica, que combina e executa as tarefas e as propriedades de uma composição de pré-tratamento ou de passivação, respectivamente um revestimento com as tarefas e as propriedades de uma composição de primário, respectivamente revestimento primário.

As composições de galvanização (= revestimento por electrodeposição, e-coat, por exemplo, catódico) para a galvanização de uma superfície metálica pré-tratada com uma composição aquosa de primário condutora eléctrica é, em muitos casos, o primário na produção de carroçarias automóveis. Muitas vezes, a galvanização será uma galvanização catódica. Tais composições de galvanização contêm uma pequena quantidade de

substância condutora eléctrica, especialmente à base de cobre, índio, chumbo, estanho e/ou ítrio. Por causa dos riscos toxicológicos e ecológicos associados especialmente a processos utilizando cromato ou níquel, as alternativas a estes processos, em todas as áreas da tecnologia de superfície para substratos metálicos têm sido procuradas desde há muitos anos, mas tem-se verificado repetidamente que, em muitas aplicações, os processos completamente isentos de cromato ou de níquel livre não satisfazem todo o espectro de desempenho ou não oferecem a segurança desejada, especialmente na construção de aeronaves. Tem-se tentado, por conseguinte, minimizar o teor de cromato ou teor de níquel e substituir Cr^{6+} por Cr^{3+} , tanto quanto possível. São usados processos de fosfatação de alta qualidade, principalmente na indústria automóvel, por exemplo, para o pré-tratamento de carroçarias de automóveis antes da lacagem, o que tem mantido a qualidade da protecção dos automóveis contra a corrosão a um nível elevado. Os processos de fosfatação com zinco-mangânês-níquel são utilizados convencionalmente para este efeito. Nos últimos anos, mais e mais composições aquosas à base de compostos contendo Ti e/ou Zr, à base de silano/silanol/siloxano e/ou à base de polímeros/copolímeros orgânicos têm sido desenvolvidos e usados parcialmente com sucesso.

O termo "tinta" deve entender-se, no sentido do presente invento, como qualquer tinta, qualquer verniz ou qualquer composição do tipo tinta especialmente adaptados para uma utilização específica para revestir superfícies metálicas que podem ser utilizados por exemplo, como primário, como revestimento de base, como acabamento, como revestimento e/ou para revestimento de bobinas, mas não cobre o primário de pré-tratamento, composições de primário e de galvanização. Cobre,

da mesma forma, tintas com alto teor de sólidos, sistemas à base de água, sistemas à base de solvente e primários. O termo "primário de pré-tratamento" não cobre composições de pré-tratamento e de primário.

Para a utilização em composições de primário e de tinta, são disponibilizados muitos compostos inibidores de corrosão e misturas, mas muitos deles não são (ou não são, para a quantidade do inibidor de corrosão a ser adicionada), suficientemente compatíveis com a composição primário ou de tinta. Se houver um inibidor de corrosão inadequado adicionado a uma composição de primário ou de tinta, ou se é adicionado numa quantidade que não é compatível com a composição de primário ou de tinta, a superfície metálica protegida pode mesmo corroer mais facilmente por causa deste inibidor de corrosão, por exemplo, devido à formação de bolhas, à falta de propriedades de barreira ou à perda de adesão.

A utilização de silano/silanol/ siloxano, vidro de água ou polímero/copolímero orgânico em composições aquosas para a produção de revestimentos anticorrosivos é conhecido, em princípio. Estes revestimentos não são sempre formado com excelentes propriedades. A protecção contra a corrosão e a adesão de verniz destes revestimentos formados são frequentemente elevadas, mas nem sempre. Mas existem várias aplicações em superfícies metálicas nas quais as exigências de resistência à corrosão e/ou adesão do verniz são muito elevadas e ainda não satisfeitas.

É conhecido da EP 1 088 853 B1 a utilização de partículas de tipo hidrotalcite à base de Mg-Al, que podem ser revestidas com um ácido gordo superior, o composto de organosilano ou colofónia, como um estabilizador em resinas contendo cloro. Sem este estabilizador, estas resinas contendo cloro são

susceptíveis de deterioração por calor e degradação por oxidação.

A US 5,266,356 revela um método para a formação de filmes ricos em lítio que são filmes de revestimento de conversão à base de HDL livre de partículas na superfície de ligas de Al-Li. Na solução do banho, Li^+ introduz hidróxido de alumínio para formar uma fase à base de HDL.

Na procura de processos de autorregeneração para a corrosão de superfícies metálicas, verificou-se que talvez possam ocorrer processos de autorregeneração na aplicação de revestimentos que apresentam um teor de qualquer tipo de partículas de HDL.

Existe a necessidade de processos adicionais para gerarem revestimentos em superfícies metálicas com exigências muito elevadas de resistência à corrosão e/ou adesão de verniz. As composições aquosas para gerarem tais revestimentos deveriam ser tão ambientalmente amigáveis quanto possível, e capazes de serem usadas em produção em série, como na produção de automóveis. Talvez possam ser utilizadas quase como composições de revestimento livres de metais pesados para aplicações multi-metais ou para substituição de composições de revestimento ricas em metais pesados usadas actualmente.

O objecto foi o de propor composições aquosas que se baseiam numa composição química amiga do ambiente e asseguram uma elevada resistência à corrosão. Além disso, seria útil se tais composições fossem também parcialmente adequadas em aplicações multi-metal, em que, por exemplo, as superfícies metálicas ricas em aço e zinco e, opcionalmente, também superfícies metálicas ricas em alumínio, são tratadas ou pré-tratadas no mesmo banho. O objectivo era também propor composições aquosas adequadas para o revestimento de

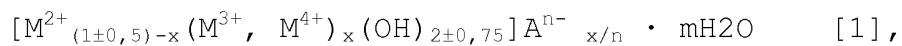
carroçarias automóveis na indústria automóvel.

Verificou-se agora que a adição de partículas de HDL numa composição de revestimento ajuda a aumentar a resistência à corrosão e/ou a aderência da tinta de forma significativa, mesmo se só for adicionado uma quantidade muito pequena, por exemplo 1% em peso,.

Verificou-se agora que um inibidor de corrosão, tal como o 2-mercaptobenzotiazol, que não é compatível com muitas composições de primário ou de tinta, pode ser adicionado a uma composição de primário ou de tinta quando é ligado a partículas de HDL e gera uma resistência à corrosão superior. Este "encapsulamento" do inibidor de corrosão permite a sua adição em quantidades relativamente elevadas. Este inibidor de corrosão pode ser libertado das partículas de HDL em alterações do ambiente químico perto da superfície do metal, especialmente quando segregado na interfase revestimento - metal, ou na proximidade do enfraquecimento do revestimento na superfície metálica, de modo que a resistência à corrosão possa ser consideravelmente eliminada pela libertação deste inibidor de corrosão. Um inibidor de corrosão orgânico, tal com o 2-mercaptobenzo-tiazol MBT, quando libertado das partículas de HDL também pode migrar através do revestimento para a superfície exterior, especialmente de um primário ou revestimento de tinta e actua como composto de deslocamento de água através do aumento da hidrofobicidade.

O objectivo pode ser alcançado com um processo de revestimento de uma superfície metálica com uma composição para revestimento com uma composição de pré-tratamento antes do revestimento orgânico, com uma composição de passivação sem a intenção de um revestimento orgânico subsequente, com uma composição de primário de pré-tratamento, com uma composição de

primário, com uma composição de tinta ou com uma composição de galvanização, em que cada uma composição de revestimento líquido ou o revestimento seco gerado contém partículas à base de pelo menos uma fase de hidróxido duplo lamelar (HDL) mostrando a fórmula geral [1],



em que M^{2+} , M^{3+} e M^{4+} são catiões divalentes, trivalentes respectivamente tetraivalentes seleccionados do grupo consistindo em Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , Si^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} , em que não há necessidade da presença de catiões M^{3+} ou não há necessidade da presença de catiões M^{4+} ,

em que x é a relação entre o catião trivalente e a soma dos catiões metálicos divalentes e trivalentes $(M^{3+} + M^{4+}) / (M^{2+} + M^{3+} + M^{4+})$ que está no intervalo entre 0,1 e 0,5,

em que A^{n-} indica a carga global negativa de espécies intercaladas A , n estando no intervalo entre 0,1 e 100,

em que estes aniões A e/ou moléculas A incluindo conjuntos com moléculas A são seleccionados de entre o grupo consistindo em aniões de hidróxido, fluoretos, carbonatos, nitratos, sulfatos, cromato, cromite, molibdatos, fosfomolibdatos, fosfatos, fosfonatos, tungstatos, vanadatos, azóis, carboxilatos tais como benzoatos, fumarato, lactato, octanoato, oxalato, ftalato, salicilatos e succinatos, dodecilbenzenos, compostos fenólicos, tensioactivos aniónicos e biomoléculas tais como como proteínas e quinaldicos e

e/ou em que cada composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém as suas partículas pelo menos parcialmente calcinadas e/ou as suas partículas parcial ou

totalmente calcinadas e, então, partículas de HDL rehidratadas que se baseiam principalmente numa mistura de substâncias seleccionadas de entre o grupo consistindo em óxidos, óxidos duplos, óxidos múltiplos, hidróxidos, pelo menos uma fase HDL, aniões A e moléculas A

O termo "hidróxido duplo lamelar" (HDL) significa que a substância pode ser uma típica substância com uma estrutura de cristal de hidróxido duplo lamelar ou de estrutura de cristal de um hidróxido duplo lamelar semelhante, ou pode ser uma estrutura modificada, por exemplo, calcinando pelo menos parcialmente, ou calcinando parcial ou totalmente e em seguida hidratando. Todas estas estruturas de cristal de HDL variam fortemente em termos de composição, espaçamentos intercamadas, geometria, tamanho e/ou simetria das suas células de cristal.

O termo "partículas de HDL" no sentido do presente pedido incluirá as partículas normais de fase e estrutura típicas de HDL, as suas partículas de HDL parcialmente calcinadas, totalmente calcinados, parcialmente calcinados e então reidratadas e totalmente calcinadas e então reidratadas, em conjunto com todas as variantes da carga e não-carga da intercalação e de adsorção e não adsorção das superfícies exteriores, embora as partículas de HDL totalmente calcinadas não apresentem uma estrutura de HDL típica, mas as suas propriedades resultem da possibilidade de reconstrução da fase de HDL. incluem partículas de HDL sintéticas e naturais.

A fórmula geral [1] pode ser alterada, por exemplo, por multiplicação por um determinado factor. Mas permanece sempre uma incerteza relativamente à fórmula, pois existem estruturas cristalinas muito diferentes, com propriedades de HDL e possibilidades de intercalação. Por outro lado, a determinação desta fórmula é bastante difícil e permite que permaneçam

incertezas, especialmente se se começar a determinação e cálculo a partir dos catiões e se se tentar, em seguida, calcular o teor de aniões ou vice-versa. Mais preferivelmente, x , a relação entre a soma dos catiões metálicos trivalente e os catiões metálicos tetravalentes e a soma dos catiões metálicos divalentes, trivalentes e tetravalente $(M^{3+} + M^{4+}) / (M^{2+} + M^{3+} + M^{4+})$, está no intervalo entre 0,2 a 0,33.

A intercalação é um enchimento de uma fase de HDL com aniões, moléculas de solvente e de espécies A, como moléculas A, incluindo conjuntos com uma molécula nas camadas da estrutura de cristal. As interações entre as espécies que se intercalam e as placas de HDL carregadas positivamente são frequentemente interações electrostáticas e aglomerações de hidrogénio. Nalguns casos, pode ocorrer ligação química e enxerto parcial de espécies para as camadas de HDL.

Na fórmula geral [1], m está compreendido, muitas vezes, no intervalo entre 0 a 12 moléculas de água relativo moléculas de água, no que diz respeito a moléculas de água adsorvida e água intercalada. Muitas vezes, m é, dependendo do tipo de molécula e da sua desidratação, respectivamente estado de hidratação, especialmente se for uma amostra aquosa, húmida ou seca. O parâmetro m é tal que corresponde ao teor total de água num intervalo entre 1 a 40% em peso, por exemplo dependendo da condição de armazenamento das partículas em forma de pó. Portanto, m é muitas vezes um valor muito dinâmico, que pode mudar facilmente. E m é difícil de ser determinado correctamente, uma vez que não existe mais água na superfície da partícula. Mas, na forma de uma dispersão aquosa ou pasta aquosa, o teor total de água da fase de HDL não pode ser determinado.

Aqui, os catiões contidos nas partículas de HDL de um

material precursor são seleccionados de entre o grupo consistindo em Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , Si^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} . Podem ser utilizados como componentes, por exemplo para coprecipitação respectivamente para estar contido nas camadas carregadas positivamente da estrutura de HDL e/ou podem estar presentes em espaçamentos intercamadas da estrutura de HDL numa extensão muito pequena. Estes catiões intercamadas podem também ser libertados dos espaçamentos intercamadas para a solução circundante por difusão e/ou por controlo directo de uma permuta aniónica de outras espécies A que se intercalam.

Em formas de realização mais preferidas, os catiões são seleccionados de entre o grupo consistindo em Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} , são escolhidos de entre o grupo consistindo em Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} , são seleccionados de entre o grupo consistindo em Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} , são seleccionados de entre o grupo consistindo em Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , e Fe^{3+} , ou são escolhidos de entre o grupo consistindo em Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} .

Aqui, os aniões A e/ou moléculas A são seleccionadas, de preferência, entre o grupo consistindo em aniões de hidróxido, fluoretos, por exemplo monofluoreto, bifluoreto, e fluoreto complexo de $\text{F}_{(5-8)}^{(1-4)-}$, os carbonatos, por exemplo carbonato CO_3^{2-} e hidrogenocarbonato HCO_3^- , nitratos, por exemplo NO_3^- , $\text{NO}_{(2-3)}^-$ e NO_2^- , sulfatos, por exemplo, SO_4^{2-} e $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, cromato, cromite, molibdatos, por exemplo MoO_4^{2-} , MoO_6^{6-} , oligomolibdatos e polimolibdatos e, por exemplo, fosfomolibdatos, por exemplo $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^3$, fosfatos, por exemplo, PO_4^{3-} , $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$, oligofosfatos e polifosfatos, fosfonatos, por exemplo fosfonatos e aminofosfonatos, tal como o monoaminofosfonato,

diaminofosfonato e triaminofosfonato, tungstos, por exemplo WO_4^{2-} , WO_6 , oligotungstos ou politungstos, vanadatos, por exemplo metavanadato VO_3^- , divanadato $V_2O_7^{4-}$ e decavanadato $V_{10}O_{28}^{6-}$, azóis, especialmente tiazóis como por exemplo benzotiazole como 2-mercaptobenzotiazol MBT, 2-tiazolina como mercapto-2-tiazolina, triazóis, especialmente benzotriazóis como 1H-benzotriazol e 2H-benzotriazole e especialmente benzimidazoles como mercaptobenzimidazol, carboxilatos tais como benzoatos, por exemplo benzoato e p-benzoilbenzoato, fumarato, lactato, octanoato, oxalato, ftalato, salicilatos, por exemplo salicilato e tiosalicilato, e succinatos, dodecilbenzenos, compostos fenólicos, tensioactivos aniônicos, por exemplo sulfatos de alquilo, dodecilsulfato, dodecilbenzenosulfato, sulfonatos, dodecilsulfonato e dodecilbenzenosulfonato, compostos fenólicos tais como o 1,2-dihidroxibenzeno, 8-hydroxiquinoleína e 1,2,3-trihidroxibenzeno e biomoléculas como proteínas e quinaldicos, por exemplo quinaldico e hydroxiquinaldicos como o dodecil,8-hydroxiquinolina. Os óxidos duplos pode ser, por exemplo, espinelas. Estes catiões, moléculas e/ou conjuntos podem ser intercalada e/ou ocorrendo adsorvidos nas superfícies exteriores das partículas de HDL.

Muitos destes compostos orgânicos são agentes complexantes. As suas moléculas formam uma ligação de coordenação com o substrato metálico. Podem formar uma camada orgânica fina no substrato metálico, especialmente com os átomos de cobre de fases intermetálicas de liga de alumínio contendo cobre. Entre as ligas de alumínio, as ligas de alumínio contendo cobre são bem conhecidos para mostrar uma resistência à corrosão relativamente baixa. Supõe-se que estes compostos orgânicos não foram ainda utilizados como inibidores

de corrosão em composições de primário e de tinta, uma vez que muitos reagiriam de forma indesejável e prejudicariam quer a composição do primário quer a de tinta fortemente, especialmente através da alteração da sua viscosidade, a sua possibilidade de ser bem aplicada e/ou alterando a aderência à superfície do revestimento subjacente, alterando a resistência química e/ou alterando a estabilidade de armazenamento.

Destes aniões A, especialmente os seguintes pertencem aos aniões inibidores de corrosão: fluoretos complexos, cromatos, cromite, molibdatos, fosfomolibdatos, fosfatos, fosfonatos, tungstatos, vanadatos, azóis, carboxilatos tais como benzoatos, fumarato, lactato, octanoato, oxalato, ftalato, salicilatos e succinatos, bem como dodecilbenzenos. Existem ainda aniões A conhecidos que não são aniões activos inibidores de corrosão ou são aniões inibidores de corrosão funcionando de modo muito forte, os quais podem, no entanto, desempenhar um certo papel no processo global de inibição de corrosão e também pode opcionalmente estar presentes, por exemplo como inibidores de corrosão B.

Mais preferivelmente, os aniões A contidos nas partículas de HDL são seleccionados de entre o grupo consistindo em hidróxido, carbonatos, nitratos, sulfatos, fosfatos, molibdatos, fosfomolibdatos, vanadatos, aniões de ácidos carboxílicos e azóis. Podem estar contidos, especialmente, num material precursor de HDL.

Mesmo moléculas A, incluindo moléculas A em complexos e micelas (= "conjuntos") podem ser incorporadas nas camadas da estrutura de cristal da fase de HDL por intercalação, quer em vez de aniões ou para além de.

De acordo com este invento, os termos "espécies", "espécies A" e "espécies intercaladas A" referem-se a espécies

seleccionadas de entre o grupo consistindo em aniões inorgânicos A, moléculas orgânicas A neutras ou carregadas negativamente, moléculas inorgânicas A neutras ou carregadas negativamente, e conjuntos A contendo espécies neutras, carregadas positivamente ou carregadas negativamente como moléculas e iões, mas sendo carregadas no total, para que uma carga global negativa n esteja garantida. Mais preferivelmente, a carga líquida global destas espécies intercaladas A está no intervalo entre 1 a 20. De acordo com este invento, o termo "moléculas A" é para ser entendido como compreendendo moléculas, conjuntos com uma molécula bem como as suas espécies de suporte intermédias. As moléculas A pode ser neutras, ou moléculas carregadas negativamente ou carregadas positivamente disponíveis em solução. Ou podem ser moléculas neutras, moléculas carregadas negativamente ou carregadas positivamente, como parte dos conjuntos globais carregados negativamente, tais como complexos e micelas, como pode ser encontrado para micelas de um tensioactivo ou de uma outra molécula. As moléculas A compreendem, de preferência, moléculas de água, moléculas orgânicas como biomoléculas, MBT, proteínas e quinaldatos e/ou moléculas inorgânicas como fosfatos e vanadatos. Por exemplo, se houver aniões MBT^- intercalados em partículas de HDL na presença de moléculas de água, o MBT^- pode reagir com água de acordo com uma reacção ácido-base, resultando em moléculas neutras de MBT e vice-versa. Estas mudanças não podem ser facilmente comprovadas em amostras e podem ocorrer muitas vezes. Portanto, MBT, e outros aniões A respectivamente moléculas A não são aqui geralmente escritas como MBT^- respectivamente como aniões mostrando carga negativa, as moléculas mostrando carga negativa ou positiva, mas apenas como "MBT". Mais adiante, para encurtar o texto, os conjuntos A que

contenham espécies como uma molécula e iões não serão normalmente mais mencionados, embora estejam incluídos no termo "moléculas A".

Quase todas as permutas aniónicas ocorrem com integração de aniões e/ou moléculas A menores ou maiores do que antes na estrutura de cristal da fase de HDL, de modo que pode ocorrer uma contracção ou inchaço dos espaçamentos intercamadas. No presente invento, o termo "permuta aniónica" inclui a permuta de aniões, moléculas e conjuntos em cada possibilidade de permutas, pelo que inclui todos os tipos de espécies A.

Podem ser usados catiões diferentes como M^{2+} , M^{3+} e M^{4+} , desde que os seus raios iónicos não difiram muito do raio de Mg^{2+} de 0,65 Å, para facilitar o seu alojamento nos furos dos grupos apertados OH nas camadas de hidróxido da estrutura de cristal da fase HDL. Estes incluem, preferênciamente, Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , Si^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} . A determinação da fórmula completa das fases de HDL requer a utilização de técnicas complementares, tais como plasma de acoplamento de iões, como o ICP-OES ou ICP-AES, a análise de energia dispersiva, análise elementar, técnicas termogravimétrica, técnicas cromatográficas, espectroscopia de UV-visível, titulação ácido-base. Portanto, nos exemplos do presente pedido são utilizadas fórmulas gerais simplificadas. Por exemplo, Zn(2)-Al(1)-NO₃ significa uma fase de HDL preparada usando um Zn:Al uma relação atómica de cerca de 2:1 e nitrato como o anião de intercalação. Pode haver limitações no tipo de aniões a serem intercalados dependendo das propriedades dos aniões e dos parâmetros associados às metodologias de síntese específicas. Aniões que geram alterações consideráveis de pH fora do intervalo, no qual as fases de HDL são estáveis, deveriam ser manuseados com

cuidado. Além disso, os aniões de entrada que revelam uma selectividade relativa baixa em comparação com o anião intercalado, ou que revelam um anião demasiado grande, o que pode levar a esfoliação e à perda de capacidade de permuta aniónica, também devem ser manuseados com cuidado. Mas os aniões e catiões acima mencionados para as partículas de HDL devem normalmente funcionar todos bem, se os aniões, moléculas e conjuntos seleccionados não afectarem a composição de corrosão do revestimento seleccionado ou as condições seleccionadas com as quais esta composição de revestimento irá ser aplicada.

A fase de HDL à base de hidrotalcite é uma fase de HDL na qual o carbonato é o anião que intercala numa fórmula de cerca de $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3]$ [anião hóspede/molécula]·mH₂O]. O parâmetro m é normalmente 4.

Quando a hidrotalcite é calcinada, há uma perda de água e de carbonatos e ocorre uma desidroxilação de HDL, resultando na formação de uma mistura de óxidos, especialmente de Mg e Al, e de uma espinela como MgAl₂O₄. Estes são detectados no padrão XRD. Quando esta mistura é mergulhada em água contendo aniões, a estrutura HDL é reconstruída.

Depois de reidratação de uma amostra calcinada HDL Mg-Al, a extensão da fase HDL Mg-Al reconstruída é de vários por cento da extensão, em comparação com a amostra inicial.

Das diferentes fases de HDL, as fases de HDL à base de Mg-Al, Zn-Al, Ca-Al e Ni-Al parecem ser as mais relevantes para aplicações como estruturas de hospedagem, não só do ponto de vista económico, mas também da perspectiva de desempenho, especialmente por causa da facilidade de vias de síntese para a obtenção de tais composições com alta cristalinidade e, por conseguinte, funcionalidade desejado. A coprecipitação e,

opcionalmente, adicionalmente, a permuta aniônica ou calcinação, respectivamente metodologias de calcinação-reidratação são comumente usadas para obter fases HDL com esta composição.

Fases de HDL combinando cátions divalentes, trivalentes e tetravalentes ou diferentes cátions divalentes/trivalente podem estar à base de fases de HDL, por exemplo, Mg/Al/Zr^{IV}-CO₃, Mg/Al/Sn^{IV}-CO₃, M^{II}/Al/Sn^{IV}-CO₃ (M^{II} = Co, Ni), M^{II}/Al/Sn^{IV}-CO₃ (M^{II} = Mg, Ni, Zn), Mg/Al/Ti^{IV}-CO₃, Mg/Al/Si^{IV}-CO₃, Zn/Ti^{IV}-CO₃ não contendo cátions trivalentes, Cu/Ni/Al-CO₃ e Cu/Ni/Mg/Al-CO₃. Estas fases de HDL pertencem às fases de HDL também de acordo com o invento.

Com vista a variabilidade de composições de fase de HDL, as fases de HDL mais estáveis para libertação e permuta de aniões parecem ser a Zn-Al e Mg-Al, especialmente numa relação de M²⁺:M³⁺ de cerca de 2:1 e de cerca de 3:1. Para outros tipos de fases de HDL, a cristalinidade, tal como é medida com XRD não é, muitas vezes, tão elevada, o que pode resultar numa diminuição da capacidade de carga aniônica e numa libertação descontrolada de aniões.

O termo " hidróxido duplo lamelar " ou "HDL" é usado aqui principalmente, mas não só, para estruturas cristalinas em camadas, mais ou menos ordenadas ou desordenadas, que mostram camadas de hidróxido se não estiverem profundamente calcinadas, e que mostram muitas vezes aniões hóspedes e/ou moléculas hóspedes nas camadas que se intercalam da estrutura cristalina da HDL. Estruturalmente, as camadas podem conter hidróxidos metálicos mistos carregados positivamente. Entre as camadas que são carregadas com aniões e/ou moléculas de compensação, podem existir moléculas de solvente, tal como as de água e/ou de solvente orgânico. Além destas fases típicas de HDL, os seus

produtos de reacção e derivados de estruturas cristalina idêntica ou semelhante pertencem, além disso, às fases de HDL no sentido do presente invento. Finalmente, as suas fases parcialmente ou totalmente calcinadas e as suas fases parcialmente ou totalmente calcinadas e depois parcialmente reidratadas pertencem a esse grupo de fases de HDL no sentido do presente invento e também são chamadas fases HDL, embora sejam, pelo menos, parcialmente desidroxiladas e têm uma estrutura cristalina diferente.

As fases de HDL podem ser dispersas em solventes aquosos e/ou não aquosos, ou pode ser mantidas num estado seco, por exemplo como um pó, pó revestido ou pó funcionalizado.

Em geral, o material natural de HDL pode ser utilizado directamente para aplicações de inibição de corrosão, mas este material não mostra, tipicamente, qualquer teor inibidor de corrosão, ou o material natural de HDL pode ser utilizado após a modificação adequada para aplicações de inibição de corrosão. O material natural de HDL pode basear-se, por exemplo, em alumohidrocalcite, hidrocalumite, hidrotalcite e/ou hidromagnesite. As partículas naturais de HDL podem talvez variar mais fortemente nalgumas das suas propriedades ao longo do tempo, especialmente na dimensão das partículas, no grau de intercalação, no teor de água e em impurezas, enquanto que as partículas sintéticas de HDL podem ser fabricadas, comparativamente, com propriedades constantes e superiores.

Geralmente, existem percursos de preparação e vias de modificação diferentes para a síntese e/ou optimização das fases de HDL. As vias mais relevantes são:

1) coprecipitação de misturas de hidróxidos de catiões na presença dos aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão a serem intercalados - aqui referida como "coprecipitação". 2)

Modificação de partículas naturais ou sintéticos de HDL, que podem estar no estado de ocorrência natural ou que podem ser partículas de HDL sintetizadas. Isto pode ser realizado, por exemplo, por coprecipitação e/ou por reacção de permuta iónica que ocorre entre aniões presentes no material de partida de HDL e aniões inibidores de corrosão e/ou moléculas A inibidoras de corrosão, que são dissolvidos em soluções aquosas - aqui referida como "de permuta aniónica". Mas se a fase de HDL for um carbonato, a permuta aniónica possível é normalmente muito reduzida, frequentemente de cerca de 1%. 3) Calcinação de partículas naturais ou sintéticos de HDL, que podem ter sido modificados ou que podem ter sido preparadas sinteticamente por co-precipitação. A calcinação pode ser seguida de reidratação usando um efeito de memória estrutural para a reconstrução da fase de HDL - aqui referido como "calcinação e reidratação". 4) Métodos hidrotermais. 5) Intercalação secundária, o que significa que a pré-intercalação por hóspedes mais pequenos utilizando métodos de coprecipitação ou de permuta aniónica é usada como um meio eficaz para aumentar o espaço entre camadas quando existem diferenças muito grandes em termos de dimensão e/ou densidades de carga entre o anião inicial intercalada e o anião a ser intercalados em último. 6) Intercalação envolvendo processos de dissolução e re-coprecipitação, que é usada para a preparação de HDL intercalados com carboxilato utilizando HDL contendo carbonato como precursores, e envolve a dissolução do precursor por adição de uma solução aquosa do ácido carboxílico apropriado, seguido por re-precipitação em mistura com uma solução básica.

A preparação de partículas de HDL é dependente de diferentes parâmetros, que estão relacionados com as metodologias implementados. Na metodologia de coprecipitação,

os parâmetros importantes são o pH da reacção, as condições de tratamento térmico e hidrotérmico (tempo e temperatura), o nível de supersaturação dos reagentes, o tipo de aniões e/ou moléculas A a serem intercalados na fase de formação de HDL, a composição química do placas de HDL a ser formado e a estabilidade dessas placas, a separação de nucleação, o crescimento do cristal, e as etapas de envelhecimento. Na metodologia de permuta aniónica, os parâmetros importantes são o tipo de aniões de entrada e da sua afinidade com a fase de HDL, o tipo de meio de permuta, o pH da reacção e a composição química das placas de HDL. Na metodologia de reidratação e calcinação, os parâmetros importantes são a temperatura de calcinação, as rampas de temperatura e a composição química das placas de HDL. Nos métodos hidrotérmicos, a temperatura é o parâmetro mais relevante.

É preferível remover aniões que não inibem a corrosão, como o carbonato ou o nitrato, da fase inicial de HDL e incluir outros aniões e/ou moléculas A inibidoras de corrosão durante uma reacção química entre um inibidor de corrosão solúvel e partículas de HDL dispersas num meio aquoso numa etapa chamada de "permuta iónica". Para a utilização de uma fase de HDL para uma excelente fase HDL cristalina e/ou resistente à corrosão, é muitas vezes necessária uma permuta aniónica. De preferência, foi efectuada uma permuta aniónica durante a preparação da fase de HDL e/ou durante um tratamento da fase de HDL de partida antes da aplicação da fase de HDL desejada a um processo de revestimento. Outra possibilidade é a incorporação dos aniões e/ou moléculas inibidoras de corrosão por calcinação, seguido por reidratação dos materiais de HDL de partida. Dentro do entendimento do presente pedido, o termo " permuta aniónica" compreende uma permuta de aniões e/ou de moléculas.

A permuta aniónica é, principalmente, o efeito da permuta de um anião específica, pelo menos parcialmente, com outro tipo de anião. A permuta aniónica é tipicamente controlada por equilíbrio. Depende do pH, da carga de superfície do anião, da selectividade do anião, do espaçamento da estrutura de cristal e possibilidade do hidrogénio fazer a ponte-ligação do anião à fase de HDL. Para a utilização de revestimentos resistentes à corrosão, é preferível permutar aniões e/ou água por aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão, tal como foi mencionado acima. Pode ser utilizado pelo menos um tipo, ou pelo menos dois tipos de aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão na fase de HDL.

De preferência, os aniões e/ou moléculas A contidos em partículas de HDL após uma permuta aniónica, após uma reidratação das partículas de HDL pelo menos parcialmente calcinadas ou nas superfícies das partículas de HDL são seleccionados de entre o grupo consistindo de fluoretos complexos, cromatos, cromite, molibdatos, fosfomolibdatos, fosfatos, fosfonatos, tungstatos, vanadatos, azóis como Benzotiazóis, 2-tiazolina e benzotriazóis e benzimidazolas, carboxilatos tais como benzoatos, fumarato, lactato, octanoato, oxalato, ftalato, salicilatos e succinatos, bem como dodecilbenzenos e compostos fenólicos.

De preferência, as espécies A libertáveis são libertadas a partir das partículas de HDL na composição de revestimento ou na envolvente das partículas de HDL no seu revestimento gerado. Este efeito parece ser, muitas vezes, o efeito mais importante de partículas de HDL utilizadas na presente invento para partículas de HDL não-calcinadas. Mais preferivelmente, as espécies libertáveis A são um inibidor de corrosão e, opcionalmente, até ainda melhoram a aderência.

De preferência, água e/ou aniões corrosivos, como cloreto e/ou sulfato são incorporados nas partículas de HDL durante uma absorção a partir da envolvente das partículas de HDL. Estes efeitos podem ser tais que a água e/ou aniões corrosivos já não podem causar danos ou pode causar menos danos à superfície metálica coberta.

Para além de qualquer tipo de partículas de HDL adicionadas a uma composição de revestimento e então contidas no seu revestimento, pode ser adicionado pelo menos um tipo, ou pelo menos dois tipos de inibidores de corrosão como aniões e/ou substâncias B inibidoras de corrosão na composição de revestimento. Para estas composições de revestimento ou para o seu revestimento gerado, as próprias partículas de HDL na composição de revestimento ou no revestimento podem mostrar, ou podem não mostrar, quaisquer aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão. Os aniões e/ou substâncias B inibidores de corrosão pode ser os mesmos que talvez estejam contidos e talvez possam mesmo ser libertados das partículas de HDL nesta composição de revestimento ou revestimento. Noutras formas de realização, os aniões e/ou substâncias B inibidores de corrosão não são os mesmos que estão contidos e talvez sejam mesmo libertados das partículas de HDL na composição de revestimento ou revestimento. Mas ainda noutras formas de realização, as partículas de HDL numa composição de revestimento ou num revestimento não contêm quaisquer aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão, pelo que só há aniões e/ou substâncias inibidoras de corrosão contidos na composição de revestimento ou revestimento a partir da adição de pelo menos um, ou pelo menos dois, inibidores de corrosão como aniões e/ou B substâncias inibidoras de corrosão e não a partir das partículas de HDL.

Mais preferível é a) uma permuta aniónica com aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão, b) a utilização de uma fase de HDL contendo aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão e/ou c) a utilização de aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão numa composição de revestimento ou revestimento que não são apenas, ou não estão contidos nas partículas de HDL, ou que são não só, ou não libertados das partículas de HDL, mas adicionados separadamente à composição de revestimento e, por conseguinte, mesmo contido no seu revestimento gerado como aniões e/ou substâncias B inibidoras a corrosão.

Os aniões e/ou substâncias B inibidoras de corrosão são, de preferência, seleccionados de entre o grupo consistindo em fluoretos complexos, cromatos, cromites, molibdatos, fosfomolibdatos, fosfatos, fosfonatos, tungstatos, vanadatos, azóis, carboxilatos tais como benzoatos, fumaratos, lactatos, octanoatos, oxalatos, ftalatos, salicilatos e succinatos, bem como dodecilbenzenos, compostos fenólicos e seus derivados. Esses termos incluem os aniões e substâncias no sentido mais amplo, significando, por exemplo, para os fosfatos, mesmo $M^{1+}_2HPO_4$, $M^{2+}HPO_4$, $M^{1+}H_2PO_4$, $M^{2+}(H_2PO_4)_2$, difosfatos, polifosfatos e fosfatos organicamente modificados, como alquilfosfatos.

Os mais preferidos são os inibidores B de corrosão seleccionados de entre o grupo consistindo em aniões e de substâncias à base de fosfatos, molibdatos, tungstatos, vanadatos e mercaptobenzotiazolatos, como o MBT e quinaldatos. Quando se adicionam estes aniões, podem ser usados, respectivamente, compostos, de preferência sais de amónia, sódio, potássio e lítio, assim como compostos modificados organicamente.

A reacção de permuta aniónica pode ser usada para intercalar ou para absorver os aniões e/ou moléculas A

inibidores de corrosão durante a fase de preparação e, também, para libertar os aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão de preferência de uma forma controlada e activa, que pode ser desencadeada, por exemplo, pela presença de aniões corrosivos, por alteração do pH e/ou por tensão mecânica.

Mas dando início à permuta aniónica a partir dos precursores de HDL contendo carbonato, esta permuta aniónica pode muitas vezes ser menos eficaz devido à forte interacção dos aniões de carbonato com as placas de HDL intercaladas do que, por exemplo, a partir de precursores de HDL contendo nitrato.

O desencadear da libertação de inibidores de corrosão para fora da fase de HDL por permuta aniónica deve-se, muitas vezes, à presença de aniões corrosivos, tais como halogenetos como o cloreto, carbonatos e sulfatos. Verificou-se que a libertação, por exemplo, de aniões de nitrato ou de molibdato das partículas de HDL para a envolvente é desencadeada pela presença de cloreto. A cinética de libertação actua frequentemente numa escala de tempo ao nível do minuto, pelo que as partículas de HDL pode ser parcialmente cheias com os aniões novos que se intercalam em aproximadamente 30 minutos, em soluções aquosas para uma permuta aniónica, após o que se consegue um equilíbrio químico. O desencadear da libertação de um inibidor de corrosão pode ser uma alteração do pH da solução circundante, dispersão e/ou atmosfera, como seja a humidade. Mas um pH muito baixo pode resultar, muitas vezes, numa dissolução ligeira ou mesmo forte das partículas de HDL na solução circundante, dispersão.

A fase de HDL pode geralmente ser estável num intervalo de pH de cerca de 3 a cerca de 12, dependendo principalmente dos aniões, catiões e moléculas específicas presentes. No caso de

um sistema aquoso, o pH é mantido, de preferência, num intervalo de pH intermédio entre a dissolução dos sistemas de ácidos frequentemente mais fortes e a precipitação de sistemas alcalinos muitas vezes mais fortes. O intervalo de pH entre a dissolução e a mudança estrutural irreversível que leva a estrutura cristalina da fase de HDL a material amorfo está compreendida tipicamente num intervalo de 3,5 a 12, de 5 a 11, de 6 a 9 ou num intervalo de pH menor dentro do mais amplo desses intervalos. Este é um intervalo de pH em que os aniões inibidores de corrosão e as moléculas inibidoras de corrosão trabalham: estes inibidores de corrosão são de um tipo de aniões A e/ou moléculas A. Para uma fase de HDL específica, este intervalo depende do tipo de aniões, catiões e moléculas específicos presentes. A um pH mais elevado, a fase de HDL cristalina pode ser destruída em fases amorfas ou pode dissolver-se.

A fase de HDL pode ser dissolver-se lentamente, especialmente a um pH inferior a 3, inferior a 4 ou inferior a 5, muitas vezes depois da libertação de aniões. Um pH elevado pode fornecer OH^- na solução circundante, dispersão, que pode ser permutada, numa certa medida, com o anião inibidor de corrosão que se intercala na fase de HDL.

Geralmente, uma solubilidade ligeira da fase de HDL em água foi observada em condições específicas, como no ambiente aquoso de pH baixo, para que mesmo os catiões possam ser libertados para a envolvente por esta dissolução. Mas não se observou que ocorre uma permuta catiónica. Alguns catiões também podem ser intercalados numa pequena quantidade, numa etapa de síntese e/ou podem ser introduzidos separadamente ou em simultâneo com a permuta aniónica. No caso dos catiões serem libertados das camadas carregadas positivamente na estrutura

HDL, pode acontecer que uma falta de carga seja então compensada por modificações estruturais em fases de HDL e/ou por libertação de aniões.

A cristalinidade elevada de fases de HDL corresponde, frequentemente, a um grau de carga elevado com os aniões ou moléculas A inibidores de corrosão e corresponde muitas vezes a libertação controlada destes aniões. Uma vez que a fase de HDL é usada como uma matriz hospedeira, presume-se que todas as fases de HDL que não geram partículas cristalinas de HDL bem definidas, as fases de HDL pode ter aplicação limitada para resistência à corrosão, uma vez que as partículas de HDL devem funcionar como nanocontentores para transportar o inibidor de corrosão, no caso de não ter sido calcinados.

As partículas de HDL cujo padrão XRD mostram aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão intercalados no espaço entre as camadas HDL parecem proporcionar um melhor controlo relativamente à libertação de aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão, em comparação com partículas de HDL cujos padrões XRD não revelam intercalação dos aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão e/ou moléculas. Neste último caso, isto pode talvez indicar que apenas, ou principalmente, uma libertação não controlada de aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão pode ocorrer a partir da superfície exterior e partes porosas das partículas de HDL, o que pode ser controlado, por exemplo, por difusão. Uma alteração de pH e/ou a presença de outros aniões e/ou moléculas pode levar a uma libertação de aniões e/ou moléculas A intercalados. Se os aniões e/ou moléculas fora do material de HDL tornassem o sistema químico HDL mais estável, ou se fosse uma questão de equilíbrio e concentração relativa dos aniões e/ou moléculas disponíveis, então estes aniões e/ou moléculas A pareceriam

tentar intercalar-se na estrutura de HDL por deslocamento dos aniões e/ou moléculas A efectivamente presentes.

A sua cristalinidade pode ser determinada por difracção de raios-X XRD. Uma alta cristalinidade é identificada por picos XRD afiados e fortes. Encontrou-se uma elevada cristalinidade de uma fase de HDL para uma dimensão média de micela baixa.

De preferência, as partículas de HDL mostram uma morfologia do tipo placa. De preferência, partículas de HDL individuais não aglomeradas e não agregadas têm um diâmetro médio das placas em direcção sua direcção maior no intervalo entre 20 e 1000 nm, entre 40 e 500 nm, ou entre 60 a 400 nm, quando visto em imagens de microscopia electrónica de varrimento SEM. De preferência, estas partículas de HDL têm uma altura perpendicular à placa num intervalo entre 2 e 200 nm, entre 10 a 120 nm, ou entre de 20 e 60 nm, quando determinada por estimativa com tecnologia de microscopia de força atómica AFM ou de microscopia electrónica de transmissão TEM.

Com a calcinação sem reidratação gera-se um composto do tipo hidrotalcite, que é um material que contém todos os elementos estruturais cristalinos essenciais que compõem uma fase de HDL típica, mas falta-lhe a funcionalidade estrutural que se encontra na fase de HDL verdadeira. Estes materiais calcinados são frequentemente chamados "material do tipo hidrotalcite" ou "material do tipo HDL". No entendimento da presente invento, os termos "HDL ..." incluirão estes termos "do tipo HDL...".

De preferência, as partículas de HDL são pelo menos parcialmente calcinadas para gerar partículas pelo menos parcialmente desidroxiladas. Estas partículas podem mostrar, por vezes, agregados e/ou aglomerados semelhantes às couves-flores ou cristais de hidróxido de alumínio calcinados.

Mostram, muitas vezes, uma porosidade mais ou menos contínua dentro de placas pequenas muitas vezes bem cristalizados que têm, muitas vezes, uma estrutura semelhante a um castelo de cartas. Tais partículas podem ter, frequentemente, uma superfície específica muito elevada. Estas partículas são eficazes para receber um líquido, tal como uma solução aquosa, com os seus aniões e moléculas. Mas estas partículas calcinadas parecem ter, além disso, um efeito de memória, uma vez que parecem conseguir reconstruir, até um certo ponto, a sua estrutura HDL original típica, se entrarem de novo em contacto com a água. A fase de HDL calcinado é muito reactiva e higroscópica, pelo que a re-nucleação da fase de HDL parece ser bem possível. Portanto, é preferível que a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contenha partículas de HDL calcinadas.

De preferência, as partículas calcinadas são reidratadas, em que a estrutura cristalina da fase de HDL original é parcialmente reconstruída para fase HDL e em que estas partículas de HDL são carregadas com os aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão.

De preferência, a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém partículas de HDL, que foram sujeitas a uma permuta aniónica durante a preparação de partículas de HDL, durante a reidratação de partículas pelo menos parcialmente calcinadas de HDL, durante libertação e absorção de aniões, especialmente no decorrer da corrosão tal como a absorção de cloreto de partículas de HDL ou durante a absorção de água de partículas de HDL especialmente para sistemas secos ou à base de solvente.

Se um material de HDL tiver aniões intercalados fortemente mantidos na sua composição, a metodologia de permuta aniónica

pode muitas vezes não ser a via adequada para intercalar os aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão no espaço entre as camadas de HDL, se os aniões e moléculas presentes intercalados não forem facilmente deslocáveis dos espaços entre camadas. Em seguida, é preferível a via de calcinação do material de partida de HDL para remover aniões voláteis, tais como carbonatos. A fase de HDL, que é um material de partida de fase HDL, que pode ser utilizado para calcinação ou para calcinação e reidratação é, de preferência, um que possa facilmente fornecer uma estrutura de cristal para incorporar os aniões desejados, que são mencionados neste documento como sendo inibidores de corrosão. Assim, as fases de HDL contendo carbonatos e nitratos parecem ser os materiais de partida mais preferidos.

Através da via de calcinação e reidratação, a produção de partículas de HDL pode ser, por vezes, mais rápida e fácil do que quando realizada por preparação fresca através da via de co-precipitação e de permuta aniónica, especialmente para a fabricação em laboratório. No que diz respeito ao grau de carga com os aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão, é ainda deixada em aberto qual destas vias é a melhor, uma vez que depende da química individual seleccionado para trabalhar, se o grau de carregamento, o grau de libertação, assim como o grau absorção para aniões corrosivos está em diferentes níveis de qualidade para a via de calcinação e reidratação, em comparação com a via de co-precipitação e de permuta aniónica. Pode haver alguns sistemas químicos, especialmente quando se calcina um carbonato à base de fase HDL, nos quais o grau de carregamento pode ser ligeiramente menor para a via de calcinação e reidratação, em comparação com a via de co-precipitação e da permuta aniónica.

O grau de calcinação pode ser uma função da temperatura de calcinação máxima, da velocidade de aquecimento e, até um certo ponto, mesmo do tempo de calcinação. Especialmente no intervalo de temperatura de 200 a 300 °C, há desidroxilação. Depois de algum tempo a uma temperatura especialmente acima de 200 °C ou acima de 300 °C, a fase de HDL perde quantidades consideráveis de voláteis intercalando aniões tais como carbonato, nitrato e hidróxido. A desidroxilação conduz à formação de óxidos dos catiões ainda presentes na fase de HDL desidroxilado. O grau de calcinação pode conduzir a uma reacção química de calcinação num intervalo entre 1 e 100%, mas não pode ser exactamente medido.

O processo de calcinação é executado, de preferência, de uma forma controlada. É executado, de preferência, até uma temperatura máxima num intervalo de 500 a 900 °C para uma calcinação total, ou até uma temperatura máxima num intervalo de cerca de 250 a cerca de 500 °C para uma calcinação parcial. As curvas TG-DTA mostram temperaturas às quais os aniões são libertados e/ou decompostos. Observou-se que o nitrato foi parcialmente ou totalmente libertado durante a calcinação, especialmente numa fase HDL à base de Zn-Al-NO₃, dependendo principalmente da temperatura de calcinação. A decomposição de CO₃ e NO₃ em fases de HDL ocorre frequentemente a uma temperatura numa intervalo de 250 a 450 °C. Estes aniões são libertados como gases, como CO₂ e/ou NO_x. As fases de HDL que mostram um teor de carbonato e/ou nitrato podem ser calcinadas e podem ser posteriormente reidratadas. Durante a reidratação, a fase de HDL pode ser parcialmente reconstituída, em que apenas um grau parcial do grau de cristalinidade inicial da fase de HDL original antes da calcinação pode ser alcançado.

A reidratação é baseada num "efeito de memória" de acordo

com o qual a estrutura de cristal da HDL, depois de ter sido destruído por altas temperaturas, recupera na presença de água e aniões. A estrutura de HDL pode mesmo ser reconstruídos em ar a uma velocidade muito mais lenta a partir de humidade e dióxido de carbono e extensão do que durante a preparação em solução aquosa. A reidratação de uma fase de HDL desidroxilada que tenha sido parcial ou totalmente destruídas por calcinação conduz frequentemente a uma fase de HDL parcialmente reconstruída. Mas os componentes não voláteis, tais como vanadatos, podem geralmente ser retidos num material HDL calcinado, também como outros componentes inorgânicos. A partir de alguns precursores de HDL, uma nova substância não HDL pode ser gerada durante a calcinação. Se esta substância for gerada numa quantidade considerável de um composto estável a alta temperatura como certos vanadatos, não há possibilidade de uma reconstrução parcial da fase de HDL.

O grau de reidratação ganho pela reidratação pode ser estimado a partir de investigações TG-DTA. O teor de água de um material de HDL como amostra em pó após calcinação e reidratação pode muitas vezes estar compreendido num intervalo de 1 a 50% em peso por absorção de água ou num intervalo de 3 a 35 ou de 5 a 20% em peso. A possibilidade de reidratação e do grau de hidratação são parcialmente dependente dos aniões que se intercalam presentes e das condições do processo da reidratação. O maior grau de fase HDL reconstituída pode ser alcançado com uma temperatura de calcinação baixa, um tempo de imersão elevado durante a reidratação e aniões adequados presentes. Por reidratação, a mistura, por exemplo de óxidos de magnésio, óxidos de alumínio e espinela gera fases de HDL Mg-Al-X, em que X são aniões que se intercalam tais como OH⁻, aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão. O teor de carga

aniónica não pode muitas vezes ser diferenciado durante a medição TG-DTA, se coincidir com a desidroxilação da fase de HDL.

Para partículas de HDL calcinadas e subsequentemente reidratadas, os aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão (o "inibidor de corrosão") pode estar por vezes mais localizado na superfície externa do que nas partes interiores de tais partículas de HDL, o que pode significar, então, nas camadas intermédias de partículas calcinadas e reidratadas e/ou que pode significar, então, menos nos seus poros.

A qualidade dos materiais HDL calcinados depende principalmente da temperatura e da velocidade de aquecimento, mas, quanto menor a velocidade de aquecimento para se obter uma temperatura seleccionada, melhor as partículas parcialmente ou totalmente calcinadas com vista a melhorar a cristalinidade do produto reidratado. Talvez mesmo o grau de cristalinidade melhore. Supõe-se, então, que o grau de absorção de aniões durante a reidratação também melhore, para que possa haver um maior grau de carregamento com aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão obtidos do que com menos material HDL cristalino.

As partículas de HDL calcinadas podem chamar-se nanoarmadilhas. Podem funcionar como nanoarmadilhas de água por incorporação de moléculas de água no material de HDL calcinado e/ou desidroxilado e/ou como nanoarmadilhas de aniões por incorporação de aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão disponíveis nas proximidades. Isto pode ocorrer de acordo com a reacção topotáctica intrínseca à reidratação. Verificou-se agora que as partículas de HDL calcinadas e reidratadas funcionam frequentemente de modo excelente em qualquer tipo de composição do presente invento. E verificou-se agora que as

partículas de HDL calcinadas funcionam frequentemente de modo excelente numa composição de primário isento de água, mas, se for utilizado um primário aquoso, o efeito de nanoarmadilha de água pode muitas vezes ser limitado devido à reacção topotáctica que ocorre com reidratação dentro da formulação, e até mesmo talvez possa verificar-se apenas um efeito de nanoarmadilha de aniões na fase ou fases de HDL já reconstruídas, para que só os aniões possam ser absorvidos. Espera-se que todas as variedades de partículas de HDL tendo quaisquer aniões/moléculas/conjuntos intercalados na estrutura de HDL ou não, como no caso da fase de HDL calcinada, possam aniões cloreto - por um mecanismo de permuta aniónica e/ou por reconstrução de uma fase HDL pelo menos parcialmente calcinada. Esta retenção pode ocorrer para partículas de HDL carregadas com aniões, quando uma parte destes aniões deixa as camadas que se intercalam e/ou as áreas nas superfícies das partículas de HDL. Se apenas uma parte menor ou uma certa porção do cloreto for absorvida por este efeito de nanoarmadilha de aniões, isto irá causar uma melhoria significativa na resistência à corrosão.

Além disso, se houver uma degradação de um revestimento, tal como sob condições de uso prático, o processo de corrosão pode iniciar-se e causar alterações no pH dos resíduos de água em contacto com as superfícies metálicas, ocorrendo mais frequentemente em locais onde a degradação de revestimento é mais forte, existindo a possibilidade do pH dos resíduos de água se alterar para condições menos ácidas na presença de partículas de HDL calcinadas. Estes efeitos também podem, talvez, melhorar a inibição da corrosão.

Portanto, as partículas de HDL do presente invento que podem ser calcinadas, calcinados e reidratadas ou não, podem

ser utilizadas como nanocontentores se contiverem pelo menos uma espécie libertável A que possa ser libertada das partículas de HDL, como nanocontentores para aniões inibidores de corrosão adsorvidos nas superfícies das partículas de HDL, como nanocontentores para inibidores de corrosão B libertáveis e/ou como nanoarmadilhas que podem reter água e/ou aniões, como cloreto, da envolvente das partículas de HDL.

No caso em que deve ocorrer esfoliação de partículas de HDL, por exemplo por imersão de solventes não aquosos depois da substituição de aniões inorgânicos da camada intermédia por aniões organofílicos, moléculas tais como sais de ácidos gordos ou tensioactivos aniónicos para enfraquecer as interacções entre camadas, as partículas de HDL esfoliadas são frequentemente menos excelentes para resistência à corrosão, uma vez que a esfoliação conduz irreversivelmente a uma outra estrutura de cristal e a uma carga muito mais baixa com aniões e moléculas inibidores corrosão.

Propriedades das partículas HDL:

AS partículas de HDL são chamados "nano", como em nanopartículas, uma vez que estas partículas de HDL são frequentemente do tipo placa e, como as partículas do tipo placa, têm, de preferência, uma altura perpendicular ao plano da placa, muitas vezes num intervalo de 2 a 200 nm, de 10 a 120 nm ou de 20 a 60 nm, quando determinada por estimativa com tecnologia de microscopia de força atómica AFM ou de microscopia electrónica de transmissão TEM. As partículas de HDL podem, portanto, ser vistas como nanocontentores, que podem incluir aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão para libertação na sua estrutura e/ou que podem absorver água,

aniões corrosivos e/ou moléculas por aprisionamento (nanoarmadilhas).

De preferência, as partículas de HDL são predominantemente do tipo placa. De preferência, as partículas de HDL são predominantemente bem cristalizadas. De preferência, as partículas de HDL mostram um potencial zeta num intervalo até -30 mV ou de pelo menos +30 mV quando medido em água desionizada à temperatura ambiente. O seu potencial zeta está correlacionada com o pH num intervalo entre 4 a 12 ou entre 5 a 11 ou num intervalo semelhante, mas mais limitado.

Fases de HDL seleccionadas permite a melhoria da inibição da corrosão e de outras propriedades por efeitos diferentes. Destes efeitos, nem todos ocorrem para cada tipo de fase HDL e para cada condição:

1. Efeito de barreira das partículas, que são frequentemente do tipo placa e que cobrem a superfície da superfície metálica por contacto plano (protecção contra a corrosão passiva).

2. Influência na velocidade de corrosão pela fase de HDL contendo aniões inibidores de corrosão, os quais podem ser libertados das camadas intermédias da estrutura de cristal de HDL, que podem ser lixiviados a partir das partes interiores das partículas e/ou que podem estar localizadas nas superfícies exteriores das partículas de HDL (protecção activa contra a corrosão por liberação de nanocontentores).

3. Influência na velocidade de corrosão pela fase de HDL contendo aniões inibidores de corrosão por absorção de aniões corrosivos, como o cloreto, de uma solução em contacto com uma superfície metálica ou com uma superfície metálica revestida ou em contacto com a atmosfera circundante (protecção activa

contra a corrosão por aprisionamento).

4. Influência na velocidade de corrosão por partículas de HDL, de preferência calcinadas, que podem absorver água e talvez adicionalmente aniões corrosivos que possam estar presos nas partículas (protecção activa contra a corrosão por aprisionamento). A capacidade de absorção de água é fortemente reforçada por higroscopia das partículas de HDL calcinadas.

5. Influência na aderência e/ou propriedades mecânicas por placas de partículas de HDL das partículas de HDL cristalinas do tipo placa que podem melhorar estas propriedades.

Numa primeira forma de realização preferida, a fase de HDL pode ser otimizada ou seleccionada de acordo com a cristalinidade e/ou tamanhos de micela XRD mas, no entanto, isto não garante um maior grau de carga com aniões e moléculas A e, subsequentemente, uma maior qualidade de desempenho no revestimento de superfícies metálicas. Pode conseguir-se uma elevada cristalinidade através da selecção de uma metodologia de síntese adequada e, dentro desta, por controlo cuidadoso das condições experimentais específicas, tal como a concentração dos reagentes, pH, condições de tratamento hidrotérmico e velocidade de mistura. A composição de camadas de hidróxido de HDL em termos de catiões metálicos utilizados e também dos aniões que se intercalam afectará também o intervalo longo das fases de HDL.

Numa segunda forma de realização preferida, a fase de HDL pode ser otimizada ou seleccionada de acordo com a selecção do tipo de aniões e/ou moléculas A resistentes à corrosão, que poderá provavelmente melhorar a resistência à corrosão dos revestimentos nas superfícies metálicas. Uma elevada resistência à corrosão pode obter-se por selecção adequada dos

aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão para um substrato metálico específico e para as condições específicas nas quais irá operar, e/ou pela combinação de diferentes aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão, por exemplo com aniões inibidores de corrosão especialmente seleccionados de entre o grupo consistindo de MBT, molibdatos, fosfomolibdatos e vanadatos. Para as combinações mais preferidas o vanadato, mais pelo menos um componente seleccionado de entre o grupo consistindo em MBT, silano/silanol/ siloxano, aniões de silicato e vidro de água.

Numa terceira forma de realização preferida, a fase de HDL pode ser optimizada ou seleccionada de acordo com a selecção do tipo de aniões e/ou moléculas A resistentes à corrosão, o que poderá provavelmente melhorar a resistência à corrosão dos revestimentos nas superfícies metálicas. Uma elevada aderência da tinta pode ser obtida por adição das partículas de HDL. Uma elevada aderência do presente revestimento na superfície metálica pode ser obtida por adição das partículas de HDL.

Numa quarta forma de realização preferida, a fase de HDL pode ser optimizado ou seleccionada de acordo com a melhoria da estabilidade coloidal das partículas de HDL, mas, não obstante, isto também não garante um maior grau de carregamento com aniões e moléculas A e, subsequentemente, uma qualidade de desempenho superior no revestimento de superfícies metálicas. Uma possibilidade para obter uma elevada estabilidade coloidal das partículas de HDL pode ser por estabilização das partículas de HDL por utilização de espécies de superfície activas, tais como tensioactivos ou polielectrólitos ou por funcionalização química da superfície.

Numa quinta forma de realização preferida, a fase de HDL pode ser optimizado ou seleccionados para reduzir a lixiviação

espontânea de aniões e moléculas A inibidores de corrosão na composição ou solução de revestimento circundante, a fim de evitar ou limitar interacções desfavoráveis entre o inibidor de corrosão e a matriz de revestimento, o que poderia de outro modo conduzir à degradação do revestimento gerado, e também para limitar a lixiviação de inibidores de corrosão possivelmente tóxicos para o ambiente. Uma baixa velocidade de lixiviação de aniões e moléculas A inibidores de corrosão para a composição ou solução de revestimento circundante das partículas de HDL pode ser obtida por uma lavagem eficiente das partículas de HDL para diminuir a quantidade de inibidor adsorvido nas superfícies exteriores das partículas de HDL, sem prejudicar o teor de carga de aniões e moléculas A inibidores de corrosão dentro dos espaçamentos entre camadas.

De acordo com o presente invento, uma composição aquosa de pré-tratamento ou o seu revestimento gerado ou uma composição aquosa de passivação ou o seu revestimento gerado ou uma composição aquosa de primário de pré-tratamento ou o seu revestimento gerado, ou uma composição não-aquosa de primário de pré-tratamento contendo um solvente orgânico e/ou diluente reactivo ou o seu revestimento gerado, ou uma composição aquosa de primário ou o seu revestimento gerado, ou uma composição de não-aquosa de primário contendo solventes orgânicos e/ou solventes reactivos ou o seu revestimento gerado, ou uma composição de tinta aquosa ou o seu revestimento gerado ou um composição não aquosa de tinta contendo solventes orgânicos e/ou solventes reactivos ou o seu revestimento gerado, ou uma composição aquosa de galvanização ou o seu revestimento gerado, contêm, de preferência, pelo menos uma fase de HDL contendo aniões/moléculas inibidores de corrosão, pelo menos uma fase de HDL parcialmente calcinada contendo aniões/moléculas inibidores

de corrosão e/ou pelo menos uma fase de HDL parcialmente ou totalmente calcinada e reidratadas contendo aniões/moléculas inibidores de corrosão.

De preferência, a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém pelo menos uma fase de HDL em partículas e pelo menos um componente, cada um escolhido entre o grupo consistindo em silano/silanol/siloxano, vidro de água, composto de titânio, composto de zircónio, e polímero/copolímero orgânico ou contém pelo menos uma fase de HDL em partículas e pelo menos um componente, cada um escolhido de entre o grupo consistindo em silano/silanol/siloxano, vidro de água, composto de titânio e composto de zircónio.

Preferencialmente, a composição de passivação, a composição de pré-tratamento, a composição de primário de pré-tratamento, a composição de primário, a composição de tinta, a composição de galvanização ou o seu revestimento gerado contém, além de pelo menos uma fase de HDL em partículas, pelo menos um silano/silanol/siloxano, vidro de água, composto de titânio, composto de zircónio e/ou pelo menos um polímero/copolímero orgânico.

De preferência, é adicionado pelo menos um dos seguintes compostos a uma composição aquosa de revestimento:

Pelo menos um composto seleccionado de entre o grupo consistindo em compostos heterocíclicos, amidas de ácido carboxílico e/ou acetilacetatos, citratos e/ou lactatos, especialmente adicionados numa quantidade de 0,01 a 3% em peso.

Mais preferivelmente, é adicionado pelo menos um dos seguintes compostos a uma composição aquosa de revestimento:

Pelo menos um composto heterocíclico seleccionado de entre o grupo consistindo de mercaptobenzotiazóis, benzotriazóis, imidazóis, benzimidazóis, hydroxyquinolinas e 2-

mercaptobenzimidazóis;

pelo menos uma amida de ácido carboxílico seleccionada de entre o grupo consistindo em ureias, tioureias, dimetilureias, dietilureias, dibutilureias e aliltioureias e methltioureias; e/ou

pelo menos um acetilacetato, citrato e/ou lactato seleccionados de entre o grupo que consiste nos acetilacetatos dos metais manganês, vanádio, titânio e zircónio.

Preferivelmente, o vidro de água é um vidro de água à base de sódio, potássio e/ou de lítio. De preferência, a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém pelo menos um tipo de vidro de água num intervalo total de 0,1 a 5 ou de 0,5 a 3% em peso. Se a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contiver um vidro de água, então é muitas vezes preferível que ele contenha, adicionalmente, pelo menos, um composto heterocíclico, pelo menos, uma amida de ácido carboxílico, pelo menos, um quelato, pelo menos, um composto de titânio ou de zircónio e/ou pelo menos um composto de regulação de pH.

De preferência, o pelo menos um silano/silanol/siloxano adicionado é um composto mono-silílico e/ou um composto de bis-silílico. Em algumas formas de realização, é especialmente preferível adicionar, então, um composto bis-silílico seleccionado de entre o grupo consistindo em cloreto de bis(trialcoxisililalquil)amina e seus derivados. De preferência, o silano/siloxano/silanol baseia-se em pelo menos um composto de Si contendo pelo menos um amino, pelo menos, um imino e/ou pelo menos um grupo ureido por molécula. O siloxano/silano/silanol adicionado pode conter, de preferência, um grupo amino ou, pelo menos, dois grupos amino por molécula.

De preferência, a composição de revestimento contém, pelo menos, um, ou pelo menos dois, silanos/silanóis/siloxanos num intervalo total de silanos/silanóis/siloxanos entre 0,01 e 10, entre 0,05 e 7, entre 0,1 e 5, entre 1 e 5, entre 0,02 e 1,5, entre 0,8 e 3 ou entre 1,2 e 2% em peso. Preferivelmente, o seu revestimento gerado contém pelo menos um ou, pelo menos dois, silanos/silanóis/siloxanos num intervalo total de silanos/silanóis/siloxanos de 0,1 a 80, de 0,5 a 60, de 5 a 60, de 1 a 30, de 0,5 a 15 ou de 2 a 8% em peso.

De preferência, o silano/siloxano/silanol é seleccionado de entre o grupo consistindo em aminoalquilaminoalquilalquildialcoxisilano, bis(trialcoxisililalquil)amina, alquilaminoalquilaminotrialcoxisilano, gama-aminoalquiltrialcoxisilano, gama-ureidoalquiltrialcoxisilano, N-beta-(aminoalquil)-gama-aminoalquil-trialcoxisilano, N-(gama-trialcoxisililalquil)dialquilenetriamina, poli(aminoalquil)alquilodialcoxisilano e seus derivados.

Mais preferivelmente, o siloxano/silano/silanol é seleccionado de entre o grupo consistindo em aminoetilaminopropiletildietoxisilano, aminoetilaminopropilmetildietoxisilano, aminoetilaminopropetildimetoxisilano, aminoetilaminopropilmethildimetoxisilano, bis(trietoxisililpropil)amina, bis(trimetoxissililpropil)amina, etilaminopropilaminotrietoxisilano, etilaminopropilaminotrimetoxisilano, gama-aminopropiltrimetoxisilano, gama-aminopropiltrimetoxisilano, gama-ureidopropiltrimetoxisilano, gama-trimetoxiureidopropilsilano, N-(gama-trietoxysililpropil)dietilenotriamina, N-(gama-

trimetoxisililpropil) dietilenotriamina, N-beta-(aminoetil)-gama-aminopropil-trietoxisilano, N-beta-(aminoetil)-gama-aminopropiltrimetoxisilano, poli(aminoetil)-etildietoxisilano, poli(aminoetil)-etildimetoxisilano, poli(aminoetil)metildietoxisilano, poli(aminoetil)metildimetoxisilano e seus derivados.

Em algumas formas de realização, é preferível que o pelo menos composto de titânio, e/ou o composto de zircónio seja um composto de decapagem da superfície metálica, seja um composto para gerar um revestimento oxidico directamente na superfície metálica, seja um quelato, seja um agente complexante e/ou seja um agente de reticulação para polímero/copolímero orgânicos. De preferência, o composto de titânio e/ou o composto de zircónio são seleccionados de entre o grupo consistindo em acetilacetatos, carbonatos, citratos, lactatos e fluoretos complexos. De preferência, um composto individual deste grupo é adicionado a uma composição de revestimento numa quantidade compreendida num intervalo de 0,005 a 5 ou de 0,1 a 2% em peso. De preferência, um composto individual deste grupo está contido no seu revestimento gerado numa quantidade num intervalo de 0,1 a 1 ou de 1 a 8% em peso.

De preferência, a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém (adicionalmente) pelo menos um polímero/copolímero orgânicos e, opcionalmente, pelo menos um aditivo, tal como um agente de dispersão. Preferencialmente, a composição de pré-tratamento, a composição de passivação ou o seu revestimento gerado contém pelo menos um polímero/copolímero orgânicos, por exemplo de pelo menos uma resina acrílica, de pelo menos uma resina epóxi e/ou de pelo menos uma resina de poliuretano, num teor total compreendido no intervalo de 0,1 a 40 ou de 4 a 25% em peso, ou mesmo nenhum

polímero/copolímero orgânicos. Preferencialmente, a composição de primário de pré-tratamento, a composição de primário, a composição de tinta, a composição de galvanização ou qualquer um dos seus revestimentos gerados contém pelo menos um polímero/copolímero orgânicos num teor total compreendido no intervalo de 3 a 90, de 20 a 70, de 25 a 55 ou de 30 a 40% em peso, por exemplo de pelo menos uma resina acrílica, de pelo menos uma resina epóxi, de pelo menos uma resina de policarbonato, de pelo menos uma resina de poliuretano, de pelo menos um ionómero, de pelo menos um poliéter e/ou de pelo menos um poliéster.

Tipicamente, não há nenhuma restrição do tipo de polímero/copolímero orgânicos adicionado.

A composição de primário e/ou de tinta, de acordo com o presente invento, pode conter, para além de pelo menos, uma substância polimérica orgânica a) na sua maioria aditivos não particulados, tal como normalmente e/ou muitas vezes utilizados, agentes para composições de primário, de tinta de galvanização, b) aditivos especiais não particulados que não pertencem a a), que podem ser especificamente utilizados em algumas formas de realização para otimizar as composições como um agente anti-espuma, um agente de nivelamento, um promotor de aderência, um agente de libertação de ar, um agente de reologia, um agente anti-incrustantes, c) materiais particulados, por exemplo, à base de qualquer óxido como óxido de silício, silicato e/ou óxido de titânio, qualquer fosfato, qualquer cromato, que possam conferir propriedades como resistência à corrosão ou determinados efeitos ópticos como um efeito de acabamento, qualquer agente de reticulação como à base de um isocianato, um aduto de poliamina, um composto de zircónio e/ou um silano e/ou pelo menos um solvente tal como à

base de um álcool, um acetato, um éter, um éter-éster e/ou um éster. A substância polimérica orgânica pode ser oligomérica, polimérica, copolimérica e/ou blococopolimérica.

Todas estas composições de revestimento contendo pelo menos um polímero/copolímero orgânicos ou os seus revestimentos gerados podem variar amplamente nas suas composições químicas. Podem conter, além disso, pelo menos um composto, cada um seleccionado de entre o grupo consistindo em agentes de reticulação como isocianatos, isocianuratos e compostos de melamina, fotoiniciadores, silanos/silanóis/siloxanos, polisiloxanos, compostos de titânio, compostos de zircónio, vidro de água, inibidores de corrosão, corantes, pigmentos tais como partículas ou nanopartículas inibidoras corrosão, pigmentos de coloração, agentes de acabamento, pigmentos de branqueamento, pigmentos condutores de electricidade, agentes modificadores de superfície, agentes para modificação da viscosidade estrutural e/ou tixotropia da composição de revestimento, compostos de regulação do pH e aditivos tais como biocidas, antiespumantes, agentes de dispersão, agentes de controle de fluxo, agentes de nivelamento, agentes estabilizantes e agentes humectantes. A composição e os constituintes adicionados à composição são geralmente bem conhecidos.

Para uma composição de pré-tratamento ou composição de passivação, pode ser preferível que contenha fluoreto, um óxido, um composto de fósforo, um composto de titânio e/ou de zircónio, um composto de pelo menos um de alumínio, crómio, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco, um composto de metal alcalino, um silano/silanol/siloxanos, um silicato, um polímero/copolímero orgânicos, um inibidor de corrosão, um agente complexante, um composto de regulação de pH e/ou

qualquer tipo de aditivo. Esta composição pode ser de um alcalino ou de um tipo ácido, em que o pH de cerca de 7 pode estar incluído no intervalo de pH de pelo menos um destes. Às vezes, tem de tomar-se cuidado para que o inibidor de corrosão utilizados não se deteriore a aderência da tinta.

Para uma primário de pré-tratamento, para uma composição de primário, para uma composição de tinta e para uma composição de galvanização, pode ser preferível que a dispersão seja bem estabilizada, por exemplo com uma adição de pelo menos um agente de modificação de superfície. Em alternativa, pode ser preferível permitir, em formas de realização singulares, que as partículas de HDL assentem facilmente, e até uma percentagem elevada, na superfície metálica ou na superfície metálica já revestida, de preferência como um gradiente no primário de pré-tratamento, respectivamente revestimento primário, para que pelo menos 50% de todas as partículas de HDL estejam na superfície metálica ou na superfície metálica já revestida. Então, pode talvez gerar-se um gradiente de teor de partículas de HDL perto da superfície metálica. Em algumas formas de realização, pelo menos, 80% de todas as partículas de HDL estão em contacto directo ou a uma distância até 1 micron da superfície metálica ou da superfície metálica revestida. Às vezes tem de tomar-se cuidado para que o inibidor de corrosão utilizado numa composição de pré-tratamento, composição de primário de pré-tratamento, composição de primário, composição de tinta ou composição de galvanização não influencie a qualidade desta composição líquida, dos seus revestimentos gerados, ou mesmo que o inibidor de corrosão utilizado não destrua o primário, tinta ou galvanização ou, em particular, a rede orgânica aí utilizada.

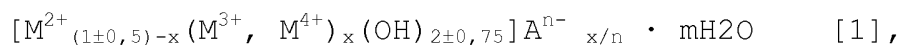
Se houver uma concentração demasiado elevada de certos

aniões inibidores de corrosão, tal como MBT, a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado podem ser prejudicados por uma baixa aderência da tinta.

Em alguns processos, é preferível adicionar as partículas de HDL, não na última etapa de uma sucessão de processos ou antes de um passo de moagem, especialmente para qualquer primário, uma vez que frequentemente se obtêm melhores resultados quando os aglomerados de HDL são divididas durante um passo de moagem, como com um moinho de bolas. Um moinho de bolas provoca um cisalhamento muito alto e pode ajudar a moer as partículas finas e a estabilizá-las para que não haja aglomerados. Caso contrário, estes aglomerados podem prejudicar as propriedades da composição de primário ou de tinta e podem prejudicar significativamente a resistência à corrosão dos seus revestimentos gerados.

Para partículas de HDL calcinadas, verificou-se que o envelhecimento e armazenamento podem, talvez, influenciar as propriedades dessas partículas.

De preferência, o invento é dirigido a um processo de revestimento de uma superfície metálica com uma composição para revestimento com uma composição de pré-tratamento antes do revestimento orgânico, com uma composição de passivação sem a intenção de um revestimento orgânico subsequente, com uma composição de primário de pré-tratamento, com uma composição de primário, com uma composição de tinta ou com uma composição de galvanização, em que cada composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém partículas à base de pelo menos uma fase de hidróxido duplo lamelar (HDL) mostrando a fórmula geral [1],



em que M^{2+} , M^{3+} e M^{4+} são catiões divalentes, trivalentes respectivamente tetravalentes seleccionados do grupo consistindo em Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , Si^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} , em que não há necessidade da presença de catiões M^{3+} ou não há necessidade da presença de catiões M^{4+} ,

em que x é a relação entre o catião trivalente e a soma dos catiões metálicos divalentes e trivalentes $(M^{3+} + M^{4+}) / (M^{2+} + M^{3+} + M^{4+})$ que está no intervalo entre 0,1 e 0,5, ou entre 0,2 a 0,33

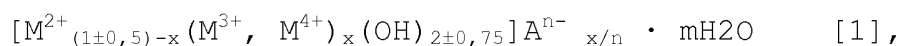
em que A^{n-} indica a carga global negativa de espécies intercaladas A, n estando no intervalo entre 0,1 e 100,

em que estes aniões A e/ou moléculas A incluindo conjuntos com moléculas A são seleccionados de entre o grupo consistindo em aniões de hidróxido, fluoretos, carbonatos, nitratos, sulfatos, cromato, cromite, molibdatos, fosfomolibdatos, fosfatos, fosfonatos, tungstatos, vanadatos, azóis, carboxilatos tais como benzoatos, fumarato, lactato, octanoato, oxalato, ftalato, salicilatos e succinatos, dodecilbenzenos, compostos fenólicos, tensioactivos aniónicos e biomoléculas tais como como proteínas e quinaldicos e

em que A^{n-} indica a carga global negativa de espécies intercaladas A seleccionadas de entre o grupo consistindo em aniões A, moléculas A e conjuntos com moléculas A, n estando compreendido no intervalo entre 0,1 e 100 ou entre 1 e 20, em que estes aniões A são seleccionados de entre o grupo consistindo em aniões de hidróxido, fluoretos, carbonatos, nitratos, sulfatos, cromatos, cromite, molibdatos, fosfomolibdatos, fosfatos, fosfonatos, tungstatos, vanadatos, azóis, carboxilatos e dodecilbenzenos, compostos fenólicos e

agentes tensioactivos aniônicos,
e/ou em que cada composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém as suas partículas pelo menos parcialmente calcinadas e/ou as suas partículas parcial ou totalmente calcinadas e, então, partículas de HDL reidratadas que se baseiam principalmente numa mistura de substâncias seleccionadas de entre o grupo consistindo em óxidos, óxidos duplos, óxidos múltiplos, hidróxidos, pelo menos uma fase HDL, aniões A e moléculas A.

De preferência, o invento é dirigido a um processo de revestimento de uma superfície metálica rica em ferro ou zinco com uma composição para revestimento com uma composição de pré-tratamento antes do revestimento orgânico, com uma composição de passivação sem a intenção de um revestimento orgânico subsequente, com uma composição de primário de pré-tratamento, com uma composição de primário, com uma composição de tinta ou com uma composição de galvanização, em que cada composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém partículas à base de pelo menos uma fase de hidróxido duplo lamelar (HDL) mostrando a fórmula geral [1],



em que M^{2+} , M^{3+} e M^{4+} são catiões divalentes, trivalentes respectivamente tetraivalentes seleccionados do grupo consistindo em Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , Si^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} , em que não há necessidade da presença de catiões M^{3+} ou não há necessidade da presença de catiões M^{4+} ,

em que x é a relação entre o catião trivalente e a soma dos catiões metálicos divalentes e trivalentes $(M^{3+} + M^{4+}) / (M^{2+} + M^{3+})$

+ M^{4+}) que está no intervalo entre 0,1 e 0,5, ou entre 0,2 a 0,33

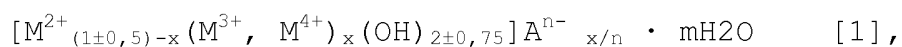
em que A^{n-} indica a carga global negativa de espécies intercaladas A, n estando no intervalo entre 0,1 e 100,

em que estes aniões A e/ou moléculas A são seleccionados de entre o grupo consistindo em aniões de hidróxido, fluoretos, carbonatos, nitratos, sulfatos, cromato, cromite, molibdatos, fosfomolibdatos, fosfatos, fosfonatos, tungstatos, vanadatos, azóis, carboxilatos tais como benzoatos, fumarato, lactato, octanoato, oxalato, ftalato, salicilatos e succinatos, dodecilbenzenos, compostos fenólicos, tensioactivos aniónicos e biomoléculas tais como como proteínas e quinaldicos e

e/ou em que cada composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém as suas partículas pelo menos parcialmente calcinadas e/ou as suas partículas parcial ou totalmente calcinadas e, então, partículas de HDL reidratadas que se baseiam principalmente numa mistura de substâncias seleccionadas de entre o grupo consistindo em óxidos, óxidos duplos, óxidos múltiplos, hidróxidos, pelo menos uma fase HDL, aniões A e moléculas A

Ainda preferivelmente, o invento é dirigido a um processo de revestimento de uma superfície metálica com uma composição para revestimento com uma composição de pré-tratamento antes do revestimento orgânico, com uma composição de passivação sem a intenção de um revestimento orgânico subsequente, com uma composição de primário de pré-tratamento, com uma composição de primário, com uma composição de tinta ou com uma composição de galvanização,

em que cada composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém partículas à base de pelo menos uma fase de hidróxido duplo lamelar (HDL) mostrando a fórmula geral [1],



em que M^{2+} , M^{3+} e M^{4+} são catiões divalentes, trivalentes respectivamente tetraivalentes seleccionados do grupo consistindo em Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , Si^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} , em que não há necessidade da presença de catiões M^{3+} ou não há necessidade da presença de catiões M^{4+} ,

em que x é a relação entre o catião trivalente e a soma dos catiões metálicos divalentes e trivalentes $(M^{3+} + M^{4+}) / (M^{2+} + M^{3+} + M^{4+})$ que está no intervalo entre 0,1 e 0,5, ou entre 0,2 a 0,33

em que A^{n-} indica a carga global negativa de espécies intercaladas A , n estando no intervalo entre 0,1 e 100,

em que estes aniões A e/ou moléculas A incluindo conjuntos com moléculas A são seleccionados de entre o grupo consistindo em aniões de hidróxido, fluoretos, carbonatos, nitratos, sulfatos, cromato, cromite, molibdatos, fosfomolibdatos, fosfatos, fosfonatos, tungstatos, vanadatos, azóis, carboxilatos tais como benzoatos, fumarato, lactato, octanoato, oxalato, ftalato, salicilatos e succinatos, dodecilbenzenos, compostos fenólicos, tensioactivos aniónicos e biomoléculas tais como como proteínas e quinaldicos e

em que as partículas de HDL foram pelo menos parcialmente calcinado ou em que as partículas de HDL foram parcialmente ou totalmente calcinado e em seguida reidratadas para que as partículas de HDL se baseiem principalmente numa mistura de substâncias seleccionadas de entre o grupo consistindo em óxidos, óxidos duplas, óxidos múltiplos, hidróxidos, pelo menos, uma fase HDL, aniões A e moléculas A

De preferência, a composição de revestimento contém ainda um agente de modificação de superfície para dispersar, para anti-sedimentação, para estabilização e/ou para estabilização a longo prazo da composição de revestimento e/ou dos seus componentes e/ou contém ainda um agente para modificar a viscosidade estrutural e/ou tixotropia da composição de revestimento. A estabilização podem dizer respeito a modificação física e/ou química, quer das superfícies das partículas de HDL, da composição de revestimento ou de ambos, por exemplo por enxertia das superfícies das partículas de HDL, por exemplo, com um silano/silanol/siloxano, por exemplo por adsorção física de um polímero/copolímero permeável e/ou de um biopolímero nas superfícies das partículas de HDL, por exemplo como agente anti-sedimentação, como agente estabilizador para a qualidade de dispersão, especialmente para estabilização a longo prazo, por exemplo um agente molhante e/ou por exemplo com um agente tensoactivo. Este agente de modificação de superfície para as partículas de HDL é seleccionado, de preferência, entre o grupo consistindo em quaisquer agentes tensoactivos, em qualquer silano/silanol/siloxano e quaisquer outros agentes tensoactivos que interagem com superfície de HDL através das forças de Van der Waals, ligação de hidrogénio e interacções electrostáticas.

Este agente de modificação de superfície para a funcionalização da superfície das partículas de HDL é seleccionado, de preferência, entre o grupo que consiste de álcoois, polióis, ácidos carboxílicos, silanos/silanóis/siloxanos e quaisquer outras espécies ligando quimicamente à superfície HDL.

A funcionalização de HDL partículas por exemplo com um silano/silanol/siloxano numa preparação separada ou numa etapa

de modificação antes da sua adição a uma composição de revestimento pode ter um efeito importante na compatibilidade entre as partículas de HDL e de outros constituintes da composição de revestimento e/ou na reduzida sedimentação de partículas de HDL. Se necessário, podem ser utilizadas composições tixotrópicas.

De preferência, a composição de revestimento ou o seu revestimento gerado contém partículas de HDL que mostram um teor de um estabilizador na sua superfície para a estabilidade coloidal do HDL para evitar aglomeração e sedimentação, especialmente numa composição de revestimento sendo uma dispersão ou no seu revestimento gerado.

A composição de revestimento pode ser uma solução aquosa, uma dispersão aquosa, uma solução não aquosa, uma dispersão não aquosa, uma emulsão ou qualquer combinação destas. O pH da composição aquosa de revestimento é, de preferência, maior do que 3, maior do que 3 ou maior do que 5 e é, de preferência, menor do que 12, menor do que 11, menor do que 10 ou menor do que 9, particularmente preferido num intervalo de 4 a 12, 4,5 a 10,5 ou de 5 a 9, muito particularmente preferível numa intervalo de 5 a 8 ou num intervalo de 6 a 9. As diferentes composições de revestimento podem ser preparadas com as condições de processo bem conhecidas e com os passos da arte anterior como é típico para cada tipo de composição de revestimento.

De preferência, as composições de revestimento e o seu revestimento gerado contendo partículas de HDL são utilizadas para revestimento de superfícies metálicas, que opcionalmente podem já ter sido revestidas antes, por exemplo aços, outros substratos à base de ferro, aços revestidos com zinco e/ou alumínio, aço laminado a frio (CRS), galvanizado a quente

(HDG), aço galvanizado electroliticamente (EG), ligas de zinco-alumínio, alumínio-zinco ou zinco-magnésio como Galfan® (ZA), Galvalume® (GA) e (ZMg), outras ligas de alumínio tal como as ligas à base de AlCuMg como a revestido AA2024 e não revestida AA2024, à base do AlCuLi como a AA2050, a AA2090 e a AA2196, à base do AlMgSc como a AA5024, à base da AlMg como a AA5083, à base do AlMgSiCu como a AA6013 e AA6056 e/ou à base de AlZnMgCu como a AA7075, AA7449 e AA7475, alumínio tecnicamente puro, ligas de magnésio tal como a AZ31, EL21, EL43 e WE43, de ligas de titânio como Ta6V, ou outros ligas que contêm zinco, alumínio tecnicamente puro e/ou zinco tecnicamente puro. Estas superfícies metálicas já revestidos compreendem superfícies metálicas que já foram tratados, por exemplo, por processos de tratamento que deixam qualquer revestimento na superfície metálica como qualquer camada de pré-tratamento, qualquer camada de passivação, qualquer camada de pós-tratamento, qualquer camada pós-enxaguamento ou qualquer camada de óleo. De preferência, as partículas de HDL contendo composição de revestimento e o seu revestimento gerado são utilizados para revestimento de superfícies de aço, aço galvanizado a quente (HDG), aço electrogalvanizado (EG) e/ou liga de alumínio ou para revestir superfícies de aço, aço galvanizado a quente (HDG) e/ou aço electrogalvanizado (EG). Entre as ligas de alumínio, as ligas de alumínio contendo cobre, especialmente à base de AlCuMg, como a AA2024, são bem conhecidas para mostrar uma resistência à corrosão relativamente baixa e representam o desafio mais forte para um sistema de pintura para estabelecer propriedades aceitáveis de protecção contra a corrosão.

Para as ligas de alumínio, especialmente para a sua utilização na construção de aeronaves, é preferível usar como um tratamento, antes da aplicação de uma composição de primário

e/ou de tinta que contém partículas de HDL, quer uma composição de decapagem à base de ácido crómico, quer à base de ácido cromo-sulfúrico, uma anodização por exemplo, com uma composição aquosa à base de ácido sulfúrico, à base de ácido tartárico e ácido sulfúrico, à base de ácido fosfórico ou à base de ácido fosfórico, ácido tartárico e ácido sulfúrico, ou à base de uma composição aquosa de revestimento de conversão à base de composto de crómio (III).

De preferência, o objectivo é ainda alcançado com um método de utilização de partículas de HDL para a inibição de corrosão de superfícies metálicas com: 1) partículas de HDL como nanocontentores, se contiverem pelo menos uma espécie A libertável inibidoras de corrosão espécies nas camadas que se intercalam, 2.) partículas de HDL como nanocontentores para aniões/moléculas libertáveis inibidores de corrosão adsorvidos nas superfícies das partículas de HDL, 3.) partículas não-calcinadas de HDL como nanoarmadilhas que podem prender principalmente aniões e/ou numa pequenas medida moléculas de água da envolvente das partículas de HDL e/ou 4.) partículas de HDL calcinadas ou calcinadas e reidratadas como nanoarmadilhas que podem reter aniões e/ou uma grande parte da água da envolvente das partículas de HDL.

Numa forma de realização mais preferida, o objectivo é ainda alcançado com um método de utilização de um sistema de revestimento para a inibição da corrosão de superfícies metálicas que se baseia em pelo menos dois revestimentos diferentes seleccionados de entre o grupo consistindo num revestimento de pré-tratamento, um revestimento primário, um revestimento de tinta e uma galvanização, em que cada um destes revestimentos contém partículas de HDL e/ou partículas de HDL totalmente calcinados. Este sistema de revestimento pode ser

especialmente interessante em bobinas e/ou em folhas de alumínio, liga de alumínio, liga de magnésio, aço revestido com liga de alumínio, aço revestido com zinco e/ou aço revestido com liga de zinco.

O método de utilização pode ser realizado, de preferência, com: 1) partículas de HDL, que podem ser calcinadas, calcinadas e reidratadas ou não, como nanocontentores, se contiverem pelo menos uma espécie A libertável inibidoras de corrosão nas camadas que se intercalam, que podem ser libertadas para a envolvente, 2.) partículas de HDL, que podem ser calcinadas, calcinadas e reidratadas ou não, como nanocontentores para aniões/moléculas libertáveis inibidores de corrosão adsorvidos nas superfícies das partículas de HDL, que podem ser libertados para a envolvente,

3.) partículas não-calcinados de HDL como nanoarmadilhas que podem prender principalmente aniões e/ou numa pequena medida moléculas de água da envolvente das partículas de HDL e/ou 4.) partículas de HDL calcinadas ou calcinadas e reidratadas como nanoarmadilhas que podem reter aniões e/ou uma grande parte da água da envolvente das partículas de HDL. De preferência, os aniões aprisionadas são aniões de cloreto, que tipicamente são os aniões mais perigosos para inibição da corrosão e para a degradação de superfícies metálicas e que muitas vezes são contidos na envolvente aquosa.

De preferência, o processo da presente invento é utilizado para o pré-tratamento ou tratamento de superfícies metálicas de peças, de bobina ou de partes de bobina como folhas feitas em pelo menos um material metálico. De preferência, as superfícies metálicas revestidas do presente invento são utilizadas para a aplicação na indústria em geral, na indústria automóvel, na indústria aeroespacial e/ou em construções.

Verificou-se agora que a fase de HDL à base de MgAl com aniões de hidróxido intercalados e com aniões A inibidores de corrosão ou com moléculas A inibidoras de corrosão, por exemplo à base de 2-mercaptobenzotiazol MBT adsorvido nas superfícies das partículas de HDL é excelente para sistemas aquosos acídicos especialmente num intervalo de pH entre cerca de 3 e cerca de 12, e preferível para as superfícies metálicas contendo zinco a serem protegidos.

Verificou-se agora que as partículas de HDL com aniões A inibidores de corrosão ou com moléculas A inibidoras de corrosão, por exemplo à base de compostos orgânico azole tal como 2-mercaptobenzotiazol MBT são capazes de conferir propriedades hidrófobas aos revestimentos gerados. O efeito hidrofóbico tem sido provado através de medidas de ângulo de contacto. Este efeito pode ser especialmente útil para um revestimento que é o revestimento mais superior, como um revestimento de passivação, uma camada de revestimento transparente ou um revestimento de acabamento. Este efeito pode ser de especial relevância, por exemplo, com partículas de HDL à base de Zn na presença de aniões do tipo cloreto na envolvente.

Surpreendentemente, verificou-se agora que uma composição de revestimento ou o seu revestimento gerado que contém adicionalmente pelo menos um inibidor de corrosão A e/ou B aumenta a inibição da corrosão e, opcionalmente, até mesmo a aderência da tinta. O inibidor de corrosão B com base nos aniões e/ou substâncias B inibidores de corrosão podem basear-se quimicamente nos mesmos aniões A e/ou moléculas A inibidores de corrosão tal como contidas nas partículas de HDL adicionadas à composição de revestimento e/ou noutra base química. Verificou-se que a) a combinação de MBT como aniões A

inibidoras de corrosão nas partículas de HDL e, adicionalmente, adicionadas como composto B MBT, assim como b) a combinação de aniões de vanadato como aniões A inibidores de corrosão nas partículas de HDL e, adicionalmente, composto B MBT adicionados dão resultados superiores, especialmente para o seu revestimento gerado.

Surpreendentemente, verificou-se agora para aniões inibidores de corrosão e/ou moléculas A inibidoras de corrosão que é possível utilizar a fase HDL mesmo com um pH inferior a 4, embora a fase HDL possa então dissolver-se lentamente e parcialmente na solução aquosa envolvente. A própria fase HDL pode funcionar como um tampão de pH, especialmente se estiver presente num teor mais elevado e/ou quando OH^- está presente como hidróxido intercalado, que pode ser libertado por permuta aniónica ou dissolução das partículas de HDL. Este efeito foi surpreendentemente encontrado para 2-mercaptobenzotiazol MBT, e é previsível que este efeito também ocorre com quinaldicos.

Verificou-se agora que é possível, na optimização do efeito de partículas de HDL em revestimentos resistentes à corrosão, aumentar a quantidade total de carga de aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão e para aumentar a resistência à corrosão dos revestimentos com elas gerados. Tais partículas de HDL podem ser preparadas num processo de preparação, em que não é usada qualquer lavagem ou só se usam menos lavagens após a intercalação do inibidor de corrosão. No entanto, tem de tomar-se cuidado, que o aumento da resistência à corrosão se consegue quando a) aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão, forem apanhadas dentro do espaço entre as camadas de HDL e quando b) aniões e/ou moléculas A libertáveis são adsorvidos nas superfícies exteriores das partículas de HDL são usados ao mesmo tempo, mas, então, a

libertação de a) e a libertação de b) serão executadas tipicamente em tempos diferentes e, talvez, a libertação de b) possa não ser controlada, e talvez a libertação de a) possa não coincidir com a libertação de b) no sistema químico. Normalmente, o inibidor de corrosão que se intercala a) é mais preferido do que os aniões adsorvidos, e o inibidor de corrosão adsorvido b) é, por vezes não desejado, principalmente nos casos em que o inibidor pode reagir prejudicialmente com os componentes das composições de revestimento, especialmente com um polímero/copolímero orgânicos e/ou com pelo menos um silano/silanol/siloxano. Estas reacções químicas podem, por isso, ser testados antes, separadamente e facilmente, adicionando esta substância à composição de revestimento. Como mostra a Tabela 1, os melhores resultados de revestimento são obtidos com lavagens intensivas após a permuta aniónica. Tabela 1: Visão geral sobre comportamento de carga e libertação dependendo de condições de lavagem após o carregamento para aniões IA que se intercalam e aniões adsorvidos AA em partículas de HDL recém-preparadas.

		Processo de tratamento após carga de aniões			
	Processo de carga de aniões	A)	B)	C)	Processo de libertação de aniões
		Sem lavagem	Com 2 lavagens	Com 4 lavagens	
Aniões que se intercalam IA	Bem	Alto possível	Alto possível	Alto possível	Bem, controlado
Aniões adsorvidos AA	Bem	Médio possível	Determinada carga	Carga baixa	Bem, não controlado
Grau de carga IA	Máximo	Máximo	Máximo	Máximo	Máximo
Grau de carga AA	Máximo possível	Máximo	Médio ou baixo	Baixo ou insignificante	-
Qualidade da composição de revestimento	-	Baixo	Bom	Muito bom	-
Resistência à corrosão do revestimento	-	Médio	Bom	Muito bom	-

Por outro lado, verificou-se agora, surpreendentemente, que é preferível para combinações singulares de partículas de HDL carregadas de forma diferente, como para as combinações de MBT e vanadato, bem como de fosfato e vanadato intercaladas no mesmo tipo de partículas de HDL, mas separadamente carregadas. Se tais partículas de HDL forem combinadas numa composição de revestimento, o revestimento gerado exibe resultados significativamente melhores de resistência à corrosão em comparação com um revestimento ao qual foi adicionada a mesma quantidade total de apenas um destes tipos de partículas carregadas de HDL.

Verificou-se que é especificamente preferível, primeiro,

começar a partir de uma fase de HDL contendo aniões de nitrato e/ou cloreto facilmente deslocáveis e, em seguida, trocá-los com aniões tal como os aniões à base de azóis como MBT, molibdatos, fosfomolibdatos, fosfatos, quinaldicos/quinaldatos ou vanadatos, como é claramente melhor manter estes aniões e/ou moléculas A, incluindo mesmo os seus compostos intercalados nas partículas de HDL, do que ter estes desde o início livremente acessíveis nas composições de revestimento e revestimentos, uma vez que estes aniões e/ou moléculas podem, de outro modo, afectar os seus revestimentos gerados, tendo em vista a aderência da tinta, passivação e/ou resistência à corrosão. Este efeito parece ser independente a partir da composição das camadas da estrutura de HDL e da fase utilizada, dos catiões e das fases de HDL, mas apenas dependente dos inibidores de corrosão.

Surpreendentemente, verificou-se agora que pode por vezes ocorrer qualquer processo de auto-regeneração durante o uso de uma superfície metálica já em corrosão coberta com um revestimento contendo partículas de HDL. Medições, por exemplo, com Cromatografia Líquida de Alta Resolução indicam que a libertação de aniões inibidores de corrosão pode ser desencadeada por uma alteração do pH que pode ocorrer, por exemplo, por aumento da quantidade de aniões de cloreto corrosivos presentes e/ou por uma acção de tampão de pH. Esta alteração de pH pode então provocar a libertação espécies A inibidoras de corrosão das partículas de HDL. E é suposto, de medições de difracção de raios X em partículas de HDL ou composições com HDL modificado que pode mesmo acontecer que as espécies A inibidoras de corrosão sejam libertadas das partículas de HDL e que os aniões corrosivos, como aniões de cloreto sejam para isso absorvidos.

Verificou-se, surpreendentemente, que se poderia conseguir uma melhor protecção da corrosão para partículas de HDL com MBT adsorvido e intercalado de OH^- , o que se atribui a uma combinação de passivação da superfície metálica pelo aumento do pH gerado pela libertação de OH^- em revestimento gerado juntamente com MBT, que trabalharam activamente na dificultação das reacções de corrosão. Este efeito foi especialmente encontrado em substratos à base de zinco e em partículas de HDL à base de $\text{Mg(3)Al(1)-MBT HDL}$.

Verificou-se ainda, surpreendentemente, que se poderia obter uma protecção contra a corrosão bastante melhor pela adição de partículas de HDL calcinadas.

É surpreendente que a utilização da combinação de partículas de HDL à base da HDL- VO_x e à base da HDL-MBT tenha mostrado claramente ser melhor na protecção contra a corrosão e na aderência da tinta do que a adição de um inibidor de corrosão à base de MBT ou de vanadato, cada um sem partículas de HDL, e tenha mostrado claramente ser melhor do que a adição de HDL- VO_x , ou só HDL-MBT.

Verificou-se agora que a adição de partículas de pelo menos uma fase de HDL conduz a uma melhor inibição de corrosão e de aderência da tinta.

Também se verificou agora que uma combinação de pelo menos dois tipos de partículas de HDL carregadas de maneira diferente com aniões, bem como uma combinação de um tipo de partículas de HDL carregadas com um anião, com aniões B separados inibidores de corrosão leva a um aumento excepcional da qualidade do revestimento.

Verificou-se agora que os tipos muito diferentes de partículas de HDL conduzem frequentemente a uma resistência à corrosão muito boa do revestimento com ela gerado -

independente de como estas partículas foram preparadas, de como as partículas de HDL são carregados com aniões permutados ou não, se são calcinadas ou se foram calcinadas e reidratadas.

Verificou-se agora que as misturas de tipos muito diferentes de partículas de HDL podem levar a um aumento certo ou significativo de resistência à corrosão do revestimento com elas gerado.

Verificou-se ainda que os diferentes tipos de partículas de HDL pode ser bem distribuído numa dispersão sem aglomeração, especialmente quando se utiliza um moinho de bolas. Quando se utiliza um moinho de bolas, é possível gerar uma composição homogênea e um revestimento homogêneo, especialmente evitando aglomerados e agregados de partículas de HDL.

Verificou-se ainda que o uso de partículas de HDL, tal como para estes nanocontentores, permite que uma composição, tal como uma composição de primário ou de tinta, seja conciliadora e compatível com o composição de primário ou de tinta utilizada, uma vez que o inibidor está ligado, na maior parte ou totalmente, às partículas de HDL. Portanto, os aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão não perturbam grandemente num sistema químico utilizado, é claro, dependendo da quantidade adicionada, mesmo se estes aniões ou moléculas A adicionados separadamente sem tais partículas que transportam causassem problemas na composição. Isso leva, muitas vezes, a um melhor capacidade de ser pintado, maior estabilidade de armazenamento e melhor resistência à corrosão.

Devido à excelente possibilidade de incorporar as partículas de HDL com ou sem aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão nestas composições e por causa dos revestimentos sem falhas que podem ser gerados, verificam-se resultados de resistência à corrosão, que são muitas vezes melhores do que os

gerados actualmente com composições sem cromato.

Além disso, verificou-se agora que a utilização de partículas de HDL contendo aniões ou moléculas A e/ou de um composto B inibidor de corrosão separado à base de pelo menos um composto azol, como o 2-mercaptobenzotiazol MBT pode conferir propriedades hidrófobas aos revestimentos gerados.

Finalmente, devido às excelentes resultados usando os diferentes tipos de partículas de HDL, é facilmente, e bem possível, evitar constituintes cancerígenos, tais como os cromatos.

Exemplos e Exemplos comparativos:

Os exemplos de acordo com o invento (E) e exemplos comparativos (EC) descritos abaixo servem para ilustrar o objecto do invento em maior detalhe.

Preparação de amostras de partículas de HDL:

A1) Síntese de precursores de fase HDL por coprecipitação:

A síntese iniciou-se em soluções aquosas do tipo individual de sais contendo catiões quer de cloretos quer de nitratos, que foram bem misturados entre si de acordo com a estequiometria desejada. Em seguida, esta solução foi misturada com uma solução de hidróxido de sódio num terceiro vaso recipiente, onde ocorreu a reacção na presença do sal intercalante, tal o como o carbonato de sódio ou nitrato de sódio em excesso sob agitação constante e controlo do pH. Além disso, podia usar-se vibração ultra-sónica se se pretendesse melhorar a dispersão e para reduzir o tamanho de partícula das

partículas de HDL. Os gases foram transportadas para fora com o auxílio de fluxo de gás inerte. Em seguida, a suspensão obtida foi colocada num banho de água a 100 °C durante 4 horas. Além disso, ou em alternativa, também poderia usar-se a vibração ultra-sónica durante este tratamento hidrotérmico. Depois, um gel foi recebida com o auxílio de uma centrífuga. O HDL foi lavado em vários passos para se obter um HDL purificado. Se desejado, o HDL seria acondicionada num solvente aquoso ou orgânico como uma suspensão, ou seria seco e armazenado na forma de pó.

As partículas coprecipitadas revelaram uma dimensão de partícula média compreendida num intervalo desde 0,01 a 5 µm, tal como medido com um microscópio electrónico de varrimento SEM para o diâmetro dos planos das placas das partículas do tipo placa. Mas a altura média destas partículas, medidas perpendicularmente ao plano das placas com um microscópio de força atómica AFM ou com microscópio electrónico de transmissão TEM estava compreendida no intervalo entre 2 a 200 nm. Tais amostras revelaram tamanhos médios de micelas em medições de difracção de raios X XRD compreendidos no intervalo entre 2 a 80 nm, na direcção do espaçamento basal da estrutura de cristal. As partículas estavam frequentemente bem cristalizadas.

A2) Permuta aniónica de precursores A1 de fase HDL com a fase HDL:

Para permutar os aniões nas camadas que se intercalam, o precursor de HDL A1) foi disperso numa solução aquosa na qual o tipo desejado de aniões e/ou moléculas A estava contido. A mistura resultante foi deixada sob agitação constante à

temperatura ambiente durante 24 horas e sob sopro de atmosfera inerte. Em seguida, a suspensão foi centrifugada e lavada. A suspensão foi adicionada a uma solução aquosa fresca na qual o tipo desejado de aniões e/ou moléculas A estava contido na concentração diluída. Em seguida, o produto da reacção foi deixado sob agitação constante à temperatura ambiente durante 24 horas, e de novo sob sopro de atmosfera inerte, para se obter uma reacção mais completa. Se necessário, repetiram-se estas etapas do processo. Se desejado, o HDL foi condicionado num solvente aquoso ou orgânico como uma suspensão, ou foi seco e armazenado na forma de pó. Nalguns casos, o material de HDL poderia ser funcionalizado à superfície com um estabilizador para a estabilidade da dispersão, por exemplo por reacção química com um silano ou com interacção física com ou um tensioactivo. Este material de HDL continha os aniões ou moléculas A inibidores de corrosão, estavam na condição desejada e estavam prontos para ser adicionados a uma composição de revestimento. Os tamanhos médios de micelas, tal como mencionado para A1), diminuem muitas vezes com a permuta aniónica, o que pode talvez ser um resultado de fragmentação mecânica devido a diferenças no tamanho dos aniões em deslocação e deslocados. As partículas estavam bem cristalizadas.

B1) calcinação parcial ou total das partículas de hidrotalcite sintética:

Foi iniciada a partir de hidrotalcite sintética, que é um material de HDL particulado à base do $Mg_6Al_2[(OH)_{16}CO_3] \cdot 4H_2O$ incluído composições semelhantes, como $Mg_4Al_2[(OH)_{12}CO_3] \cdot 3H_2O$ e $Mg_6Al_2[(OH)_{16}CO_3] \cdot 5H_2O$. A sua capacidade de permuta de aniões era

um pouco menor do que para o material fresco de HDL preparado. Para calcinação total, pode acontecer que uma pequena ou mesmo elevada extensão destes aniões e moléculas A se perca durante a calcinação. Para calcinação parcial, a quantidade destes aniões e moléculas A pode ser menor. As partículas estavam bem cristalizadas.

A hidrotalcite particulada foi aquecida num forno com temperaturas de ar no intervalo de 300 a 650 °C. Dependendo da temperatura máxima e das velocidades de aquecimento e de arrefecimento, atingiu-se um certo grau de calcinação. Os detalhes podem ser visto nas Tabelas 2 e 3. Quer após a calcinação quer apenas após a reidratação - se realizada -, o material de HDL particulado foi moído num moinho de bolas com adição de etanol e esferas de zircónio durante mais de 2 a 24 horas. Após a moagem de amostras calcinadas, as partículas revelaram um tamanho médio de partícula no intervalo de 0,01 a 5 µm, tal como medido com um microscópio electrónico de varrimento SEM para o diâmetro dos planos das placas das partículas do tipo placa. Mas a altura média destas partículas, medido perpendicularmente ao plano das placas com microscopia electrónica de transmissão TEM, estava compreendida no intervalo de 2 a 200 nm. Tais amostras revelaram tamanhos médios de micelas em medições de difracção de raios X XRD compreendidos no intervalo entre 2 a 80 nm, na direcção do espaçamento basal da estrutura de cristal. Mas a morfologia das partículas de HDL calcinadas é diferente após calcinação, embora as partículas estivessem na sua maioria bem cristalizadas.

B2) Reidratação e reconstrução estrutural das partículas de hidrotalcite sintética parcial ou totalmente calcinadas na presença de aniões ou moléculas A inibidores de corrosão para

partículas de hidrotalcite parcialmente reidratadas:

A reidratação e frequente reconstrução estrutural do material de hidrotalcite sintética parcial ou totalmente calcinado foi realizada num banho com água ou solução aquosa de um sal com aniões A e/ou moléculas A inibidores de corrosão. A pedido, a reidratação foi realizada durante 4 a 72 horas por imersão do material de hidrotalcite sintética calcinado.

Posteriormente, a suspensão foi centrifugada e lavada em água isenta de iões. A suspensão pode ter sido adicionada a uma solução aquosa fresca na qual o tipo desejado de aniões e/ou moléculas A estava contido em concentração diluída para intercalação adicional de aniões e/ou moléculas A. Em seguida, o produto reidratado foi deixado sob agitação constante a temperatura ambiente durante 24 horas e sob sopro de atmosfera inerte. Se necessário, repetiram-se estas etapas do processo. Se desejado, o HDL foi condicionado num solvente aquoso ou orgânico como uma suspensão, ou foi seco e armazenado na forma de pó. Nalguns casos, o material de HDL pode ser uma superfície funcionalizada com um estabilizador para a estabilidade da dispersão, por exemplo por reacção química com uma interacção física com silano ou um tensioactivo. Este material HDL contendo os aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão estava na condição desejada e pronto para adição a uma composição de revestimento.

Em seguida, o material de HDL particulado foi moído num moinho de bolas com adição de etanol e esferas de zircónio bolas durante 2 a 24 horas. Após moagem das amostras calcinadas e reidratadas, as partículas revelaram um tamanho médio de partículas no intervalo de 0,1 a 5 μm , medidas com um microscópio electrónico de varrimento SEM para o diâmetro dos

planos das placas das partículas do tipo placa. A altura média de partículas medidas perpendicularmente ao plano das placas com um microscópio de força atómica AFM ou com um microscópio electrónico de transmissão MET estava compreendida no intervalo de 2 a 200 nm. Tais amostras revelaram tamanhos médios de micelas em medições de difracção de raios X XRD compreendidos no intervalo entre 2 a 80 nm, na direcção do espaçamento basal da estrutura de cristal. As partículas de HDL obtidas estavam bem cristalizadas

Os materiais de HDL particulados de processos de preparação diferentes mostraram um grau de carregamento com aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão num intervalo de 5 a 40% em peso para materiais de HDL coprecipitados e com aniões permutados num intervalo de 3 a 25% em peso, para materiais de HDL pelo menos parcialmente calcinados reidratados e carregados com aniões, dependendo da qualidade e sucessão das diferentes fases do processo.

Tabelas 3 e 4: materiais de início, condições de preparação e propriedades para diferentes tipos de partículas HDL:

VC = utilização da célula de vibração ultra-sónica para a redução da aglomeração e tamanho das partículas durante a coprecipitação; Stabiliz. = Estabilizador para a estabilização da dispersão aquosa após a síntese; durante a preparação do precursor da fase HDL: primeiro passo = adição de produtos químicos e segundo passo = reacção; Atm. = Atmosfera de coprecipitação; SH = hidrotalcite sintética; todas as amostras revelaram partículas do tipo placa.

Precursor de fase LDH	Amostra	Condições de preparação e de tratamento	Tratamento térmico.	VC	Permutado para	Atm.
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A1	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A2	Coprecipitação, VC apenas no primeiro passo	100 °C 4h	VC	-	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A3	Coprecipitação, VC nos primeiro e segundo passo	-	VC	-	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A4	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar-N ₂
Mg(3)Al(1)-NO ₃	A5	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar-N ₂
Zn(2)Cr(1)-NO ₃	A6	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A7	Coprecipitação/permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → MoO ₄	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A8	Coprecipitação, VC no primeiro passo, permuta aniônica	100 °C 4h	VC	NO ₃ → MoO ₄	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A9	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A10	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → VO _x	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A11	Coprecipitação, VC no primeiro passo, permuta aniônica§	100 °C 4h	VC	NO ₃ → VO _x	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A12	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → H ₂ PO ₄	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A13	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → salicylate	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A14	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → MBT	Ar-N ₂
Mg(3)Al(1)-NO ₃	A15	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → MBT	Ar-N ₂
Mg(3)Al(1)-NO ₃	A16	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → VO _x	Ar-N ₂
Zn(2)Cr(1)-NO ₃	A17	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → MoO ₄	Ar-N ₂
Ca(2)Al(1)-CO ₃	A18	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Zn(2)Co(1)Co(0.8)-CO ₃	A19	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Mg(3)Al(1)Ce(0.05)-CO ₃	A20	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Ni(2)Cr(1)-CO ₃	A21	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Fe(2)Fe(1)-CO ₃	A22	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Mg(3)Ga(1)-CO ₃	A23	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar

Precursor de fase LDH	Amostra	Condições de preparação e de tratamento	Tratamento térmico.	VC	Permutado para	Atm.
Ni(4)Mn(1)-CO ₃	A24	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Mg/Al/Zr ^{IV} -CO ₃	A25	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Mg/Al/Sn ^{IV} -CO ₃	A26	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
(Co,Ni) ^{II} /Al/Sn ^{IV} -CO ₃	A27	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
(Mg,Ni,Zn) ^{II} /Al/Sn ^{IV} -CO ₃	A28	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Mg/Al/Si ^{IV} -CO ₃	A29	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Mg/Al/Ti ^{IV} -CO ₃	A30	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Mg/Al/Zr ^{IV} -CO ₃	A31	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Zn/Ti ^{IV} -CO ₃	A32	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Zn/Zr ^{IV} -CO ₃	A33	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Cu/Ni/Al-CO ₃	A34	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Cu/Ni/Mg/Al-CO ₃	A35	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Co(2)Al(1)-CO ₃	A36	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Fe(2)Al(1)-CO ₃	A37	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Ni(3)Al(1)-CO ₃	A38	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Mg(2)Mn(1)-CO ₃	A39	Coprecipitação	100 °C 4h	-	-	Ar
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A40	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → monoaminofosfonato	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A41	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → fosfomolibdato	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A42	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → oxalato	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A43	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → benzoato	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A44	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → benzotriazol	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A45	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → quinaldato	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A46	Coprecipitação/ permuta aniônica	100 °C 4h	-	NO ₃ → dodecilbenzenosulfonato	Ar-N ₂

Zn(2)Al(1)-NO3	A47	Coprecipitação/ permuta aniónica	100 OC 4h	-	NO3 → MBT	Ar-N2
Zn(2)Al(1)-NO3 **	A48	Coprecipitação/ permuta aniónica	100 OC 4h	-	NO3 → VOx, então funcionalizado	Ar-N2
Mg(2)Al(1)-CO3	A49	Coprecipitação/ permuta aniónica	100 OC 4h	-	CO3 → PO4	Ar-N2
Mg(2)Al(1)- NO3	A66	Coprecipitação/ permuta aniónica, tipo pasta	-	-	NO3 → VOx	Ar-N2
Mg(2)Al(1)- NO3	A67	Coprecipitação/ permuta aniónica, suspensão	-	-	NO3 → MBT	Ar-N2
Zn(2)Al(1)-NO3	A68	Coprecipitação/ permuta aniónica	100 OC 4h	-	NO3 → MBT	Ar-N2

** Outras partículas de superfície funcionalizada com APS aminopropiltriétoxissilano por imersão numa solução aquosa etanólica diluída APS durante algumas horas, seguidamente lavada várias vezes e depois secada.

Fase HDL de arranque	Amostra	Condições de tratamento de calcinação e presença de fase HDL				Reidratação: tipo de aniões e concentração aniônica, tempo de imersão aquosa e de agitação da imersão			
SH starting material	A50	.	.	-	-	-	-	-	-
SH	A51	Calcinação total: sem presença de fase HDL	650 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	-	-	-	-
SH	A52	Calcinação total: sem presença de fase HDL	650 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	MoO ₄	0.1 mol	48 h	24 h
SH	A53	Calcinação total: sem presença de fase HDL	650 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	VO _x	0.1 mol	48 h	24 h
SH	A54	Calcinação Parcial: fase HDL ainda presente	300 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	MBT	0.1 mol	48 h	24 h
SH	A55	Calcinação Parcial: sem presença de fase HDL	400 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	MBT	0.1 mol	48 h	24 h
SH	A56	Calcinação Parcial: sem presença de fase HDL	500 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	MBT	0.1 mol	48 h	24 h
SH	A57	Calcinação total: sem presença de fase HDL	650 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	MBT	0.1 mol	48 h	24 h
SH	A58	Calcinação total: sem presença de fase HDL	650 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	H ₂ PO ₄	0.1 mol	48 h	24 h
SH	A59	Calcinação total: sem presença de fase HDL	650 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	tiosalicilato	0.1 mol	48 h	24 h
Mg(3)Al(1)-NO ₃ + *	A60	Calcinação Parcial: fase HDL ainda presente	300 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-NO ₃ + *	A61	Calcinação Parcial: sem presença de fase HDL	300 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A62	Calcinação Parcial: sem presença de fase HDL	300 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	H ₂ PO ₄	0.1 mol	48 h	24 h
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A63	Calcinação quase total: sem presença de fase HDL	450 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	H ₂ PO ₄	0.1 mol	48 h	24 h
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A64	Calcinação total: sem presença de fase HDL	650 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	H ₂ PO ₄	0.1 mol	48 h	24 h
Mg(3)Al(1)-NO ₃	A65	Calcinação total: sem presença de fase HDL	650 °C 2h	+1 °/min	-10 °/min	H ₂ PO ₄	0.1 mol	48 h	24 h

SH = Hidrotalcite sintética * + permuta aniônica NO₃ para CO₃ sob condições de armazenamento

A amostra HDL A49 é um resultado de permuta aniônica de um precursor de HDL à base de carbonato que continha apenas um teor muito baixo de aniões de fosfato substituindo o carbonato. Os aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão das fases HDL coprecipitadas foram intercalados principalmente, ou apenas, nas partículas de HDL, mas os aniões e/ou moléculas A inibidores de corrosão das amostras SH estavam principalmente, ou apenas, localizados na superfície exterior das partículas de HDL. O termo "fase HDL" diz respeito apenas às estruturas típicas de HDL e não a todas as variações de estrutura abrangidas pelo termo amplo que até cobre as fases do tipo HDL.

As composições de revestimento que se seguem são usadas nos exemplos seguintes e exemplos comparativos para serem aplicadas em folhas metálicas limpas ou lavadas:

1.) Como composições aquosas de pré-tratamento, às quais as partículas de HDL foram adicionados como pó, pasta ou suspensão:

B1 = composição à base de um vidro de água e de um composto de Zr com um pH de 9 ± 1 ;

B2 = composição à base de um vidro de água e de um aminosilano com um pH de $11 \pm 0,5$;

B3 = composição à base de um aminosilano e de um bis-silano com um de pH de $4 \pm 0,5$.

B4 = composição à base de gama-aminopropiltriétoxissilano APS com um pH de $9 \pm 0,5$.

B5 = composição à base de pelo menos um silano organofuncional, de um composto de titânio e/ou de zircônio, de catiões de metal e de pelo menos um aditivo com um pH de $4 \pm 0,5$.

2.) Como composições aquosas de passivação, às quais foram adicionadas as partículas de HDL como uma suspensão:

B6 = composição inorgânica à base de fosfato de zinco, agente complexante, catiões adicionais, silano e aditivos com um pH de $5,5 \pm 0,5$,

B7 = composição inorgânica-orgânica à base de fosfato de zinco, agente complexante, catiões adicionais, silano, polímero orgânicos catiónico e aditivos com um pH de $6 \pm 0,5$,

3.) Como composições primárias de pré-tratamento, às quais as partículas de HDL foram adicionados como um pó ou suspensão:

C1 = primário de pré-tratamento à base de um sistema de polímero de uma composição orgânica aquosa comercial com um pH de $8,5 \pm 0,5$ contendo policarbonato e aditivos.

C2 = primário de pré-tratamento isento de água à base de diluentes reactivos, polímero orgânico, fotoiniciador, inibidores de corrosão e aditivos.

Não foi aplicada qualquer composição de pré-tratamento antes da aplicação da composição primário de pré-tratamento.

4.) Como composição de primário, ao qual as partículas de HDL foram adicionados como um pó ou de suspensão:

D1 = composição não aquosa à base de resina epoxi - amina isenta de água, solvente orgânico, isocianatos e aditivos bloqueados, nanopartículas livres de inibidores de corrosão; antes da aplicação do revestimento primário, foi aplicada em primeiro lugar uma composição de pré-tratamento à base de polímero/copolímero orgânicos, fosfato, silano/silanol/siloxanos e catiões metálicos para gerar o revestimento pré-tratamento.

D2 = composição aquosa de primário à base de: 30% em peso de uma emulsão aquosa de bisfenol-diglicidiléter-A com um teor de resina de 38% m/ m, 16% em peso de partículas de dióxido de

titânio, 3% em peso partículas de fosfato de zinco, 17% em peso de pó de talco, 2,5% em peso de ácido silícico precipitado como partículas de acabamento, 7,5% em peso de dispersante, 7% em peso de uma mistura de álcool e 12% em peso de água, aqui calculado para uma soma de 100% em peso para um teor de 5% em peso de partículas de HDL. Como componente de endurecimento para D2, foi usado um aducto de poliamina com uma concentração de NH de 250 mol/kg.

D3 = composição aquosa de primário à base de 31% em peso de uma dispersão aquosa de resina de poliuretano com um teor de resina de 40% m/m, 20% em peso de partículas de dióxido de titânio, 3% em peso de partículas de fosfato de zinco, 13% em peso de pó de talco, 2% em peso de ácido silícico precipitado como partículas de acabamento, 7% em peso de dispersante, 3% em peso de uma mistura de álcool e 16% em peso de água, aqui calculado para uma soma de 100% em peso para um teor de 5% em peso de partículas de HDL. Como componente de endurecimento para D3, foi usada uma mistura de 90% em peso de um isocianato alifático oligomérico com uma concentração de isocianato de 20 mol/kg e de 10% em peso de um solvente ou mistura de solvente.

5.) Como composição galvanização, à qual as partículas de HDL foram adicionados como uma suspensão, para gerar uma galvanização num revestimento de pré-tratamento à base de silano:

E1 = composição comercial aquosa orgânica de revestimento por electrodeposição catódica à base de uma resina epóxi com um pH de $5,5 \pm 0,5$. Foi aplicada uma composição de pré-tratamento à base de silano e de zircónio antes da aplicação da composição de galvanização.

6.) Composição de tinta, à qual as partículas de HDL foram adicionadas como pó ou suspensão, para gerar um revestimento de

base ou um revestimento de acabamento:

F1 = composição aquosa, a qual pode ser utilizada para uma camada de base ou de acabamento, que tem uma composição semelhante a D2 mencionado acima, mas com um teor de resina mais elevado. Os revestimentos gerados eram cinzentos e não transparentes, mas poderiam ser facilmente geradas outras cores em vez de cinzento.

F2 = composição aquosa, que pode ser utilizada para uma camada de base ou de acabamento, que tem uma composição semelhante a D3 mencionado acima, mas com um teor mais elevado de resina. Os revestimentos gerados eram cinzentos e não transparentes, mas poderiam ser facilmente geradas outras cores em vez de cinzento.

Exemplos e exemplos comparativos para as composições de pré-tratamento e passivação, tal como está ilustrado nas Tabelas 4 a 8:

Várias composições aquosas de revestimento foram preparadas à base de água desionizada, às quais foram adicionados a composição de base com os principais constituintes de uma composição de pré-tratamento, as partículas de HDL e opcionalmente outros componentes adicionais. Tal como a composição de base B1, foi usado uma composição aquosa diluída à base de vidro de água de potássio e um composto de Zr com um pH de $9 \pm 0,5$. A pedido, foi adicionada uma quantidade adicional de um inibidor de corrosão B, como o 2-mercaptobenzotiazol MBT ou uma quantidade adicional de um agente modificador de superfície em particular para a estabilização da dispersão aquosa. Para a primeira série de composições de pré-tratamento antes do revestimento orgânico, a

Tabela 4 mostra os resultados excelentes dos exemplos E1 a E6 em comparação com os exemplos comparativos CE7 para CE9 de composições idênticas, mas isentas de HDL e em comparação com o exemplo comparativo CE10 de uma composição de pré-tratamento à base de cromato e utilizada típica e comercialmente. Em folhas de aço galvanizado a quente de qualidade automóvel, HDG EA, estas composições foram aplicadas por revestimento em barras em laboratório, para que - mesmo devido a uma ondulação muito ligeira destas folhas -, se verificavam diferenças ligeiras do líquido e do filme seco aplicados. Após secagem a 80 °C. temperatura máxima do metal, foi aplicado um sistema de tinta de dois componentes P1 consistindo num primário arquitectural com uma espessura de filme seco com cerca de 5 µm de e num acabamento arquitectural com uma espessura de filme seco de cerca de 20 µm. Em seguida foi feito um teste de névoa salina neutra NSST de acordo com a norma DIN EN ISO 9227 e ensaio de dobragem em T de acordo com a norma DIN EN 13523-7. Para o NSST, cada um dos dados foi medidos tipicamente em três painéis diferentes,. Para o ensaio de dobragem em T, os dados foram tipicamente medidos em quatro superfícies de dois diferentes painéis cada. Para os dados de aderência da tinta de um ensaio de dobragem em T, os dados T0 ou T1 no intervalo de 0 a 5 são dados excelentes, de modo que os dados para os revestimentos contendo HDL são realmente excelentes. CE 10 para o padrão de cromato indica já dados muito bons para a resistência à corrosão e aderência da tinta.

Obtiveram-se praticamente os mesmos excelentes resultados para as experiências da Tabela 4, nas quais se mantiveram as mesmas composições e condições, mas nas quais as partículas de HDL A11 foram trocadas com as partículas de HDL A66, que não diminuíram durante a preparação, uma vez que não foi usada

nenhuma célula vibratória VC.

Para as composições dos exemplos comparativos CE7 a CE9, não foram adicionadas partículas de HDL, mas foram utilizadas as mesmas concentrações e a mesma adição de MBT como inibidor de corrosão B separado, como nos exemplos de acordo com o invento, mostrando, para baixos teores de MBT, uma resistência à corrosão significativamente pior, e sempre - independente da concentração de MBT - uma aderência da tinta muito pior.

A composição de cromato comercial Gardobond® C 4504 foi adicionada a água desionizada para se obter uma concentração de 45 g/l de solução do banho para CE10. O peso do revestimento resultante era de cerca de 17 mg/m² de Cr. Devido a este peso do revestimento de Cr relativamente alto, os dados para o HDL contendo pré-tratamentos de apenas 3-8 mg/m² indicam que mesmo uma pequena adição de partículas de HDL, respectivamente, de uma adição muito pequena de partículas de HDL em conjunto com uma muito pequena ou pequena quantidade adicional de um inibidor de corrosão resulta em propriedades de revestimento realmente superiores.

Na Tabela 5 foi estudada a influência da quantidade de diferentes materiais de HDL em partículas, de uma combinação de diferentes materiais de HDL em partículas e de uma adição opcional de um inibidor de corrosão separado B.

Na Tabela 5 para as composições de pré-tratamento, o efeito positivo da adição de partículas de HDL e, opcionalmente, de um inibidor B de corrosão adicionado separadamente de um outro tipo de aniões inibidores de corrosão (E18) está claramente demonstrado. O efeito do invento a) da adição de partículas de HDL e b) da adição de um inibidor B de corrosão separada na melhor resistência à corrosão ou na melhorada resistência à corrosão e na aderência da tinta está

mostrado muito claramente.

Obtiveram-se praticamente os mesmos excelentes resultados tal como para A11 e A66 para as experiências, nas quais foram utilizadas as mesmas composições e nas quais foram mantidas as mesmas condições, mas onde as partículas A11 de HDL foram trocadas pelas partículas de HDL de preparação diferente, com uma composição de base diferente e/ou carga diferente com aniões e/ou moléculas A, tal como está ilustrado nas Tabelas 5 a 7.

Os dados do teste em névoa salina encontrado estão entre aceitáveis e excelente. Os dados do ensaio de dobragem em T compreendidos no intervalo entre <5 a 6 são excelentes, mas apenas 0 são superiores para tais revestimentos. E11 foi preparado de novo e é comparável com E4. E13 mostra que uma adição muito alta de partículas de HDL pode por vezes conduzir a resultados piores, talvez porque pode acontecer que muitos locais dentro do filme sejam alterados.

Além disso, nalguns casos, tal como está ilustrado na Tabela 6, foi adicionado um agente de modificação de superfície para a estabilização da dispersão HDL numa etapa de preparação intermédia ou numa fase final, e que é, em geral, adicionado, de preferência, numa quantidade entre 0,001 e 2% em peso.

Na Tabela 7 obtiveram-se resultados comparáveis com as diferentes composições de pré-tratamento.

Na Tabela 8, na qual foram utilizados a mesma composições respectivamente composição semelhante, e na qual também foram mantidas onde as mesmas condições, as partículas A11 de HDL foram utilizados numa composição de pré-tratamento comercial e em duas composições de passivação diferentes, mas também foram testadas misturas de diferentes partículas de HDL de processo de preparação diferente, de composição diferente e de carga

aniónica diferente.

Exemplos e exemplos comparativos para composições de primários, composições primárias de pré-tratamento e composições de galvanização, tal como está ilustrado nas Tabelas 9 e 10:

Na Tabela 9, as superfícies de aço electrogalvanizado (EG) foram testadas com uma composição não aquosa de primário contendo partículas calcinadas, calcinadas e reidratadas, respectivamente partículas de HDL coprecipitadas.

Na Tabela 10, as superfícies das folhas de aço revestidas Galvalume® (GA) e de folhas de aço galvanizadas a quente (HDG) foram testadas com uma composição aquosa de primário de pré-tratamento, respectivamente não aquosa e com uma composição de galvanização aquosa. Aqui é mostrada uma comparação da utilização de partículas de HDL preparadas de forma diferente, usando partículas de HDL adicionalmente calcinadas e calcinadas e reidratadas.

As composições de revestimento aquosas e não aquosas foram preparadas à base de água desionizada ou à base de pelo menos um solvente orgânico ou diluente reactivo. À composição de base com os constituintes principais de uma composição não aquosa de primário, de um ou de uma composição aquosa ou não aquosa de primário de pré-tratamento ou de uma composição aquosa de revestimento de electrodeposição catódica, foram adicionadas partículas de HDL e, opcionalmente, outros componentes, como um aditivo. À composição de primário não aquoso foram adicionadas partículas de HDL antes de uma passo de moagem com um moinho de bolas. Antes de revestimento das composições D1 e E1, foi aplicado um pré-tratamento, tal como mencionado acima. As

composições de revestimento foram aplicadas com um aplicador espiralado. Os revestimentos húmidos de C1 foram secos a 80 °C, temperatura máxima do metal. Para C2, foi usada radiação UV para reticular o revestimento seco. Para D1 e E1 foi utilizada uma temperatura compreendida no intervalo de 150 a 250 °C, dependendo das condições de reticulação necessárias. Não foi aplicado posteriormente qualquer outro revestimento orgânico. Em seguida, o teste foi realizado. Para NSST, cada um dos dados foi tipicamente medido em três painéis diferentes.

Instruções gerais para a produção de um primário respectivamente composições de tinta D2, D3, F1 e F2 das tabelas 11 a 13:

Em primeiro lugar, água e solvente orgânico foram misturados numa câmara de água para arrefecimento. Em seguida, aditivos, como os que são normalmente utilizados para composições de primários ou de tinta, como um antiespumante, um agente molhante e/ou um aditivo anti-incrustante foram adicionados à mistura por agitação com uma roda dentada, a uma velocidade periférica de 900 a 1000 rpm num tanque de dissolução. Então, foram feitas da mesma maneira todas as adições em pó, como corantes e pigmentos de branqueamento, por exemplo dióxido de titânio, agentes de enchimento, por exemplo talco, e pigmentos inibidores de corrosão, por exemplo, fosfato de zinco, mas a uma velocidade periférica de 900 a 2000 rpm. Em seguida, se desejado, foram misturadas as partículas de HDL, antes de mais 15 minutos de agitação a uma velocidade periférica de 2000 rpm. As partículas de HDL poderiam ser adicionadas como um pó ou - mais preferivelmente - como dispersão. Seguidamente a roda de dentes foi substituída por um

disco de polietileno. Contas de vidro foram então adicionados sob agitação à suspensão, de preferência sob condições para gerar um efeito de bico. De seguida, a suspensão foi moída num tanque de dissolução a uma velocidade periférica de 2000 a 3000 rpm. A suspensão exibiu um grau de moagem no máximo de 20 µm após moagem, medida de acordo com a norma ISO 1524 com uma fineza de moagem. De seguida as contas de vidro foram peneiradas. Agora, a emulsão e/ou dispersão do ligante orgânico foram adicionadas sob agitação num tanque de dissolução usando novamente uma roda dentada. De seguida, outros aditivos, como um agente de nivelamento, um pigmento de acabamento e/ou um solvente como agente filmogénico foram adicionados sob agitação. Para evitar a aglomeração, foram agitados a uma velocidade periférica de 900 a 1000 rpm. Além disso, foram misturados um agente reológico e água. No caso de deverem ser usadas partículas de HDL que são mais sensíveis sob forte agitação, tais partículas só deveriam ser adicionadas a uma velocidade periférica de 900 a 1000 rpm. Finalmente, a suspensão foi agitada, para se obter uma dispersão homogénea, a uma velocidade periférica de 1000 a 1500 rpm durante 15 minutos, e o teor de água desses *master batch* ajustado, se necessário. Típico para as composições de primário e de tinta das Tabelas 12 e 13, o teor de constituintes não voláteis dos *master batch* deve estar compreendido num intervalo de 64-68% em peso.

Para os exemplos e exemplos comparativos para D2, D3, F1 e F2 das Tabelas 11 a 13, como endurecedor de reticulação, foi utilizado um aducto de poliamina disponível comercialmente para as composições baseadas em epóxi, enquanto um isocianato alifático oligomérico com 20 mol/kg de grupos isocianato e com um solvente orgânico foi utilizado para as composições à base

de poliuretano. Antes de sua aplicação, o endurecedor foi misturado a estes *master batch* de epoxi, respectivamente à base de poliuretano numa proporção em peso de 1:1 em relação à quantidade de grupos epoxi e grupos NH, respectivamente numa proporção em peso de 1:1,5, em relação à quantidade de grupos hidroxil e grupos isocianato. Estas composições foram agitadas manualmente até à homogeneidade e foram diluídos com água para estarem prontas para a aplicação.

Tal como composições de tinta F1 e F2, composições semelhantes, como as D2, respectivamente D3, foram preparadas da mesma maneira, usando as mesmas endurecedores. As composições D2, respectivamente D3, foram então aplicadas a superfícies de folhas de liga de alumínio AA2024 não revestidas, que tinha sido tratada antes, quer por uma composição de decapagem à base de ácido crómico, quer por anodização com uma composição aquosa à base de ácido tartárico e ácido sulfúrico. A variação destas duas ligas e dos dois tipos de "pré-tratamento" está aqui resumida em "A)" e nos campos de propriedades correspondentes das Tabelas 11 e 12.

As folhas A) foram revestidas com a composição de primário D2 ou D3 com o auxílio de um sistema de pistola de pulverização de tinta SATA jet 3000 com uma pressão de pulverização de 2,5 bar. Durante o trabalho transversal num lado de cada folha com ar circundante a 21 °C e 50% de humidade, foi aplicado um revestimento húmido de cerca de 50 µm, o que corresponde a um revestimento primário de cerca de 20 µm. Estas folhas foram deixadas a secar e a envelhecer durante sete dias à temperatura ambiente ou com um tempo de evaporação de 15 min à temperatura ambiente e seguidamente num forno durante 1 hora a uma temperatura até 80 °C.

As composições de tinta F1 e F2 foram aplicadas sobre

folhas preparadas de liga de alumínio AA2024 que são aqui referidas como A1). Estas folhas tinham sido primeiro limpas com uma solução alcalina desengordurante standard, comercialmente disponível, Metaclean® T2001, ou com a solução alcalina standard de limpeza P3 Almeco® 51 e com a solução ácido *desmutting* standard Turco® Liquid Smut Go NC, enxaguadas com água e secas, pré-tratadas com uma composição aquosa de revestimento de conversão à base de um composto de crómio (III) e de um fluoreto complexo de zircónio, secas e depois revestidas com um revestimento primário da composição D3, tal como no exemplo comparativo CE78 com um revestimento de filme seco de 20 µm e finalmente, após secagem e envelhecimento, o revestimento primário de forma idêntica revestido com as composições de revestimento de acabamento F1 ou F2 por pulverização com o auxílio de um sistema de pistola de pulverização de tinta e tratamento destas folhas revestidas da mesma maneira que os revestimentos primários prévios. Em seguida, estas folhas revestidas foram secas à temperatura ambiente ao longo de 7 dias ou com um tempo de evaporação de 15 min à temperatura ambiente, seguindo-se um forno durante 1 hora a uma temperatura até 80° C. Geraram-se, desta forma, revestimentos com cerca de 20 µm de espessura, que poderiam ser usados como um revestimento de base ou de acabamento.

Para a produção de sistemas de revestimento com base em pelo menos dois tipos diferentes de revestimento contendo partículas de HDL da Tabela 13:

As diferentes composições foram aplicadas em folhas de liga de alumínio não revestidas AA2024 que são aqui identificadas por A1) como já foi mencionado acima, mas com as

excepções a seguir mencionadas. Estas folhas tinham sido primeiro limpas com uma solução alcalina de limpeza, enxaguadas e secas, tal como referido acima para a F1 e F2, pré-tratadas com uma composição aquosa B5 de revestimento de conversão à base do silano organofuncional, de um composto de titânio e de zircónio, de catiões metálicos, de aditivos e, opcionalmente, de 1% em peso de partículas de HDL A11, secas e depois revestidas com um revestimento primário da composição D3 contendo opcionalmente 5% em peso de partículas de HDL A16, como no exemplo E83 de um revestimento de filme seco de 20 µm e finalmente secas e envelhecidas durante 7 dias à temperatura ambiente ou com um tempo de evaporação de 15 min à temperatura ambiente, seguindo-se um forno durante 1 hora a uma temperatura até 80 °C.

Então, as folhas revestidas com dois revestimentos diferentes estavam prontas. Para as folhas revestidas com três revestimentos diferentes, foi usado em primeiro lugar o processo acima referido. Então, a composição de acabamento F1, contendo opcionalmente 5% em peso de partículas de HDL A68 como no exemplo E86 foi aplicada e seca da maneira mencionada acima, para gerar revestimentos de acabamento com uma espessura de cerca de 20 µm. Quando se utilizam partículas de HDL exibindo um teor de aniões MBT como no exemplo E93, obtém-se uma superfície de acabamento hidrófoba exibindo um ângulo de contacto contido num intervalo de 100° a 120°, para que uma certa hidrofobicidade da superfície do revestimento gerado permita propriedades anti-contaminação.

As folhas revestidas, especialmente das amostras das Tabelas 11 a 13, foram testados nos ensaios seguintes:

- 1.) Foi efectuado o teste de nevoeiro salino de acordo com

a norma DIN EN ISO 9227 após rebaixamento de uma cruz "X" por meio de gravação com um *gravograph* até danificar o material metálico. Foi executado um nevoeiro salino contínuo solução aquosa de cloreto de sódio a 5% durante 3000 h numa câmara de nevoeiro salino. Determinação do grau de infiltração de corrosão a partir do corte de acordo com a ISO 4628-8 e da extensão de empolamento de acordo com a ISO 4628-2: os resultados da infiltração foram avaliados em comparação com o sistema de referência. Nenhuma bolha permitida: 0 (S0).

2.) Foi executado teste Filiforme de acordo com a norma DIN EN 3665 após rebaixamento de uma cruz "X" por meio de gravação com um *gravograph* até danificar o material metálico, teste ao longo de 1 h em ácido clorídrico fumante à temperatura ambiente e, em seguida, 1000 h numa câmara climatizada a 40 °C e humidade relativa do ar de 80%. Determinação dos seis filamentos de corrosão mais longos e do seu valor médio.

3.) Teste de aderência de acordo com a norma DIN EN ISO 2409 com fita adesiva Tesa® 4657: Exigida aderência de Gt 0.

4.) Dobragem da folha revestida num mandril com um diâmetro de 2 mm num ensaio de dobragem com mandril de acordo com a norma ISO 1519, à temperatura ambiente. Não são permitidas fissuras no revestimento.

Todos os outros ensaios B): Todos os resultados do teste têm de estar dentro dos intervalos de dados exigidos.

5) Resistência à riscagem de acordo com a norma ISO 1518 com um testador Erichsen manual de mão com uma ponta de 1 mm. Não é permitida fissuração do revestimento para inspeção visual.

6.) 14 dias de armazenagem em água à temperatura ambiente de acordo com a ISO 2812-2 com um teste adicional 3 (aderência) e teste 5 (resistência à riscagem), bem como com determinação

visual da extensão da formação de bolhas de acordo com a norma ISO 4628-2. Aderência: permitido um máximo de 1 Gt. Resistência à riscagem: exigidos pelo menos 12 N sem danificar o revestimento de tinta até ao material de substrato. Não são permitidas bolhas: 0 (S0).

7.) tempo de armazenamento de 1000 h em Skydrol LD-4, um fluido hidráulico à base de éster de ácido fosfórico, a 70 °C de acordo com a norma ISO 2812-1 com o teste adicional 5 (resistência à riscagem) após a limpeza com éter de petróleo. Resistência à riscagem: exigidos pelo menos 12 N sem danificar o revestimento de tinta até ao material de substrato.

Os resultados destes testes estão resumidos para todas estas variantes de superfícies metálicas e de pré-tratamentos A) nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 4: Síntese das composições de revestimento e das propriedades de revestimentos à base da composição de pré-tratamento B1, dependendo da quantidade e do tipo de partículas de HDL coprecipitadas e com permuta aniônica e de um inibidor de corrosão B em comparação com cromato

Adição/Propriedade/ Exemplo	Amostra	E1	E2	E3	E4	E5	E6	CE7	CE8	CE9	CE10
Composição de base aquosa de pré-tratamento		B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	GB C 4504
Concentração de composição de base aquosa		1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	0
Zn(2)Al(1)-VO _x VC	A11	A11	A11	A11	-	-	-	-	-	-	-
Mg(2)Al(1)-VO _x	A66	-	-	-	A66	A66	A66	-	-	-	-
Teor de HDL		1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	1 %p	0	0	0	0
Inibidor de corrosão adicional B = MBT		0	0.01 %p	0.1 %p	0	0.01 %p	0.1 %p	0	0.01 %p	0.1 %p	0
Peso do revestimento para Si cerca de... mg/m ²		3	7	3	7	7	7	4	8	8	0
Sistema de pintura	5 + 20 µm	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
Superfície metálica		Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente	Galvanizada a quente
Ensaio de nevoeiro salino neutro:											
216 h		2.2	< 1.0	1.4	1.4	< 1.0	1.0	2.8	2.9	2.2	<1.0

504 h	2.8	1.0	2.3	2.0	1.0	1.2	4.0	4.1	2.4	1.2
696 h	3.1	1.9	2.3	2.3	1.4	1.6	> 5.0	4.6	2.5	1.9
1008 h	3.5	2.4	3.3	2.7	2.2	2.3	n.d.	> 5.0	3.1	2.4
Ensaio de dobragem em T:										
T0	< 5	≤ 5	7.5	7.5	6	6	18	< 17	38	20
T1	< 5	≤ 5	< 5	< 5	< 5	< 5	18	15	33	5