



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

(11) PI 0620889-4 B1

(22) Data do Depósito: 20/12/2006

(45) Data de Concessão: 11/07/2017



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, E SUBSTRATO REVESTIDO

(51) Int.Cl.: C09D 183/04; C09D 5/10; C08K 3/08

(30) Prioridade Unionista: 02/01/2006 EP 06 100020.4, 06/02/2006 US 60/765,221

(73) Titular(es): AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B. V.

(72) Inventor(es): LESLEY MICHELLE HAMILTON; TREVOR MICHAEL WILLS; ADRIAN FERGUSON ANDREWS; MARIE CLARE HALLIDAY

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para “**COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, E SUBSTRATO REVESTIDO**”.

A presente invenção refere-se a composições de revestimento que podem ser usadas para preparar um revestimento resistente ao calor e/ou um revestimento de proteção contra corrosão em um substrato. A composição de revestimento pode ser curada a baixas temperaturas e pode ser desenvolvida com uma pequena quantidade de solvente orgânico.

A US 3.412.063 refere-se a composições de revestimento resistentes ao calor e curáveis a baixa temperatura com base de ortossilicato de tetraetila hidrolisado e óxido de alumínio. A JP 1988-90577 descreve revestimentos resistentes ao calor compreendendo um silicato de alquila ou um produto de sua condensação, um titanato de alquila ou um seu composto quelato, e uma resina orgânica. A US 3.846.359 descreve composições de revestimento curáveis pela secagem ao ar compreendendo um silicato de alquila e/ou um polissilicato de alquila, um titanato de alquila e/ou um polititanato de alquila, uma resina formadora de película, tal como uma resina de silicone, e os solventes orgânicos convencionais.

O objetivo da presente invenção é fornecer uma composição de revestimento que possa ser desenvolvida de forma a ter uma viscosidade suficientemente baixa para ser pulverizada sobre um substrato sem ter que ser preaquecida e apesar disso possa ser desenvolvida de forma que cumpra a legislação atual sobre teor orgânico volátil (VOC). O objetivo é fornecer um revestimento de altos sólidos compatível com VOC que seja curável à temperatura ambiente. Pode ser possível aplicar-se o revestimento por meio de aplicação de spray, pincel e/ou rolo a substratos à temperatura ambiente e a substratos aquecidos, por exemplo, substratos a uma temperatura de 150°C.

O revestimento preparado a partir da composição de revestimento deve fornecer resistência à corrosão não apenas a baixas, mas também a altas temperaturas, por exemplo, na faixa de -30°C a +400°C, ou, por exemplo, sob circunstâncias criogênicas, - 196°C até a temperatura ambiente. Em particular, o revestimento deve fornecer resistência à corrosão ao aço car-

bono (aço normal) a uma temperatura na faixa de -4°C a $+150^{\circ}\text{C}$ ou fornecer resistência à corrosão ao aço inoxidável a uma temperatura na faixa de $+50^{\circ}\text{C}$ a $+150^{\circ}\text{C}$.

5 A composição de revestimento pode ser resistente ao calor e a fraturas, mesmo quando operando a altas temperaturas ou através de temperaturas cíclicas. Preferivelmente o revestimento apresenta resistência ao calor e a fraturas em ciclos com um aquecimento e/ou taxa de resfriamento muito rápidos. Preferivelmente o revestimento deve ser capaz de resistir a um teste no qual um substrato revestido é aquecido até uma temperatura de 10 400°C e então colocado em um recipiente com água à temperatura ambiente. Adicional ou alternativamente, o revestimento deve ser capaz de resistir a uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ou de ser colocado diretamente em um forno aquecido. Preferivelmente, quando aplicado a um tubo, o revestimento deve ser capaz de suportar vapor que passe subitamente pelo tubo.

15 Preferivelmente, a cura do revestimento para se obter boa resistência à corrosão não requer aquecimento. O revestimento deve fornecer resistência à corrosão quando curado à temperatura ambiente.

Quando o equipamento está operando a uma temperatura acima de 120°C , e especialmente acima de 150°C , a corrosão normalmente não é 20 um problema. Todavia, algumas vezes a temperatura do equipamento precisa ser diminuída, por exemplo, devido à manutenção ou devido à reengenharia. Quando resfriando, a corrosão se torna um problema. Esse é especialmente o caso quando o equipamento fica molhado, por exemplo, devido à condensação. O problema de corrosão é ainda pior quando sais estão presentes. Sais podem estar presentes no ar, por exemplo, especialmente próximo à água do mar, sais podem vir de uma névoa de água do mar, e o vapor das torres de resfriamento podem conter sais. A água e/ou os sais podem ainda alcançar a superfície de um tubo isolado quando houver um vazamento no isolamento. Um outro objetivo, então, é preparar um revestimen- 25 to que possa suportar o calor e também fornecer resistência à corrosão. 30

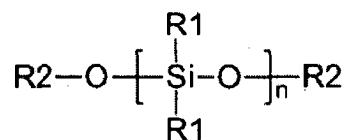
Um outro objetivo é uma composição de revestimento que possa fornecer proteção contra a corrosão para o aço sob isolamento (térmico).

Isto porque o ingresso da umidade nos materiais de isolamento convencionais geralmente resulta na corrosão acelerada da superfície do aço base.

Preferivelmente deve ser possível alcançar as propriedades requeridas quando o revestimento for aplicado diretamente ao metal, pelo uso de apenas uma ou duas camadas de revestimento de alta construção. Alternativamente, deve ser possível alcançar as propriedades requeridas quando o revestimento for aplicado a um metal que é preparado com um primer rico em zinco. Deve também ser possível obter-se as propriedades requeridas quando o revestimento for aplicado diretamente ao metal e, então, isolado.

A composição de revestimento curável à temperatura ambiente conforme a presente invenção compreende:

- um polissiloxano linear ou ramificado tendo a fórmula:



onde cada R1 é selecionado independentemente do grupo de alquila, arila, grupos alcóxi tendo até oito átomos de carbono, e grupos O-Si(OR3)3, onde cada R3 tem independentemente o mesmo significado que R1, cada R2 é selecionado do grupo de hidrogênio e grupos alquila e arila tendo até oito átomos de carbono, e onde n é selecionado de forma que o número do peso molecular médio de Mn do polissiloxano está na faixa de cerca de 200 até cerca de 6000,

- um ou mais titanatos de alquila,
- um ou mais excipientes ou pigmentos tais como talco e/ou mica,
- flocos de alumínio, e
- opcionalmente um ortossilicato de alquila ou um produto da sua condensação.

As composições de revestimento da presente invenção mostram as vantagens que foram almejadas. Elas podem ser curadas a temperaturas ambientes. A cura do revestimento para se obter uma boa resistência à corrosão não requer aquecimento. O revestimento fornecerá resistência à corrosão ao nível de cura à temperatura ambiente. Todavia, o aquecimento do

revestimento, por exemplo, até 200°C, aumenta suas propriedades, tais como sua resistência à corrosão. Também as propriedades mecânicas são aumentadas com o aquecimento. Tal aquecimento pode resultar em outra cura. O aquecimento pode resultar em mais encadeamentos cruzados.

5 As composições de revestimento da presente invenção podem ser desenvolvidas com uma pequena quantidade de solvente orgânico enquanto elas ainda têm uma viscosidade suficientemente baixa para aplicação por pulverização, sem necessitarem ser preaquecidas. Os revestimentos são fáceis de serem aplicados uma vez que eles podem ser aplicados por meio
10 de, por exemplo, spray abafado, spray aerado, pincel e rolo. Uma vantagem adicional das composições de revestimento é que elas são adequadas para aplicação in-situ a substratos de aço operando a temperaturas de até 150°C.

Os revestimentos preparados usando-se uma composição de revestimento conforme a presente invenção são duráveis e podem tolerar
15 danos mecânicos.

Os revestimentos fornecem proteção à corrosão ao aço tanto no serviço atmosférico quanto sob operação de isolamento térmico a temperaturas de operação contínuas entre -30°C e 400°C. Eles podem também fornecer proteção contra a corrosão ao aço e são resistentes a calor. Eles po-
20 dem fornecer proteção a corrosão ao aço tanto no serviço atmosférico quanto em operação sob isolamento térmico em condições térmicas cíclicas entre -30°C até 400°C sem a necessidade de cura com aquecimento adicional, antes de ser colocada em serviço. Eles podem também fornecer proteção contra a corrosão ao aço sob circunstâncias criogênicas. É ainda possível
25 desenvolver uma composição de revestimento conforme a presente invenção que fornece uma proteção eficaz à operação siderúrgica sob condições cíclicas na faixa de temperatura crítica de 60 – 150°C. Devido à sua alta resistência às fraturas, os revestimentos conforme a invenção fornecem excelente proteção contra a corrosão sob ciclos de temperatura variando de cir-
30 cunstâncias criogênicas até a ambiente.

Um revestimento conforme a presente invenção é adequado para fornecer proteção contra a corrosão aos produtos de aço tanto no serviço

atmosférico quanto sob isolamento térmico. Adicionalmente, é adequado como uma camada anticorrosão em substratos que são submetidos à umidade cíclica e condições secas, tanto em serviço atmosférico quanto sob isolamento térmico. O revestimento é também resistente ao choque térmico experimentado durante a ciclagem de temperatura rápida.

As composições de revestimento conforme a presente invenção, são idealmente adequadas para uso no processo químico, produções em alto mar, indústrias petroquímica e de energia, especialmente refinarias, unidades de processamento e unidades criogênicas, encanamentos, chaminés, recipientes, chaminés de queimadores, escapamentos, fornos, exteriores de reatores, estações de força, passagens, e outras estruturas. Volumes significativos de produtos de aço isolados e não isolados podem ser revestidos com uma única especificação, reduzindo com isso a complexidade da programação de trabalho e facilitando a programação de manutenção.

O alongamento de ruptura de revestimentos preparados com uma composição de revestimento conforme a presente invenção é de menos de 100 por cento, preferivelmente menos de 20 por cento, mais preferivelmente menos de 5 por cento. A temperatura de transição do vidro, T_g , de películas curadas preparadas com uma composição de revestimento conforme a presente invenção é maior que 0°C , preferivelmente maiores que 10°C , mais preferivelmente maior que 25°C . A temperatura de transição do vidro (T_g) de uma película de revestimento curada pode, por exemplo, ser medida conforme o método ASTM E1356-98 que é um teste padrão para transferência da temperatura de transição do vidro por Calorimetria por Varredura Diferencial para análise térmica diferencial. A calibração do equipamento de teste pode ser executada conforme, por exemplo, o método da ASTM E967-03, que é um método de teste padrão para calibração de temperaturas de um Calorímetro de varredura diferencial.

A composição de revestimento da presente invenção tem preferivelmente um teor orgânico volátil (VOC) de menos de 650 gramas por litro, mais preferivelmente menos de 430 gramas por litro. Mais preferivelmente ainda, a composição de revestimento compreende um VOC de menos de

340 gramas por litro, e ainda mais preferivelmente ainda um VOC de menos de 250 gramas por litro. O(s) solvente(s) orgânico(s) que pode(m) ser liberado(s) durante a cura da composição de revestimento contribui(em) para o VOC. O teor de sólidos de uma composição conforme a presente invenção é
5 preferivelmente maior que 60 por cento em peso, mais preferivelmente maior que 70 por cento em peso, ainda mais preferivelmente maior que 80 por cento em peso, com base na composição de revestimento total.

O polissiloxano que está presente na composição de revestimento conforme a invenção pode ser linear ou ramificada. O polissiloxano
10 pode compreender grupos metila e/ou fenila, juntamente com grupos alcóxi. Opcionalmente, o polissiloxano compreende grupos metila, grupos fenila, e grupos alcóxi, e nenhum outro tipo de grupos R1, R2 ou R3.

Conforme declarado acima, cada R1 do polissiloxano é selecionado independentemente do grupo de alquila, arila, grupos alcóxi até oito
15 átomos de carbono, e grupos $\text{OSi}(\text{OR}_3)_3$, onde cada R3 tem independentemente o mesmo significado que R1, cada R2 é selecionado do grupo de hidrogênio e grupos alquila ou arila tendo até oito átomos de carbono. Em uma configuração, o polissiloxano presente na composição de revestimento compreende grupos metila e fenila.

20 Para o polissiloxano, n é selecionado de forma que o peso molecular médio do polissiloxano seja maior que cerca de 500, preferivelmente maior que cerca de 500, e menor que cerca de 6000, preferivelmente menor que cerca de 5000. O polissiloxano preferivelmente não compreende grupos epóxi ou ácido. O polissiloxano pode ser preparado usando-se clorossilanos,
25 por exemplo, de uma mistura de monômeros e cíclicos.

O titanato de alquila presente na composição de revestimento conforme a invenção pode ser um titanato monomérico, um poli (titanato de alquila), ou uma mistura de titanato(s) monomérico(s) e/ou titanato(s) de polialquila. Os grupos alquila no titanato de alquila preferivelmente contêm três
30 a oito átomos de carbono, mais preferivelmente três a quatro átomos de carbono. Um poli (titanato de alquila) adequado para uso na presente invenção pode ser linear ou ramificado. Exemplos adequados incluem titanato de buti-

la, titanato de isopropila ou suas misturas.

O talco que pode estar presente na composição de revestimento conforme a invenção é normalmente um pó. É um silicato de magnésio compreendendo $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ele normalmente é um silicato de magnésio hidratado monoclinico, $\text{MgSi}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Ele geralmente é sólido e em forma de folhas e é um mineral comum. Preferivelmente, é usado talco plano.

Em uma configuração, é usado um talco de tamanho micro, tendo a seguinte distribuição de tamanho de partículas: um corte superior a cerca de 10 a 20 microns,. Preferivelmente a cerca de 12 a 16 microns, um tamanho médio de partícula de cerca de 2 a 8 microns, preferivelmente de cerca de 3 a 5 microns, e 20 a 30 por cento em peso de partículas tendo um tamanho abaixo de 2 microns.

Os flocos de alumínio presentes na composição de revestimento conforme a invenção podem, por exemplo, ter um tamanho de partículas variando de 1 a 100 microns () na dimensão mais longa e 0,05 a 2 microns (μm) de espessura. Convencionalmente, flocos de alumínio são produzidos pela moagem de partículas de alumínio granulares ou esféricas em um solvente. Solventes adequados são, por exemplo, metóxi propanol, aguarrás mineral ("white spirit"), um solvente aromático, ou uma mistura de solventes.

Normalmente também um lubrificante é adicionado às partículas de alumínio antes ou durante a moagem. O lubrificante pode, por exemplo, ser um ácido graxo contendo hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. O produto obtido normalmente é uma pasta. A pasta normalmente compreende flocos de alumínio revestidos de lubrificante e solvente.

A escolha dos lubrificantes de moagem leva à produção de flocos de alumínio ou do tipo folha ou diferente do tipo folha. Por exemplo, o ácido esteárico pode ser usado para se obter flocos de alumínio do tipo folha, e o ácido oléico pode ser usado para se obter flocos de alumínio diferentes do tipo folha. Flocos do tipo folha tendem a se tornar arranjados em uma orientação geralmente plana quando presentes em uma composição de revestimento; eles podem formar uma camada onde os flocos sobrepostos são orientados paralelamente à superfície do revestimento. Em uma composição

de revestimento conforme a presente invenção, preferivelmente estão presentes flocos do tipo folha.

Em uma configuração, o tamanho médio de partícula dos flocos de alumínio usados está entre 10 e 30 microns, conforme analisado de acordo com a ISSO 1247. Nesse caso o tamanho médio de partícula está preferivelmente entre 10 e 25 microns.

O ortossilicato de alquila, ou um produto de sua condensação, que pode estar presente na composição de revestimento pode, por exemplo, compreender grupos alquila com um a oito átomos de carbono. Se um ortossilicato de alquila for usado, opcionalmente é usado um produto da condensação de ortossilicato de alquila.

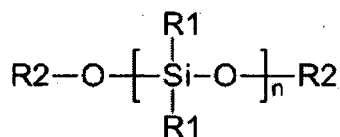
Em uma configuração, um ortossilicato de etila hidrolisado está presente na composição de revestimento. O produto da condensação é uma mistura que pode compreender condensados monoméricos e vários condensados oligoméricos e cíclicos de ortossilicato de etila. O produto da condensação preferivelmente contém uma quantidade de silício de 30-50 por cento em peso, mais preferivelmente 40-45 por cento em peso; em outras palavras, o produto de condensação contém preferivelmente 35-50, mais preferivelmente 40-45 por cento em peso de SiO_2 , calculado no peso total do produto da condensação. Se um ortossilicato de etila hidrolisado for usado, preferivelmente é usado um produto da condensação de ortossilicato de tetraetila.

Uma composição de revestimento conforme a presente invenção preferivelmente compreende 10 a 50% em peso, mais preferivelmente 10 a 40% em peso, ainda mais preferivelmente 20 a 40% em peso, e o mais preferível 15 a 30% em peso de polissiloxano ou de uma mistura de polissiloxanos, calculado sobre o peso total da composição de revestimento não curada. O titanato de alquila ou uma mistura de titanato de alquila pode, por exemplo, estar presente em uma quantidade de 0,5 a 5% em peso, por exemplo, 1 a 2% em peso, calculado sobre o peso total da composição de revestimento não curada. O talco e/ou mica pode, por exemplo, estar presente em uma quantidade de 5 a 35% em peso, por exemplo, 15 a 25% em peso, calculado sobre o peso total da composição de revestimento não cu-

rada. Os flocos de alumínio podem, por exemplo, estar presentes em uma quantidade de 3 a 23% em peso, por exemplo, 10 a 17% em peso, calculado sobre o peso total da composição de revestimento não curada. Se uma ou mais pastas compreendendo flocos de alumínio (revestidos) e 30 a 40% em peso de solvente forem usadas para preparar a composição de revestimento, cerca de 5 a 35% em peso podem, por exemplo, ser usados, por exemplo, 15 a 25% em peso, calculado sobre o peso total da composição de revestimento não curada. A composição de revestimento pode compreender um ou mais ortossilicatos de alquila e/ou um ou mais produtos da condensação de ortossilicatos de alquila. Faixas opcionais para a quantidade de ortossilicato(s) de alquila e/ou ortossilicato(s) de alquila hidrolisado(s) são: 0 a 20% em peso, 0 a 10% em peso, 5 a 20% em peso e 5 a 10% em peso, calculado sobre o peso total da composição de revestimento não curada.

Em uma configuração, a composição de revestimento da presente invenção compreende:

- um ou mais polissiloxanos ramificados, tendo a fórmula



onde cada R1 é independentemente selecionado do grupo de alquila, arila, grupos alcóxi tendo até oito átomos de carbono, e grupos O-Si(OR₃)₃, onde cada R3 tem independentemente o mesmo significado que R1, cada R2 é selecionado do grupo de hidrogênio e grupos alquila e arila tendo até oito átomos de carbono, e onde n é selecionado de forma que o peso molecular médio Mn do polissiloxano está na faixa de 200 a cerca de 6000, preferivelmente 500 – 4000, o mencionado polissiloxano compreendendo grupos metila e fenila,

- um ou mais titanatos de alquila
- talco e/ou mica
- flocos de alumínio do tipo folha, e
- opcionalmente um ou mais ortossilicatos de etila hidrolisados.

Esses componentes podem, por exemplo, estar presentes nas

quantidades listadas acima.

As composições de revestimento da invenção podem conter um ou mais outros ingredientes. Elas podem conter, por exemplo, um ou mais entre outros excipientes e/ou pigmentos. A composição pode compreender, por exemplo, volastonita, negro-de-fumo, óxido de ferro micáceo, um tixótro-
5 po, um solvente.

Tipicamente, uma composição de revestimento conforme a invenção não compreende qualquer material orgânico além de grupos alquila no(s) titanato(s) e grupos R1, R2 e R3 no polissiloxano. Não é necessário
10 compreender um adutor orgânico ou uma resina orgânica. Todavia, a composição pode compreender até 5% em peso de um adutor orgânico ou uma resina orgânica, ou mais se assim desejado.

As composições de revestimento da invenção geralmente curam a temperaturas ambientes, por exemplo, temperaturas na faixa de 5 a 30 ou
15 mesmo 40°C e assim são adequadas para aplicação em estruturas grandes onde a cura pelo calor é impraticável. As composições de revestimento da invenção podem alternativamente ser curadas a temperaturas elevadas, por exemplo, temperaturas de até 100 ou 150°C, ou mesmo 200°C.

Uma vantagem da composição de revestimento é que ela é adequada para aplicação *in-situ* a substratos de aço operando a temperaturas
20 de até 150°C.

A composição de revestimento pode ser aplicada pelos métodos convencionais de aplicação, tais como spray abafado, spray aerado, pincel e rolo.

25 As composições de revestimento da invenção em geral podem ser usadas como revestimentos de acabamento e/ou revestimentos primer. Elas podem ser aplicadas a todos os tipos de substratos, e são muito adequadas para aplicação a substratos metálicos, especialmente substratos de aço. As composições de revestimento podem ser aplicadas diretamente a
30 um aço preparado como um primer/acabamento, isto é, elas podem ser usadas como o único tipo de revestimento protetor em um substrato. É também possível aplicar-se as composições sobre um primer, por exemplo, um pri-

mer compreendendo zinco. As composições de revestimento da presente invenção podem ser aplicadas como uma camada única ou como camadas múltiplas. Elas podem também ser sobre-aplicadas com outros revestimentos de alta temperatura.

- 5 As composições de revestimento conforme a invenção podem ser usadas como revestimentos de manutenção e reparo em superfícies im-
perfeitas tais como aço danificado envelhecido ou amarelado ("ginger") (aço
que foi danificado e começou a enferrujar em pequenos pontos), aços ferra-
mentas preparados contra o tempo, aço jateado hidraulicamente, e revesti-
10 mentos envelhecidos.

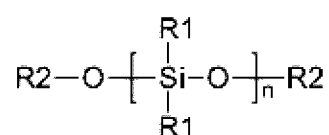
- As composições de revestimento podem adicionalmente ser u-
sadas como um selante no topo de um substrato revestido. Por exemplo, se
um substrato for revestido com outro tipo de revestimento de proteção contra
a corrosão, tal como um revestimento térmico de pulverização de alumínio,
15 ele pode ser sobre-revestido com uma composição de revestimento confor-
me a presente invenção. Nesse caso, o revestimento da presente invenção
pode agir como um revestimento selante. Ele pode formar uma barreira adi-
cional contra uma atmosfera agressiva.

- Os componentes de uma composição de revestimento conforme
20 a presente invenção podem, por exemplo, ser arrumados como uma assim
chamada composição de dois grupos. Nesse caso, um grupo pode, por e-
xemplo, compreender o polissiloxano, enquanto o outro grupo compreende o
titanato.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento, que é curável à temperatura ambiente, tendo um teor orgânico volátil (VOC) inferior a 650g/L e um teor de sólidos superior a 60% em peso, a composição de revestimento é caracterizada por compreender:

- 20 a 40% em peso, calculados com base no peso total de uma composição de revestimento não curada, de um polissiloxano linear ou ramificado tendo a fórmula:



onde cada R1 é selecionado independentemente dos grupos de alquila, arila, grupos alcóxi tendo até oito átomos de carbono, e grupos OSi(OR3)3, onde cada R3 tem independentemente o mesmo significado que R1; cada R2 é selecionado do grupo de hidrogênio e grupos alquila e arila tendo até oito átomos de carbono; e onde n é selecionado de forma que o peso molecular médio Mn do polissiloxano esteja na faixa de 200 até 6000,

- 0,5 a 5% em peso de um ou mais titanatos de alquila,
- 5 a 35% em peso de talco e/ou mica, ou combinação dos mesmos, e

- 10 a 17% em peso de flocos de alumínio, calculados com base no peso total de uma composição de revestimento não curada.

2. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por ser uma composição de revestimento anticorrosiva resistente ao calor e a fraturas, caracterizada pelo polissiloxano compreender grupos metila e fenila.

3. Substrato revestido, caracterizado por compreender uma composição, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 ou 2.

4. Substrato, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por ser selecionado entre aço carbono, aço inoxidável, e aço revestido de metal.