

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2008.04.16**

(30) Prioridade(s): **2007.04.19 EP 07106524**
2007.05.02 US 927371 P

(43) Data de publicação do pedido: **2009.12.30**

(45) Data e BPI da concessão: **2015.06.03**
186/2015

(73) Titular(es):

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL BV
VELPERWEG 76 6824 BM ARNHEM NL

(72) Inventor(es):

PAUL ANTHONY JACKSON GB
PETER HARRY JOHAN GREENWOOD SE
VICTORIA BROWNE GB
ALISTAIR JAMES REID GB

(74) Mandatário:

ANTÓNIO INFANTE DA CÂMARA TRIGUEIROS DE ARAGÃO
RUA DO PATROCÍNIO, Nº 94 1399-019 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO PARA SUBSTRATOS METÁLICOS**

(57) Resumo:

AS COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO ADEQUADAS PARA REVESTIMENTO DE SUBSTRATO METÁLICO, DE UM MODO PREFERIDO, AÇO, QUE SE PRETENDE FABRICAR E SOBRE-REVESTIR, COMPREENDENDO A COMPOSIÇÃO: I) PÓ DE ZINCO E/OU UMA LIGA DE ZINCO E II) UM SOL DE SÍLICA MODIFICADA COMPREENDENDO PARTÍCULAS DE SÍLICA COLOIDAL MODIFICADAS COM 6-40% EM PESO DE UM OU MAIS COMPOSTOS DE SILANO, COM BASE NO PESO SECO COMBINADO DO OU DOS COMPOSTOS DE SILANO E PARTÍCULAS DE SÍLICA COLOIDAL, E SENDO OBTENÍVEIS POR ADIÇÃO DO O DOS REFERIDOS COMPOSTOS DE SILANO A UM SOL DE SÍLICA COM UMA TAXA DE NÃO MAIS DO QUE 20 MOLÉCULAS DE SILANO POR NM² DE SUPERFÍCIE DE SÍLICA COLOIDAL POR HORA. ESTA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO POSSUI UM TEMPO DE VIDA EM MISTURA RELATIVAMENTE LONGO, BOA RESISTÊNCIA A FERRUGEM BRANCA E BOAS PROPRIEDADES DE FILME.

RESUMO

"COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO PARA SUBSTRATOS METÁLICOS"

As composições de revestimento adequadas para revestimento de substrato metálico, de um modo preferido, aço, que se pretende fabricar e sobre-revestir, compreendendo a composição: i) pó de zinco e/ou uma liga de zinco e ii) um sol de sílica modificada compreendendo partículas de sílica coloidal modificadas com 6-40% em peso de um ou mais compostos de silano, com base no peso seco combinado do ou dos compostos de silano e partículas de sílica coloidal, e sendo obteníveis por adição do o dos referidos compostos de silano a um sol de sílica com uma taxa de não mais do que 20 moléculas de silano por nm² de superfície de sílica coloidal por hora. Esta composição de revestimento possui um tempo de vida em mistura relativamente longo, boa resistência a ferrugem branca e boas propriedades de filme.

DESCRIÇÃO

"COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO PARA SUBSTRATOS METÁLICOS"

Esta invenção refere-se a uma composição de revestimento que pode ser utilizada para o revestimento de substratos metálicos, por exemplo substratos de aço. Em particular, refere-se a uma composição de revestimento para produtos em aço semi-acabados que são subsequentemente para ser fabricados por processos de calor intensivo e revestidos. Estes produtos em aço semi-acabados são utilizados na indústria de construção de navios e na produção de estruturas de grande escala tais como plataformas de produção de petróleo. Estas incluem placas de aço, por exemplo com espessura de 6 a 75 mm, barras, vigas e várias secções de aço utilizadas como membros de reforço. O processo de calor intensivo mais importante é a soldagem; substancialmente todos os produtos em aço semi-acabados são soldados. Outros importantes processos de calor intensivo são o corte, por exemplo, corte oxicomustível, corte plasma ou corte a laser e carenagem pelo calor, em que o aço é dobrado na forma enquanto é aquecido. Estes produtos de aço são frequentemente expostos ao tempo durante o armazenamento e construção, e estes são geralmente revestidos com um revestimento denominado um "primário de fábrica" ou "revestimento pré-construção" para evitar a corrosão do aço antes da construção com o aço, e. g. ao navio, é dado o revestimento completo com a pintura anticorrosiva. Isto evita o problema de ter de revestir ou remover produtos de corrosão do aço. Na maioria de grandes estaleiros, o primário de fábrica é aplicado como um de vários

tratamentos efetuados numa linha de produção em que o aço é por exemplo pré-aquecido, gravilha ou areia projetada para remover calamina e produtos de corrosão, primário de fábrica, e passado através de uma câmara de secagem. Alternativamente, o primário de fábrica pode ser aplicado por um revestimento comercial ou fornecedor de aço antes do aço ser distribuído no estaleiro ou outro sítio de construção.

Embora o objetivo principal do primário de fábrica seja proporcionar proteção temporária da corrosão durante a construção, é preferido pelos construtores de navios que o primário de fábrica não necessite de ser removido mas possa permanecer no aço durante e após o fabrico. O aço revestido com o primário de fábrica necessita, deste modo, de ser soldável sem remoção do primário de fábrica e ser revestido com os tipos de revestimentos protetores anticorrosivos geralmente utilizados nos navios e outras construções em aço, com boa adesão entre o primário e o revestimento subsequentemente aplicado. O aço com primário de fábrica deve ser de um modo preferido soldável sem nenhum efeito prejudicial significativo na qualidade da soldagem ou na velocidade do processo de soldagem e deve ser suficientemente resistente ao calor para o primário de fábrica reter as suas propriedades anticorrosivas nas áreas aquecidas durante carenagem ou durante soldagem da face oposta do aço.

Os primários de fábrica de sucesso comercialmente disponíveis atualmente são revestimentos suportados por solventes com base em ligantes de ortossilicato de tetraetilo pré-hidrolisado e pó de zinco. Estes revestimentos contêm uma grande proporção de solvente orgânico volátil, tipicamente a cerca de 650 gramas por litro, para estabilizar o ligante de pintura e permitir que o produto seja aplicado como um filme

fino, tipicamente de cerca de 20 micron de espessura. A libertação de solvente orgânico volátil pode ser perigoso para o ambiente e é regulado por legislação em muitos países. Exemplos de primários de fábrica que libertam pouco ou nenhum solvente orgânico volátil são descritos nos documentos US-A-4888056 e JP-A-07-70476.

O documento JP-A-06-200188 está dedicado com revestimentos primários de fábrica e menciona a possibilidade de utilizar um ligante, tipo sal, silicato de alcalino aquoso. Os revestimentos compreendendo um silicato de metal alcalino aquoso e pó de zinco são também propostos nos documentos GB-A-1226360, GB-A-1007481, GB-A-997094, US-A-4230496, e JP-A-55-106271. Os ligantes silicatos alcalinos para revestimentos anticorrosivos são também mencionados nos documentos US-A-3522066, US-A-3620784, US-A-4162169, e US-A-4479824. No documento EP-A-295834 os revestimentos contendo uma mistura de silicato de metal alcalino com uma quantidade menor de sílica coloidal, pó de Al_2O_3 como enchimento, e pó metálico como agente de endurecimento são mencionados. Embora os revestimentos primários com base num ligante de silicato alcalino aquoso e pó de zinco possam dar proteção adequada contra a corrosão e permitam que as superfícies de aço que cobrem sejam soldadas, estas dão origem a problemas quando revestidas. Os silicatos aquosos contêm uma grande quantidade de catiões de metal alcalino necessários para manter o silicato em solução e estes iões estão ainda presentes no revestimento após ter secado. Se os revestimentos primários possuindo estas grandes quantidades de iões de metal alcalino são revestidos com qualquer revestimento orgânico convencional e depois imersos em água, ocorre empolamento (delaminação local do revestimento). Embora este problema possa ser reduzido se o revestimento for mantido no exterior durante algum tempo, a

aplicação do primário de fábrica ou lavado antes do revestimento, estes processos não são compatíveis com a utilização atualmente em estaleiros de elevada produtividade.

Outro desenvolvimento é a utilização de primários de fábrica contendo um ligante aquoso de sol de sílica. A sílica sol é uma dispersão estável de partículas discretas, de tamanho de coloide de sílica amorfa em solução aquosa. Os soles de sílica são geralmente estáveis a pH no intervalo de cerca de 7 a 11. Abaixo de cerca de pH 7, a carga negativa nas partículas de sílica é demasiado baixa para prevenir a agregação; acima de cerca de pH 11 a sílica começa a dissolver. A carga negativa da superfície nas partículas de sílica é neutralizada por sais solúveis (metal alcalino), que formam uma dupla camada elétrica à volta das partículas.

Os soles de sílica diferem dos ligantes tipo sal de silicato de metal alcalino discutidos antes de modo a que a última não contém partículas discretas do tamanho coloidal de sílica amorfa neutralizadas por iões de metal alcalino. Por sua vez, os silicatos de metal alcalino são produtos de reação de metal alcalino e silicato e formam soluções límpidas transparentes.

Um sol de sílica difere de um hidrogel de sílica por as suas partículas de sílica serem discretas, enquanto as partículas de sílica num hidrogel formam uma rede.

Os soles de sílica aquosos possuindo um teor muito baixo de metal alcalino estão disponíveis comercialmente, mas os revestimentos com base nos grandes soles convencionalmente utilizados, que em geral são maiores do que 25 nm, possuem normalmente uma resistência de filme muito pobre (inicial) em

termos de adesão, coesão, dureza e resistência a abrasão e água. Estas pobres propriedades físicas do revestimento tornam-no suscetível a lesão durante a manipulação ou processamento posterior. Isto trás o potencial requisito de revestimento de reparação significativo com maiores implicações de custo.

O documento WO 2004/035473 revela um método de produção de uma dispersão de sílica coloidal silanizada substancialmente aquosa, estável, possuindo um teor em sílica de pelo menos cerca de 20% em peso, compreendendo a mistura pelo menos um composto silano e partículas coloidais, em que a proporção em peso de silano para sílica é de cerca de 0,003 a cerca de 0,2.

As melhorias sugeridas para os revestimentos em sol de sílica são: a adição de uma amina orgânica imiscível em água (documento US-A-3320082), adição de um polímero de acrilamida solúvel em água (documento GB-A-1541022), adição de uma amónia quaternária ou silicato de metal alcalino (documento GB-A-1485169) e adição de materiais de argila e/ou óxidos metálicos, tal como Al_2O_3 , e bifosfato de alumínio e/ou silicato de etilo (documento JP-A-55-100921). No entanto, estes revestimentos não conseguiram propriedades físicas semelhantes aos dos revestimentos com base em silicatos de metal alcalino. Os revestimentos com base nos grandes soles de sílica utilizados convencionalmente, que em geral são maiores do que 25 nm, mostram níveis baixos de empolamento quando revestidos/imersos. Embora o conteúdo em sal solúvel em água e a pressão osmótica sejam baixos, o empolamento ainda pode ocorrer, porque devido às suas pobres propriedades físicas o revestimento exibe pouca resistência ao início/crescimento do empolamento.

Nos documentos WO 00/055260, WO 00/055261, WO 02/022745, WO 02/022746 e WO 03/022940, o primário de fábricas compreendendo um sol de sílica aquoso possuindo uma proporção $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de, pelo menos, 6:1 são divulgados, em que M representa o total de metal alcalino e iões amónia. O primário de fábrica do documento WO 03/022940 pode ainda conter um agente de acoplamento com silano.

Estes revestimentos, uma vez aplicados, mostram um rápido desenvolvimento das propriedades do filme, tais como dureza, e os revestimentos curados têm boas propriedades físicas (e. g., boa resistência a iniciação/crescimento do empolamento quando revestido/imerso). No entanto, para estas composições de revestimento conhecidas o tempo de mistura é normalmente restrito a algumas horas. Para composições específicas o tempo de mistura pode ser estendido utilizando soles de sílica modificado com alumina; um nível mais elevado de modificação de alumina resulta num tempo de mistura mais longo.

Um problema adicional associado com os primários de fábrica conhecidos acima é a sua baixa resistência à formação de ferrugem branca. A ferrugem branca é a acumulação de volumes apreciáveis de produtos não protetores de corrosão de zinco macios, brancos, fofos - e. g., hidróxido de zinco, carbonato de zinco e/ou hidroxicarbonato de zinco - em superfícies de revestimento contendo zinco.

Verificou-se agora que a composição de revestimento com um tempo de mistura relativamente longo, boa resistência a ferrugem branca, e boas propriedades de filme pode ser obtida utilizando um sol de sílica modificada com 8-18% em peso de um ou mais compostos de silano.

Verificou-se ainda que uma modificação adequada podia ser apenas obtida se o(s) composto(s) de silano foi/foram adicionadas ao sol de sílica com uma taxa de não mais do que 20 moléculas de silano por nm² de superfície de sílica coloidal por hora.

A presente invenção refere-se, deste modo, a uma composição de revestimento adequada para revestimento de um metal, de um modo preferido aço, substrato que se pretende que seja fabricado e revestido, compreendendo a referida composição (i) pó de zinco e/ou uma liga de zinco e (ii) um sol de sílica modificada compreendendo partículas de sílica coloidais modificadas com 8-18% em peso de um ou mais compostos de silano, com base no peso seco combinado de composto(s) de silano e partículas coloidais de sílica, e sendo obteníveis por adição do(s) referido ou dos compostos de silano a um sol de sílica com uma taxa de não mais do que 20 moléculas de silano por nm² de superfície de sílica coloidal por hora, e em que os referidos um ou mais compostos de silano é/são pré-hidrolisados.

Verificou-se que em grupos de sol de sílica modificados no silano são covalentemente ligados à superfície das partículas coloidais de sílica.

A preparação do sol de sílica modificada com silano pode ser efetuada sem prejuízo ambiental ou problemas de saúde para operadores de processos que manipulam as dispersões.

Os testes com diferentes níveis de modificação com silano mostraram que a modificação do sol de sílica com menos do que 6% em peso de silano não melhora a resistência a ferrugem branca,

enquanto a utilização de mais do que 40% em peso de silano é praticamente impossível.

O sol de sílica é modificado com pelo menos 8% em peso, de um modo mais preferido, pelo menos, 14% em peso de composto(s) de silano. A quantidade máxima de composto de silano a ser utilizada é de 18% em peso, porque em níveis elevados de modificação de silano é observada uma redução das propriedades do filme.

A taxa de adição de silano é, de um modo preferido, pelo menos 0,01, de um modo mais preferido, pelo menos, 0,1, ainda de um modo mais preferido, pelo menos, 0,5 e, de um modo muito preferido, pelo menos, 1 molécula de silano por nm^2 de superfície de sílica coloidal por hora. A taxa de adição de silano não é superior a 20, de um modo preferido, não superior a 15, de um modo mais preferido, não superior a 10, ainda de um modo mais preferido, não superior a 5, ainda de um modo mais preferido, não superior a 3 e, de um modo muito preferido, não superior a 2 moléculas de silano por nm^2 de superfície de sílica coloidal por hora. A taxa preferida depende da temperatura aplicada ao sol de sílica durante a adição (temperaturas mais elevadas permitem adição mais rápida) e o tipo de composto de silano (silanos de hidrólise fácil como metoxissilanos permitem a adição mais rápida do que silanos de hidrólise menos fácil como os etoxissilanos).

A área de superfície de sílica coloidal é determinada pelo método de titulação descrito em G.W. Sears, *Analytical Chemistry*, Vol 28(12), pp. 1981-1983 (1956)).

Sem estar ligado à teoria, o efeito positivo desta lenta adição de silano nas propriedades resultantes do sol de sílica modificada é provavelmente devido a uma capacidade reduzida do composto de silano se autocondensar e produzir partículas pseudosol ou géis de sílica e, deste modo, a capacidade aumentada para reagir com a superfície das partículas sol.

Deve ser notado que o documento WO 03/022940 também divulga a presença de um composto de silano num primário de fábrica. Contudo, de acordo com este documento, o composto de silano é simplesmente adicionado à composição de revestimento. Não é adicionado o sol de sílica tão lentamente como requerido pela presente invenção.

A adição do ou dos compostos de silano ao sol de sílica leva, geralmente, pelo menos 20 minutos, de um modo preferido, pelo menos 30 minutos. Leva, de um modo preferido, até 5 horas, de um modo mais preferido, até 3 horas, de um modo ainda mais preferido, até 2 horas.

Após a adição do ou dos compostos de silano ao sol coloidal, a mistura continua, de um modo preferido, de cerca de 1 segundo a cerca de 30 minutos, de um modo preferido, de cerca de 1 minuto a cerca de 10 minutos.

A adição é, de um modo preferido, efetuada continuamente e em qualquer temperatura adequada no intervalo de 20-100 °C, embora seja preferida uma temperatura acima de 30 °C. De um modo mais preferido, esta temperatura está no intervalo de 35-95 °C, ainda de um modo mais preferido, 50-75 °C e, de um modo muito preferido, 60-70 °C.

A adição contínua do ou dos compostos de silano ao sol de sílica pode ser de particular importância quando se prepara soles de sílica modificada com silano altamente concentrado possuindo um teor em sílica até cerca de 80% em peso, com base no peso total do sol. No entanto, o conteúdo em sílica é adequadamente de cerca de 20 a cerca de 80, de um modo preferido, de cerca de 25 a cerca de 70 e, de um modo muito preferido, de cerca de 30 a cerca de 60% em peso.

De um modo preferido, pelo menos 60, de um modo mais preferido, pelo menos cerca de 75, ainda de um modo mais preferido, pelo menos cerca de 90 e, de um modo muito preferido, pelo menos cerca de 95% em peso do ou dos compostos de silano presentes no sol de sílica modificada com silano está/estão ligados ou ligados à superfície das partículas coloidais de sílica, e. g. através de ligação covalente ou de hidrogénio. Este valor pode ser determinado por ^{29}Si -RMN.

O ou os compostos de silano é/são diluídos antes da mistura com o sol de sílica, de um modo preferido, com água, a uma temperatura até 80 °C para formar uma pré-mistura do ou dos compostos de silano e água. Esta pré-mistura do ou dos compostos de silano e água pode também ser referida como um silano pré-hidrolisado. O ou os compostos de silano é/são adequadamente diluídos com água numa proporção em peso de cerca de 1:8 a cerca de 8:1, de um modo preferido, de cerca de 3:1 a cerca de 1:3 e, de um modo muito preferido, de cerca de 1,5:1 a cerca de 1:1,5. A solução de silano-água resultante é substancialmente límpida e estável e fácil de misturar com as partículas coloidais de sílica. Por "estável" entende-se um composto estável, mistura ou dispersão que substancialmente não forma gel ou precipitado num período, de um modo preferido, pelo menos cerca de 2 meses, de

um modo mais preferido pelo menos cerca de 4 meses e, de um modo muito preferido, pelo menos cerca de 5 meses em armazenamento normal à temperatura ambiente, *i. e.*, a uma temperatura de cerca de 15 a cerca de 35 °C. O sol de sílica modificada com silano e a composição de revestimento com base neste sol são também estáveis como tal. O sol de sílica modificada com silano tem, de um modo preferido, um tempo de vida de, pelo menos, 6 meses, idealmente, pelo menos, 12 meses.

As partículas coloidais de sílica presentes no sol de sílica que é utilizado para preparar o sol de sílica modificada com silano pode ser derivado de, *e. g.*, sílica precipitada, micro sílica (fumo de sílica), sílica pirogénica (sílica fumada) ou géis de sílica com pureza suficiente, e suas misturas. O sol de sílica modificada com silano e o sol de sílica utilizada para preparar o sol de sílica modificada com silano pode conter outros elementos tais como aminas, alumínio e/ou boro. Estes elementos podem estar presentes em ou nas partículas coloidais de sílica e/ou na fase contínua, *i. e.*, o líquido dispersante. Os soles de sílica modificada com boro são descritos, *e. g.*, no documento US 2630410. As partículas de sílica modificada com alumina têm adequadamente um teor em Al_2O_3 de cerca de 0,05 a cerca de 3% em peso, de um modo preferido, de cerca de 0,1 a cerca de 2% em peso. Em soles modificados com alumina, a superfície das partículas coloidais de sílica é modificada por aluminato de sódio ligado às partículas. O procedimento de preparação de um sol de sílica modificada com alumina é depois descrita em, *e. g.*, K. Ralph Iler, *The Chemistry of Silica*, páginas 407-409, John Wiley & Sons (1979) e no documento US 5368833.

As partículas coloidais de sílica presentes no sol de sílica que é utilizado para preparar o sol de sílica modificada com silano tem adequadamente um diâmetro de partícula médio abaixo de 100 nm, em particular variando de cerca de 3 a cerca de 22 nm, de um modo preferido, de cerca de 3 a cerca de 16 nm e, de um modo muito preferido, de cerca de 5 a cerca de 12 nm, conforme determinado a partir das medições de área de superfície específica utilizando o método de titulação descrito por Sears (para referência: ver acima) antes da modificação de silano. Adequadamente, as partículas coloidais de sílica, antes da modificação de silano, tem uma área de superfície de cerca de 20 a cerca de 1500, de um modo preferido, de cerca de 50 a cerca de 900, de um modo mais preferido, de cerca de 70 a cerca de 600 m²/g e, de um modo muito preferido, de cerca de 200 a cerca de 500 m²/g.

As partículas coloidais de sílica têm, de um modo preferido, uma estreita distribuição de tamanho de partícula, *i. e.*, um desvio padrão relativamente baixo do tamanho médio de partícula. Este desvio padrão relativo é a proporção do desvio padrão para o tamanho médio de partícula em número. O desvio padrão relativo é, de um modo preferido, menor do que cerca de 60% em número, de um modo mais preferido, menor do que cerca de 30% em número e, de um modo muito preferido, menor do que cerca de 15% em número.

As partículas coloidais de sílica presentes no sol de sílica que é utilizado para preparar o sol de sílica modificada com silano são adequadamente dispersas num líquido aquoso, de um modo preferido, na presença de catiões estabilizantes com origem, por exemplo, em hidróxido de sódio, potássio, ou lítio, hidróxido de amônio quaternário ou aminas orgânicas solúveis em água, tais como alcanolamina, ou suas misturas, de modo a formar

um sol de sílica aquoso. Os soles de sílica aquosos sem quaisquer outros solventes são, de um modo preferido, utilizados. De um modo preferido, as partículas coloidais de sílica são negativamente carregadas. Adequadamente, o conteúdo em sílica no sol é de cerca de 20 a cerca de 80, de um modo preferido, de cerca de 25 a cerca de 70 e, de um modo mais preferido, de cerca de 30 a cerca de 60% em peso. O pH do sol de sílica antes da modificação com silano é, de um modo preferido, pelo menos, cerca de 7, de um modo mais preferido, pelo menos, cerca de 7,5 e é, de um modo preferido, menos do que 11, de um modo mais preferido, menos do que cerca de 10,5. No entanto, para soles de sílica modificada com alumina o pH é, adequadamente, de cerca de 1 a cerca de 12, de um modo preferido, de cerca de 3,5 a cerca de 11.

O sol de sílica tem, de um modo preferido, um baixo nível de aglomeração. Isto pode ser determinado por certificação do valor S do sol. O valor S pode ser medido e calculado como descrito por Iler & Dalton em *J. Phys. Chem.* Vol. 60 (1956), 955-975. O teor em sílica, o volume da fase dispersa, a densidade e a viscosidade do sol de sílica afeta o valor de S. Um baixo valor de S pode ser considerado como indicando um grau elevado de agregação de partícula ou atração interpartícula. O sol de sílica utilizado para preparar a composição de revestimento de acordo com a presente invenção pode ter um valor de S de 20-100%, de um modo preferido, 30-90% ainda de um modo mais preferido, 50-85%.

Os compostos de silano adequados para a preparação do sol de sílica modificada com silano incluem tris-(trimetoxi)silano, octiltriethoxissilano, metiltriethoxissilano, metiltrimetoxissilano; isocianatossilanos tais como tris-[3-(trimetoxis-

silil)propil]isocianurato; gama-mercaptopropiltrimetoxissilano, bis-(3-[triethoxysilil]propil)polissulfureto, beta-(3,4-epoxyciclo-hexil)-etiltrimetoxissilano; silanos contendo um grupo epoxi (epoxissilano), glicidoxilo e/ou um grupo glicidoxipropilo tal como gama-glicidoxipropil trimetoxissilano, gama-glicidoxipropiltriethoxissilano, gama-glicidoxipropilmetildietoxissilano, (3-glicidoxipropil)trimetoxissilano, (3-glicidoxipropil)hexiltrimetoxissilano, beta-(3,4-epoxyciclo-hexil)-etiltriethoxissilano; silanos contendo um grupo vinilo, tal como viniltriethoxissilano, viniltrimetoxissilano, viniltris-(2-methoxyethoxy)silano, vinilmetildimetoxissilano, viniltriisopropoxissilano; gama-metacriloxipropiltrimetoxissilano, gama-metacriloxipropiltriisopropoxissilano, gama-metacriloxipropiltriethoxissilano, octiltrimetoxissilano, etiltrimetoxissilano, propiltriethoxissilano, feniltrimetoxissilano, 3-mercaptopropiltriethoxissilano, ciclo-hexiltrimetoxissilano, ciclo-hexiltriethoxissilano, dimetildimetiloxissilano, 3-cloropropiltriethoxissilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano, i-butyltriethoxissilano, trimetiletoxissilano, fenildimetiletoxissilano, hexametildissiloxano, cloreto de trimetilsililo, viniltriethoxissilano, hexametildissilizano, e suas misturas. O documento US 4927749 divulga outros compostos de silano adequados que podem ser utilizados na presente invenção. Os compostos de silano mais preferidos, no entanto, são epoxissilanos e compostos de silano contendo um grupo glicidoxilo ou glicidoxipropilo, particularmente gama-glicidoxipropiltriethoxissilano e/ou gama-glicidoxipropilmetildietoxissilano.

O sol de sílica modificada com silano presente na composição de revestimento de acordo com a presente invenção tem, de um modo preferido, uma proporção molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de, pelo menos,

6:1, de um modo mais preferido, de pelo menos 10:1, ainda de um modo mais preferido, de pelo menos 25:1, de um modo muito preferido, de pelo menos 40:1 e pode ter uma proporção molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de 200:1 ou mais, em que M representa o total de metal alcalino e iões amónio. Além disso, é possível utilizar uma mistura de dois ou mais soles de sílica possuindo uma diferente proporção molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$. A mistura tem, de um modo preferido, uma proporção molar SiO_2/M_2 de, pelo menos, 6:1, de um modo mais preferido de, pelo menos, 10:1, ainda de um modo mais preferido de, pelo menos, 25:1, de um modo muito preferido de, pelo menos 40:1. O sol pode ser estabilizado por compostos alcalinos, tais como hidróxido de sódio, potássio ou lítio, hidróxido de amónio quaternário, ou aminas orgânicas solúveis em água, tal como alcanolamina.

A adição ao sol de sílica modificada com silano, a composição de revestimento de acordo com a presente invenção pode conter um sol de sílica não modificada ou um sol de sílica modificada com alumina. No entanto, a quantidade de sol de sílica não modificado deve estar baixa o suficiente para manter um adequado tempo de mistura e baixa formação de ferrugem branca. Adicionalmente ou alternativamente, a composição de revestimento pode conter uma menor quantidade de um silicato de metal alcalino, tais como silicato de lítio, silicato de lítio e sódio, ou silicato de potássio, um silicato de amónia, ou um silicato de amónia quaternário. Outros exemplos de misturas de sol-silicato ou misturas adequadas podem ser encontrados no documento US 4902442. A adição de um metal alcalino ou silicato de amónia pode melhorar as propriedades de formação de filme iniciais da composição de revestimento, mas a quantidade de silicato de metal alcalino deve ser baixa o suficiente para ter um $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ do ligante sol de, pelo menos, 6:1, de um modo

preferido de, pelo menos, 8:1, de um modo mais preferido, acima de 15:1, ainda de um modo mais preferido, acima de 25:1 e, de um modo muito preferido acima de 40:1. Para o objectivo do presente pedido, uma menor quantidade de silicato de metal alcalino significa que a proporção em peso de silicato de metal alcalino para sol de sílica modificada com silano na composição é menor do que 0,5, de um modo preferido, menor do que 0,25, de um modo mais preferido, menor do que 0,1.

A composição de revestimento de acordo com a presente invenção pode também conter uma resina orgânica dissolvida ou dispersa. A resina orgânica é, de um modo preferido, um látex, por exemplo um látex de copolímero de estireno e butadieno, um copolímero em látex de estireno acrílico, um copolímero em látex de acetato de vinilo e etileno, uma dispersão de polivinilbutiral, uma dispersão de silicone/siloxano ou uma dispersão de látex com base em acrílico. Exemplos de dispersões de látex adequadas que podem ser utilizadas incluem XZ 94770 e XZ 94755 (ambas ex Dow Chemicals), Airflex[®] 500, Airflex[®] EP3333 DEV, Airflex[®] CEF 52 e Flexcryl[®] SAF34 (todas ex Air Products), Primal[®] E-330DF e Primal[®] MV23 LO (ambas ex Rohm e Haas) e Silres[®] MP42E, Silres[®] M50E e SLM 43164 (todas ex Wacker Chemicals). Os polímeros solúveis em água, tais como os polímeros de acrilamida, podem ser utilizados mas são menos preferidos. A resina orgânica está, de um modo preferido, presente na composição de revestimento numa quantidade de não mais do que 30% em peso, de um modo mais preferido, 2-15% em peso, com base nos teores sólidos dos componentes que formam filmes. O teor em sólidos dos componentes que formam filmes inclui resina orgânica seca e sol de sílica seco; não inclui

pigmentos, tais como pó de Zn ou liga de Zn. Quantidades superiores de resina orgânica podem causar porosidade na solda durante a subsequente soldagem. Verificou-se que a adição de uma resina orgânica melhora a adesão/coesão do revestimento curado como medido no teste de linhas cruzadas.

A composição de revestimento de acordo com a presente invenção compreende ainda pó de zinco e/ou uma liga de zinco.

O pó de zinco adequado tem, de um modo preferido, uma média de volume de tamanho médio de partícula de 2 a 12 micron e, de um modo muito preferido, este pó de zinco é o produto comercialmente obtenível como limalha de zinco possuindo um tamanho médio de partícula de 2 a 8 micron. O zinco protege o aço através de um mecanismo galvânico e pode também formar uma camada protetora de produtos de corrosão de zinco, estimulando a proteção contra a corrosão dada pelo revestimento. Todo ou parte do zinco pode ser substituído por uma liga de zinco.

A quantidade de pó de zinco e/ou liga no revestimento é, geralmente, pelo menos 10% e pode ser até 90% em volume do revestimento, numa base de filme seco. O pó de zinco e/ou liga pode ser substancialmente o total da pigmentação do revestimento ou pode, por exemplo, compreender até 70%, por exemplo, 25 a 55% por volume do revestimento numa base de filme seco, com o revestimento contendo também um inibidor de corrosão auxiliar, por exemplo, um molibdato, fosfato, tungstato ou vanadato, como descrito no documento US 5246488, dióxido de titânico ultrafino, como detalhado no documento KR 8101300, e/ou óxido de zinco e/ou um enchimento, tais como sílica, argila calcinada, silicato de alumina, talco, barites, óxido de ferro micáceo, extensores condutores, (e. g. ferrofos) ou mica. A quantidade de pó de

zinco e/ou liga no revestimento está, de um modo preferido, entre 35 e 60%, de um modo mais preferido, entre 40 e 50% por volume numa base de filme seco. Na composição de revestimento húmida, a quantidade de pó de zinco e/ou liga está, de um modo preferido, entre 35 e 60% em peso, de um modo mais preferido 40-50% em peso, com base no peso total da composição de revestimento.

O teor em sólidos da composição de revestimento é, geralmente, pelo menos 15% em volume e, de um modo preferido, no intervalo de 15 a 40%, de um modo mais preferido, no intervalo de 20 a 35% em volume. O teor em volume de sólidos é o valor teórico calculado com base em todos os outros componentes sólidos presentes na composição de revestimento. A composição de revestimento tem, de um modo preferido, uma viscosidade tal que pode ser facilmente aplicado por aplicadores de revestimento convencionais, tal como aplicadores em spray, particularmente spray sem ar ou com aplicadores de spray de elevado volume com baixa pressão (HVLP), para produzir um revestimento possuindo uma espessura filme seco com menos do que 40 micron, de um modo preferido, entre 12 e 25 a 30 micron.

De um modo preferido, a composição de revestimento de acordo com a invenção possui um pH no intervalo de 8 a 11,5, de um modo mais preferido no intervalo de 9 a 11. Embora não desejando estar ligado por qualquer teoria explicando o efeito do pH nas propriedades do filme, parece que um pH aumentado resulta numa quantidade aumentada de iões de sílica e/ou silicato em solução. Isto parece ter o potencial para efetuar o reforço do gel *in situ* após a aplicação da composição de revestimento. Adicionalmente, o ajuste de pH pode ter um menor efeito de extensão do tempo de mistura. Quando é utilizado um sol de

sílica comercialmente obtenível, um sol com um elevado pH pode ser selecionado e/ou o pH do sol pode ser ajustado. O pH pode ser ajustado, por exemplo, por adição de ácido sulfúrico diluído ou hidróxido de sódio ou por adição de pH influenciando os extensores do tipo de vida tal como dimetilaminoetanol (DMAE). Por exemplo, o comercialmente obtenível de 22 nm de sol de sílica tem normalmente um pH de cerca de 8,5-9. Aumentando o pH destes soles para 10-11 melhora marcadamente a taxa de desenvolvimento de propriedade do revestimento.

Opcionalmente, a composição de revestimento pode compreender outros aditivos bem conhecidos para o especialista da técnica, e. g., tixotropes e/ou agentes de controlo de reologia (organo-argilas, goma de xantano, espessantes de celulose, poliéter ureia poliuretanos, sílica (pirogénico), acrílicos, etc.), antiespumantes (em particular quando os modificadores de látex estão presentes) e, opcionalmente, extensores do tempo de mistura secundário, tais como cromatos (por exemplo, dicromato de sódio) ou aminas terciárias (por exemplo trietilamina ou dimetilaminoetanol). Os tixotropes preferidos e/ou agentes de controlo de reologia incluem Bentone® EW (ex Elementis), que é um silicato de sódio e magnésio (organoargila), Bentolite® WH (ex Rockwood), que é um silicato de alumínio hidratado, Laponite® RD (ex Rockwood), que é um silicato de lítio e sódio e magnésio hidratado, HDK®-N20 (ex Wacker Chemie), que é uma sílica pirogénica, e Rheolate® 425 (ex Elementis), que é uma dispersão acrílica em água proprietária. Os antiespumantes preferidos incluem Foamaster® NDW (ex Cognis), Tego Foamex® 88 (ex Tego Chemie), e Dapro® 1760 (ex Elementis). Verificou-se que outros compostos que podem estar presentes na composição de

revestimento por outras razões podem também atuar como extensores secundários do tempo de mistura. Por exemplo, a adição de pigmentos anticorrosivos *molywhite* pode levar a uma menor extensão do tempo de vida da mistura. Os extensores secundários do tempo de vida da mistura preferidos são aminas terciárias, que oferecem uma opção isenta de cromato para extensão do tempo de vida da mistura.

De um modo preferido, a concentração do volume de pigmento (PVC) da composição de revestimento está entre 40 e 75%. As composições de revestimento compreendendo um sol de sílica com um tamanho de partícula médio grande requerem menos PVC do que as composições de revestimentos compreendendo um sol de sílica com um tamanho de partícula médio mais pequeno. Com um PVC acima de 75% as propriedades do filme são reduzidas, e abaixo de 40% não existe zinco suficiente para proporcionar proteção contra a corrosão eficaz a longo prazo - i. e., pelo menos, 6 meses.

A concentração de volume de pigmento (PVC) é a percentagem em volume do pigmento no filme pintado seco. No contexto da presente especificação, um pigmento é definido como qualquer componente sólido para além dos componentes que formam filmes. O sol de sílica e resina orgânica são vistos como componentes que formam filmes. A concentração do volume de pigmento (CPVC) crítico é normalmente definida como a concentração do volume de pigmento em que existe apenas ligante suficiente para proporcionar uma camada nas superfícies completamente adsorvida de ligante no pigmento e preencher todos os interstícios entre as partículas num sistema fechado. A concentração crítica do volume de pigmento pode ser determinada removendo o pigmento por humedecimento com óleo de linhaça apenas suficiente para formar uma massa coerente. Este método produz um valor conhecido como

"absorção do óleo", a partir do qual a concentração crítica do volume de pigmento pode ser calculada. O método para determinar a absorção do óleo é descrito na Norma Britânica 3483 (BS3483).

A composição de revestimento de acordo com a invenção pode ser proporcionada como um sistema de dois pacotes (ou mais) em que os conteúdos de dois (ou mais) pacotes são exaustivamente misturados antes do revestimento. Um primeiro conjunto pode conter o sol de sílica e a resina orgânica opcional, pó de zinco e/ou liga estando presente num segundo conjunto na forma seca. Isto evita que o pó de zinco e/ou liga reajam com água durante o armazenamento.

É também possível preparar a composição de revestimento mesmo antes da aplicação, por exemplo, por adição e mistura exaustiva de todos os ingredientes da composição de revestimento imediatamente antes da aplicação. Este processo pode também ser referido como mistura em tempo real dos componentes na composição de revestimento.

O desenvolvimento das propriedades do filme de uma camada aplicada da composição de revestimento pode ser acelerado por um processo pós-tratamento em que o substrato pode ser tratado com uma solução que aumenta a resistência do filme do revestimento. Nesse caso, o método preferido é como se segue: um substrato metálico é inicialmente revestido com a composição de revestimento de acordo com a invenção, e depois do revestimento primário ter secado numa extensão em que está seco ao toque, é tratada com uma solução de fortalecimento do filme. Esta solução, que aumenta a resistência do filme do revestimento primário pode, em geral, ser uma solução aquosa de um sal

inorgânico ou uma solução de material possuindo grupos contendo silicone reativo.

A quantidade de solução de melhoria de resistência do filme opcionalmente aplicado no revestimento primário está geralmente no intervalo de 0,005-0,2, de um modo preferido, de 0,01-0,08 litros por metro quadrado de superfície revestida com primário (L/m^2), para revestimentos aplicados em filme seco de espessura padrão (15-20 μm). Esta quantidade de solução pode convenientemente ser aplicada por aspersão. Não vale a pena dizer, que a concentração ou o volume da solução pós-tratamento devia ser aumentado se o revestimento for aplicado, *i. e.*, num filme seco de espessura $> 20 \mu m$.

Quando a solução de melhoria de resistência do filme aplicada opcionalmente é uma solução aquosa de um sal inorgânico, geralmente possui uma concentração de, pelo menos 0,01 M e, de um modo preferido, de, pelo menos, 0,03 M. A concentração da solução de sal inorgânico pode ser até 0,5 M ou 1 M ou mesmo superior. O sal inorgânico pode ser o sal de um catião monovalente, tais como um sal de metal alcalino ou amônia, de um catião divalente, tais como zinco, magnésio, cálcio, cobre (II) ou ferro (II), de um catião trivalente, tais como alumínio ou cério (III) ou de um catião tetravalente, tal como cério (IV), e de um anião monovalente, tal como um halogeneto, por exemplo, fluoreto, cloreto ou brometo, ou nitrato, ou um anião polivalente, tais como sulfato ou fosfato. Também podem ser utilizadas misturas dos sais acima mencionados. Exemplos de soluções de sais inorgânicos que se verificou serem eficazes são sulfato de magnésio, sulfato de zinco, sulfato de potássio, sulfato de alumínio, sulfato de ferro, cério (IV) sulfato, sulfato de cobre, cloreto de sódio e cloreto de

potássio, embora os cloretos possam não ser preferidos devido à sua tendência para promover a corrosão do substrato de aço. A utilização do sulfato de zinco ou sulfato de alumínio é preferida. A concentração da solução de sal inorgânico em termos de peso está, de um modo preferido, no intervalo de 0,5-20% em peso.

Quando a solução de melhoria de resistência do filme aplicada opcionalmente é uma solução aquosa de um material que possui grupos contendo silício reativo, pode compreender silicato com um material que possui grupos contendo silício ativo. A solução de fortalecimento de filme pode ser uma solução de silicato de metal alcalino, por exemplo, silicato de potássio ou silicato de lítio, ou uma solução de silicato de amônia ou pode ser um siliconato de metal alcalino, por exemplo, uma solução de siliconato de alquilo. A concentração preferida dessa solução está no intervalo de 0,5-20% em peso.

O desenvolvimento das propriedades do filme de uma camada da composição de revestimento aplicada pode ser alternativamente acelerado através da imersão em água do substrato revestido opcionalmente pós-tratado, ou condicionando o substrato revestido opcionalmente pós-tratado numa atmosfera com uma humidade relativa de pelo menos 50%, de um modo preferido, pelo menos 80%. De um modo preferido, um substrato de metal é revestido com primário com uma composição de revestimento de acordo com a invenção, e após o revestimento com primário ter secado até ao ponto em que está seco ao toque, é imerso em água ou alternativamente mantido numa atmosfera com uma humidade relativa de pelo menos 80%, de um modo mais preferido, pelo menos 50%. Alternativamente, um substrato de metal é revestido com primário com uma composição de revestimento de acordo com a

invenção, e após o revestimento com primário ter secado até ao ponto em que está seco ao toque, é primeiro tratado com uma solução de fortalecimento de filme e depois imerso em água ou alternativamente mantido numa atmosfera com uma humidade relativa de pelo menos 80%, de um modo mais preferido, pelo menos 50%.

Quando o desenvolvimento rápido das propriedades do filme não é um problema, é possível deixar em revestimento não pós-tratado secar a uma humidade relativa baixa, por exemplo, entre 25 e 50% de humidade relativa. O desenvolvimento das propriedades do revestimento irão prosseguir de forma menos rápida, mas eventualmente são obtidas boas propriedades de revestimento.

As composições de revestimento de acordo com a presente invenção possuem boas características de sobre-revestimento, incluindo quando encharcado, com uma gama de primários de epoxi.

EXEMPLOS

As composições de revestimento de acordo com a presente invenção foram preparadas como se segue:

Num primeiro passo foi preparado um silano pré-hidrolisado adicionando 1,000 g de Silquest A-187 (epoxissilano contendo glicidoxilo, ex GE Silicones) a cerca de 50 a 70 g de uma base de silano pré-hidrolisado numa proveta de 3 L. 1,000 g de água desionizada adicionada com agitação moderada. Esta agitação prosseguiu durante cerca de 1 hora. Foi obtida uma mistura límpida de pré-hidrolisado de silano.

Durante a hidrólise de silano ocorreu um desenvolvimento de calor, o que levou a um aumento de temperatura de cerca de 5-10 °C. A temperatura da pré-mistura foi mantida abaixo de 35 °C para evitar a autocondensação do silano. Esta autocondensação pode ser observada com um aumento na turbidez. O pH da pré-mistura foi neutro, *i. e.*, cerca de 7. A pré-mistura normalmente estava estável durante um par de meses.

Num passo seguinte foi preparada um sol de sílica modificada aquecendo 5000 g de Bindzil 30/360 (7 nm sol de sílica não modificada, ex Akzo Nobel (Eka Chemicals)) até 60 °C num reator de vidro de 5 L. A pré-mistura foi adicionada ao sol sob boa agitação com taxa de 2,2 moléculas/nm²/h, dependendo a quantidade de pré-mistura da extensão de modificação de silano desejada. Após a adição ter terminado, a mistura foi vertida para um tambor de plástico de 5 L e deixada arrefecer até à temperatura ambiente (cerca de 30 minutos).

A quantidade total de silano adicionada ao sol de sílica variou entre 2 e 20% em peso de silano por sol de sílica, baseado em peso seco.

Durante a reação do silano com o sol o pH aumentou cerca de 0,5 unidades. Foi observada uma diminuição acentuada na área de superfície específica do sol (medida pelo método de titulação descrito em G.W. Sears, *Analytical Chemistry*, Vol 28(12), pp. 1981-1983 (1956)), indicando a reação do silano com os grupos de superfície de silanol no sol.

O sol de sílica modificada com silano resultante foi combinado com outros ingredientes de revestimento de modo a obter a seguinte composição de revestimento:

<u>Material</u>	% em peso
Silano-sol de sílica modificada (30% em peso sol)	27,60
Bentone® EW (uma argila de bentonite, ex Elementis)	0,35
Água	14,60
Anti-espuma	0,10
XZ 94770®, (um latex orgânico de estireno/butadieno de 50% vol. sólidos, ex Dow Chemicals)	1,69
Molywhite® 212 (molibdato de cálcio e zinco, um pigmento anticorrosão de tamanho de partícula de 4,1 µm, ex Sherwin Williams)	6,12
Huber 2000C® (um aluminossilicato calcinado)	1,14
Pó de zinco (um pó de metal com tamanho médio de partícula de 7 µm, ex Trident Alloys)	28,35

Para medir tempo de vida em mistura das composições de revestimento com diferentes extensões de modificação de silano, as composições de revestimento foram aplicadas nos substratos de aço e armazenadas a 23 °C, 60% HR (humidade relativa). Foram utilizados diferentes intervalos de tempo entre a mistura dos ingredientes e a aplicação no substrato. 24 horas após a aplicação, os revestimentos foram testados quanto à sua resistência à abrasão (Wet Double Rub test; WDR).

No teste Wet Double Rub, a superfície revestida é molhada com algumas gotas de água e depois esfregada com uma cotonete de algodão utilizando uma ligeira pressão. Uma passagem para a frente e outra para trás constitui uma dupla esfrega. Os

resultados são expressos como o número de esfregas duplas até à remoção do revestimento. Se o revestimento sobreviver a 100 esfregas duplas, a espessura do filme seco final (dft) é comparada com o valor inicial. Se a espessura do filme seco for reduzida em mais do que 25%, o resultado é expresso como >100. Se a espessura do filme seco for reduzida em menos do que 25%, o resultado é expresso como >> 100.

Os resultados dos testes estão listados na Tabela 1.

Foram utilizadas duas composições como controlo: (i) uma composição compreendendo o mesmo sol de sílica mas sem modificação de silano e (ii) uma composição de acordo com o documento WO 03/022940 em que Silquest A-187 (numa quantidade equivalente a 14% em peso de modificação de silano) foi simplesmente adicionada em menos do que um minuto (taxa de adição: cerca de 60-100 moléculas de silano/nm²/h) a uma mistura do sol de sílica não modificada, Bentone® EW, e látex XZ 94770, utilizando uma taxa de agitação baixa, após a qual a mistura foi deixada em repouso durante 24 horas antes da mistura com os outros compostos. Este último procedimento resultou num sol com turbidez visível (provavelmente atribuída a autocondensação do silano ou surgimento de floculação das partículas de sol).

Tabela 1: WDR, 24 horas após a aplicação

% de silano	Tempo entre mistura e aplicação no substrato:					
	-	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
	(fresco)					
0 (comparativo)	7	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
8	>100	>100	>100	>100	>100	>100
10	>100	>100	>100	>100	>100	>100
12	>100	>100	>100	>100	>100	>100
14	>100	>100	100	100	>100	>100
14 (adicionado, sem modificação; comparativo)	>100	70	60	69	n.d.*	n.d.*

* não determinado porque a composição de revestimento tinha gelificado até ao ponto de impedir a sua aplicação à superfície.

Estes resultados mostram que a composição de revestimentos de acordo com a invenção possui um tempo de vida em mistura de mais do que 24 horas e apresentam boas propriedades da película. A composição de controlo sem silano e a composição de controlo em que o silano foi adicionado muito rapidamente tinha um tempo de vida em mistura significativamente mais curto.

A composição de controlo em que 14% de silano foi rapidamente adicionada foi submetida aos mesmos testes às 2 e 4 semanas após a adição de silano, de modo a ver se as propriedades melhoravam com o armazenamento (devido ao silano reagir lentamente com a superfície do sol). Os resultados mostram, no entanto, que aconteceu o oposto: o sol tornou-se menos estável durante o armazenamento, como apresentado na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2: WDR, 24 horas após a aplicação da composição de controle em que 14% de silano foi Rapidamente adicionado ao sol de sílica

	Tempo entre a mistura e a aplicação do substrato:				
	-	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas
	(fresco)				
Semana 2	43	90	52	41	n.d.*
Semana 4	6	8	5	4	n.d.*

*não determinado porque a composição de revestimento tinha gelificado numa extensão que evitava a sua aplicação na superfície.

A resistência a ferrugem branca foi determinada em condições extremas mantendo os substratos revestidos durante 24 horas numa câmara de condensação num ângulo de 45° acima de um banho de água de 45 °C. Durante este teste, o vapor de água condensa nos substratos revestidos e a água condensada escorrega ao longo do substrato de novo para o banho de água.

Após 24 horas, os substratos revestidos foram visualmente inspecionados para formação de ferrugem branca. O nível de ferrugem branca refere-se à percentagem de área de superfície coberta com ferrugem branca. Os resultados são apresentados na Tabela 3. Um substrato revestido com um sol de sílica não modificada contendo revestimento foi utilizado como controle.

Tabela 3: Resistência a ferrugem branca

Silano (% em peso)	Nível de ferrugem branca (%) :
0*	50-75
2*	50
8	10
10	10
12	5
14	1
20*	< 0,1

*comparativo

Esta Tabela mostra que as composições de acordo com a presente invenção mostram resistência melhorada a ferrugem branca. Os melhores resultados foram obtidos com soles de sílica modificados com 14-20% em peso do composto de silano. Mesmo depois de exposição ao exterior durante cinco meses, sem observação de ferrugem branca nestes revestimentos.

A composição de revestimento contendo o sol de sílica modificada com 20% em peso de composto de silano foi, no entanto, propenso a formação de ferrugem vermelha, aparentemente devido à composição de revestimento ter caído do substrato devido a redução nas propriedades do filme.

Lisboa, 12 de agosto de 2015

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento adequada para revestimento de um substrato metálico, de um modo preferido aço, que se pretende que seja fabricado e revestido, compreendendo a referida composição (i) pó de zinco e/ou a liga de zinco e (ii) um sol de sílica modificada compreendendo partículas coloidais de sílica modificada com 8-18% em peso de um ou mais compostos de silano, com base no peso seco combinado do ou dos compostos de silano e partículas coloidais de sílica, e sendo obtenível por adição do ou dos referidos compostos de silano a um sol de sílica com uma taxa de não mais do que 20 moléculas de silano por nm^2 de superfície de sílica coloidal por hora, e em que o referido um ou mais compostos de silano é/são pré-hidrolisados.
2. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1 em que o ou os compostos de silano são adicionados ao sol de sílica com uma taxa de não mais do que 5 moléculas de silano por nm^2 de superfície de sílica coloidal por hora.
3. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1 ou 2 em que o ou os compostos de silano são adicionados ao sol de sílica a uma temperatura de pelo menos 50 °C.
4. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que, pelo menos, 60% em peso dos compostos de silano presentes no sol de sílica estão ligados ou estão à superfície de partículas coloidais de sílica.

5. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que o sol de sílica é adicionalmente modificado com alumina.
6. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que o sol de sílica modificada com um ou mais compostos de silano tem uma proporção molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de, pelo menos, 6:1, em que M representa o total de metal alcalino e iões amónio.
7. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que as partículas coloidais de sílica no sol de sílica modificada com um ou mais compostos de silano têm um diâmetro de partícula médio entre 3 e 22 nm.
8. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que o composto de silano é um composto de epoxissilano funcional.
9. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores compreendendo ainda até cerca de 30% em peso de uma resina orgânica, com base no teor em sólidos dos componentes que formam filmes.
10. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores possuindo um pH no intervalo 9 a 11.
11. Processo para a preparação de uma composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, compreendendo os passos de

(i) adição de, pelo menos, um composto de silano pré-hidrolisado a um sol de sílica com uma taxa de não mais do que 20 moléculas de silano por nm² de superfície de sílica coloidal por hora, para formar um sol de sílica modificada com silano, e

(ii) adição de zinco e/ou liga de zinco e opcionalmente outros componentes ao sol de sílica modificada com silano.

12. Substrato de metal revestido com uma composição de revestimento de acordo com qualquer das reivindicações 1-10.

Lisboa, 12 de agosto de 2015