

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

(22) Data de pedido: 2005.02.10	(73) Titular(es): NOF METAL COATINGS EUROPE 120, RUE GALILÉE ZAET DE CREIL / SAINT- MAXIMIN 60100 CREIL FR
(30) Prioridade(s): 2004.02.11 FR 0401349	
(43) Data de publicação do pedido: 2006.10.25	(72) Inventor(es): ANTONIO FRANCISCO IANDOLI ESPINOSA BR
(45) Data e BPI da concessão: 2011.10.05 239/2011	(74) Mandatário: MANUEL GOMES MONIZ PEREIRA RUA DOS BACALHOEIROS, Nº 4 1100-070 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTI-CORROSÃO EM DISPERSÃO AQUOSA COMPREENDENDO UM TITANATO E/OU UM ZIRCONATO ORGÂNICO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO TEM COMO OBJECTO UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTI-CORROSÃO DE PEÇAS METÁLICAS À BASE DE METAL PARTICULADO EM DISPERSÃO AQUOSA COMPREENDENDO UM TITANATO OU UM ZIRCONATO ORGÂNICO COMPATÍVEL EM FASE AQUOSA OU EM FASE ORGÂNICA, EVENTUALMENTE UM AGLUTINANTE À BASE DE SILANO, E ÁGUA. A PRESENTE INVENÇÃO TEM IGUALMENTE COMO OBJECTO UM REVESTIMENTO ANTI-CORROSÃO DE PEÇAS METÁLICAS OBTIDO A PARTIR DA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO SEGUNDO A INVENÇÃO ASSIM COMO UM SUBSTRATO METÁLICO MUNIDO DESTE REVESTIMENTO ANTICORROSÃO. A INVENÇÃO REFERE-SE ENTRE OUTRAS A UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA DE TETRA-ALQUILO EM TITANATO C1-C8, DESTINADA À PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE UM SUBSTRATO METÁLICO EM DISPERSÃO AQUOSA, ASSIM COMO AO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA TAL COMPOSIÇÃO.

RESUMO

COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTI-CORROSÃO EM DISPERSÃO AQUOSA COMPREENDENDO UM TITANATO E/OU UM ZIRCONATO ORGÂNICO

A presente invenção tem como objecto uma composição de revestimento anti-corrosão de peças metálicas à base de metal particulado em dispersão aquosa compreendendo um titanato ou um zirconato orgânico compatível em fase aquosa ou em fase orgânica, eventualmente um aglutinante à base de silano, e água. A presente invenção tem igualmente como objecto um revestimento anti-corrosão de peças metálicas obtido a partir da composição de revestimento segundo a invenção assim como um substrato metálico munido deste revestimento anti-corrosão. A invenção refere-se entre outras a uma composição aquosa de tetra-alquilo em titanato C_1-C_8 , destinada à preparação de uma composição de revestimento de um substrato metálico em dispersão aquosa, assim como ao processo de preparação de uma tal composição.

DESCRIÇÃO

COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTI-CORROSÃO EM DISPERSÃO AQUOSA COMPREENDENDO UM TITANATO E/OU UM ZIRCONATO ORGÂNICO

A presente invenção refere-se a uma composição de um revestimento anti-corrosão para componentes em metal, que se baseia em metal particulado em dispersão aquosa compreendendo um titanato ou zirconato orgânico compatível em fase aquosa ou em fase orgânica, opcionalmente um aglutinante à base de silano, e água.

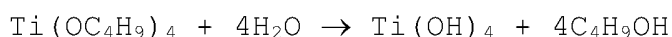
No sentido da presente invenção, as expressões "titanato(s) compatíveis em fase orgânica" e "zirconato(s) compatíveis em fase orgânica" entendem-se como significando qualquer titanato ou zirconato não compatível com água, ou seja não solúvel numa composição aquosa e que além disso é sensível à humidade e à água (reação de hidrólise).

No sentido da presente invenção, as expressões "titanato(s) compatíveis em fase aquosa" e "zirconato(s) compatíveis em fase aquosa" entendem-se como significando qualquer titanato ou zirconato compatível com água, ou seja solúvel ou emulsionável ou dispersável numa composição aquosa. Estes são geralmente titanatos orgânicos e zirconatos orgânicos que foram estabilizados por quelação. São igualmente denominados "titanato(s) (orgânico(s)) quelado(s)" e "zirconato(s) (orgânico(s)) quelados".

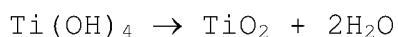
Os titanatos orgânicos, assim como os zirconatos orgânicos, compatíveis em fase orgânica podem ser usados em composições anidras como catalisadores, agentes de reticulação, agentes de tratamento de superfície, promotores da adesão e agentes

anti-corrosão. No entanto, estes titanatos orgânicos, assim como os zirconatos orgânicos, têm a desvantagem de serem muito sensíveis à água e à humidade na medida em que são muito rapidamente hidrolisados. Por exemplo, no caso da hidrólise de tetra-n-butil titanato, ocorrem as seguintes reacções:

(3) conversão do titanato orgânico para óxido de titânio hidratado Ti(OH)_4 :



2) depois, formação de dióxido de titânio, TiO_2 :



De modo a evitar a formação de dióxido de titânio, os titanatos e zirconatos compatíveis em fase orgânica têm assim de ser utilizados sob condições rigorosamente anidras. Consequentemente, a preparação das composições anidras compreendendo um titanato ou um zirconato compatível em fase orgânica é acompanhada por precauções de manuseamento muito restritivas se for pretendido evitar a hidrólise do titanato orgânico em dióxido de titânio em contacto com ar, humidade ou vestígios de água. A resistência à humidade de titanatos ou zirconatos compatíveis em fase orgânica pode ser melhorada através da substituição de dois grupos alcóxi por agentes quelantes. Estes agentes quelantes contêm grupos funcionais contendo átomos de oxigénio ou azoto que estabilizam o titanato ou zirconato orgânico. Estes titanatos ou zirconatos orgânicos em forma quelada podem ser igualmente solúveis em água, preferentemente na presença de um ácido fraco do tipo

ácido acético. Por exemplo, a patente US 4 495 156 descreve titanatos em forma quelada aquosa (TYZOR AA que é um titanato compatível em fase orgânica, TYZOR LA e TYZOR TE que são titanatos compatíveis em fase aquosa) que permitem a adesão a um substrato de uma composição compreendendo-os a ser melhorada.

A velocidade de hidrólise dos titanatos e zirconatos orgânicos depende do tamanho e da complexidade do grupo alquilo (quanto maior o tamanho do grupo alquilo, maior o decréscimo da velocidade de hidrólise). Esta é a razão pela qual os titanatos e zirconatos orgânicos em forma quelada são menos sensíveis à hidrólise do que os titanatos de tetra-alquilo ou os zirconatos de tetra-alquilo.

A patente US 4 224 213 descreve composições de revestimento que compreendem um silicato de alquilo de cadeia curta de fórmula Si(OR)_4 , um pó de titanato ou zirconato de alquilo de cadeia curta e zinco. Esta composição de revestimento é reticulada por reacção do silicato e o do titanato com humidade do ar. Os exemplos desta patente mostram que a adição do silicato permite a melhoria da resistência à humidade dos titanatos orgânicos. Esta composição de revestimento é uma composição orgânica que não contém qualquer água. O silicato, ao contrário do silano, não permite a adesão de uma composição compreendendo-o a um substrato.

A patente EP 0 808 883 descreve uma composição de revestimento aquosa com base em metal particulado, livre de crómio, que se pretende aplicar a um substrato. Esta composição, uma vez aplicada ao substrato, sofre um

endurecimento sob calor de modo a proporcionar o referido substrato com protecção contra corrosão. De modo a aumentar a resistência à corrosão deste substrato revestido, o substrato revestido pode ser opcionalmente revestido com uma camada suplementar compreendendo, por exemplo, um material de sílica.

Surpreendentemente, os inventores conseguiram incorporar numa composição aquosa titanatos orgânicos e/ou zirconatos orgânicos, quer estejam numa forma quelada ou não quelada e compatíveis ou não compatíveis em fase aquosa. Descobriram igualmente que a aplicação a um substrato metálico de uma composição de revestimento aquosa com base em metal particulado compreendendo titanatos orgânicos e/ou zirconatos orgânicos permite melhorar a resistência à corrosão do substrato. Sendo os resultados anti-corrosão suficientes, um substrato revestido por um tal composição não necessita de qualquer camada suplementar de revestimento anti-corrosão. Além disso, obtém-se um revestimento cuja flexibilidade e resistência a choques é de muito boa qualidade, o que é particularmente vantajoso no caso de revestimento anti-corrosão de parafusos.

A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento anti-corrosão de partes metálicas com base em metal particulado em dispersão aquosa compreendendo, nas seguintes proporções (percentagens em massa):

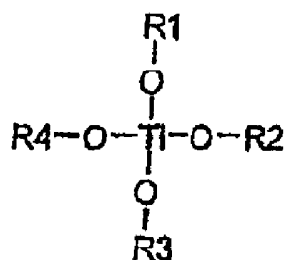
- um titanato e/ou zirconato orgânico : 0,3 a 24%;
- um metal particulado ou uma mistura de metais particulados : 10 a 40%;
- um aglutinante com base em silano : 1 a 25%;

- água: até perfazer 100%;

com a condição da soma do titanato orgânico e/ou zirconato orgânico e do aglutinante baseado em silano se situar entre 5 e 25%.

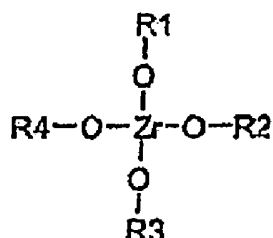
A composição compreende com vantagem 0,5 a 19% em peso, em relação ao peso total da composição, ou titanato e/ou zirconato orgânico e 1 a 20% em peso, em relação ao peso total da composição, de aglutinante com base em silano, desde que a soma do titanato orgânico e/ou zirconato orgânico e do aglutinante baseado em silano se situe entre 7 e 20% em peso, em relação ao peso total da composição.

Os titanatos orgânicos são titanatos de tetra-alquilo C₁-C₈ compatíveis em fase orgânica que podem ser representados pela fórmula (I'):



em que R1, R2, R3 e R4 representam independentemente um radical alquilo C₁-C₈ opcionalmente substituído. O titanato de tetra-alquilo C₁-C₈ é com vantagem escolhido do grupo compreendendo titanato de tetra-etilo (TET, Ti(OC₂H₅)₄), titanato de tetra-n-butilo (T_nBT, Ti(OC₄H₉)₄) e titanato de octileno glicol (OGT, Ti(O₂C₈H₁₇)₄).

Os zirconatos orgânicos são zirconatos de tetra-alquilo C₁-C₁₀ compatíveis em fase orgânica, que podem ser representados pela fórmula seguinte (I):



em que R1, R2, R3 e R4 representam independentemente um radical alquilo C₁-C₁₀ opcionalmente substituído. O zirconato de tetra-alquilo C₁-C₁₀ é com vantagem escolhido do grupo constituído por tetra-n-propil zirconato e tetra-n-butil zirconato.

O metal particulado da composição de revestimento pode ser escolhido do grupo constituído pelos pigmentos metálicos tais como alumínio, manganês, níquel, titânio, aço inoxidável, zinco, as suas ligas, assim como as suas misturas. O metal particulado é com vantagem escolhido de zinco e alumínio, assim como as suas ligas e as suas misturas ou as suas ligas com manganês, magnésio, estanho ou Galfan. O metal particulado presente na composição está com vantagem em forma de pó, diferentes estruturas geométricas homogêneas ou heterogêneas, especialmente formas esféricas, lamelares, lenticulares ou outras formas específicas. O metal particulado tem com vantagem um tamanho de partícula inferior a 100 µm, ainda com mais vantajosamente inferior a 40 µm. Quando o metal particulado é uma liga ou uma mistura de zinco e alumínio, o alumínio pode estar opcionalmente presente em muito pequenas quantidades, por exemplo 1 a 5% em peso do metal particulado, enquanto que em simultâneo no entanto

proporciona um revestimento de aparência brilhante. Normalmente, o alumínio proporciona pelo menos 10% em peso do metal particulado, assim a razão em peso do alumínio em relação ao zinco é da ordem de 1:9. Por outro lado, por razões de economia, o alumínio não representa mais do que aproximadamente 50% em peso do total de zinco e alumínio, de modo que a razão em peso do alumínio em relação ao zinco possa atingir 1:1. O teor do metal particulado da composição de revestimento não excederá aproximadamente 40% em peso do peso total da composição de modo a manter a melhor aparência do revestimento e normalmente representará pelo menos 10% em peso de modo a obter uma aparência do revestimento brilhante.

O metal pode conter em quantidades mais baixas um ou mais solventes, por exemplo dipropileno glicol e/ou "white spirit", especialmente quando o metal foi preparado de forma lamelar. Os metais particulados contendo solventes são normalmente utilizados na forma de pastas, que podem ser utilizadas directamente com outros ingredientes da composição. No entanto, os metais particulados podem ser igualmente utilizados numa forma seca na composição de revestimento.

O referido aglutinante baseado em silano compreende com vantagem um silano possuindo pelo menos uma função passível de hidrólise numa função hidroxilo escolhida de um radical alcóxi C_1-C_4 , preferentemente C_1-C_2 . O silano tem vantajosamente três funções passíveis de hidrólise em funções hidroxilo, preferentemente idênticas. O silano pode adicionalmente conter uma função epóxido (oxirano), que favorece a reticulação e a adesão ao substrato. "Função passível de hidrólise numa função hidroxilo" entende-se como

significando qualquer função química capaz de reagir com água de modo a ser convertida numa função hidroxilo -OH.

Os silanos, nas composições da presente invenção, servem como agentes aglutinantes. Permitem igualmente que o banho de revestimento seja estabilizado contra reacções autogénicas nocivas. O silano parece ligar-se e passivar o metal particulado, de modo que a estabilidade do banho da composição de revestimento seja melhorada. Além disso, permite a adesão do revestimento e a melhoria da sua resistência à corrosão. O silano representa com vantagem 3 a 20% em peso do peso total da composição.

O silano é vantajosamente facilmente disperso no meio aquoso e é, preferentemente, solúvel em tal médio.

O silano utilizado é vantajosamente um silano com uma função epóxido escolhida de di- ou trimetoxissilano com uma função epóxido e di- ou trietoxissilano com uma função epóxido, assim como as suas misturas, em particular beta-(3,4-epoxiciclo-hexil)etil-trimetoxissilano, 4-(trimetoxissilil)butano-1,2-epóxido ou gama-glicidoxipropiltrimetoxissilano.

Se o titanato e/ou zirconato orgânico utilizado for um titanato e/ou zirconato orgânico compatível em fase aquosa, o silano é vantajosamente introduzido em quantidades tais que as proporções em massa, na composição final, do titanato e/ou zirconato compatível em fase aquosa:silano são entre 95:5 e 5:95.

A composição anti-corrosão pode ser preparada através da mistura de uma fase orgânica, especialmente compreendendo o silano e o metal particulado, com uma fase aquosa, especialmente compreendendo água e o silano. O titanato e/ou

zirconato orgânico compatível em fase aquosa pode ser introduzido quer em fase aquosa ou em fase orgânica.

Quando o titanato e/ou zirconato compatível em fase aquosa é introduzido na fase orgânica, é possível substituir o silano, normalmente presente na fase orgânica, por este titanato e/ou zirconato orgânico. As proporções em massa, expressas em partes secas, de titanato e/ou zirconato e de silano são vantajosamente entre 1:19 e 2:1, mais vantajosamente entre 1:16 e 1:8.

Quando o titanato e/ou zirconato orgânico compatível em fase aquosa é introduzido na fase aquosa, é vantajosamente primeiro co-hidrolisado com o silano, normalmente presente na fase aquosa. As proporções mássicas do titanato e/ou zirconato orgânico e do silano durante a co-hidrólise são vantajosamente entre 0,12 e 0,36, expressas em partes secas. As condições óptimas para a co-hidrólise são obtidas para uma razão em massa de 0,24 de titanato e/ou zirconato para 1 de silano, sendo as razões expressas em partes secas.

De modo a co-hidrolisar o titanato e/ou zirconato orgânico e o silano, o titanato e/ou zirconato orgânico é introduzido no silano, numa razão apropriada, são então co-hidrolisadas pelas adição de 200 a 500% de água. Pareceria que a duração da reacção de co-hidrólise, ou seja o tempo de espera que se segue à adição da água, por exemplo 30 ou 90 min, não teria qualquer influência nas propriedades do co-hidrolisado obtido. Se em vez de se proceder à co-hidrólise do silano e do titanato e/ou zirconato orgânico compatível na fase aquosa, forem cada um hidrolisados separadamente, obtêm-se resultados menos satisfatórios em termos de estabilidade do produto.

A adição de titanato e/ou zirconato orgânico compatível em fase aquosa na fase aquosa da composição anti-corrosão

melhora as propriedades anti-corrosão desta composição mais do que se este titanato e/ou zirconato tivesse sido adicionado na fase orgânica.

Se o titanato e/ou zirconato utilizado for um titanato e/ou zirconato compatível em fase orgânica, com vantagem um titanato e/ou zirconato de tetra-alquilo C_1-C_8 , o silano é com vantagem introduzido em quantidades tais que as proporções em massa, na composição final, de titanato e/ou zirconato compatível em fase orgânica/silano são entre 60/40 e 5/95, com vantagem entre 50/50 e 10/90.

O meio líquido da composição de revestimento é virtualmente sempre água ou uma combinação de água ou de um solvente orgânico. Podem ser opcionalmente utilizados outros solventes mas, preferentemente, apenas em muito pequenas quantidades. Tipicamente, a composição compreende 28 a 65% em peso de água, em relação ao peso total da composição.

De acordo com uma realização vantajosa da invenção, a composição de revestimento compreende adicionalmente 1 a 30% em peso de solvente orgânico ou de uma mistura de solventes orgânicos, em relação ao peso total da composição. Os solventes orgânicos são com vantagem escolhidos do grupo constituído pelos solventes glicólicos tais como éteres de glicol, em particular dietileno glicol, trietileno glicol e dipropileno glicol, os acetatos, propileno glicol, polipropileno glicol, nitropropano, os álcoois, as cetonas, éter metílico de propileno glicol, isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (texanol), "white spirit", assim como as suas misturas.

O dipropileno glicol é particularmente vantajoso, especialmente por razões de economia e de protecção do ambiente. A quantidade de solventes é com vantagem inferior a

25% em peso, ainda mais vantajosamente inferior a 16% em peso, relativamente ao peso total da composição. Quando as partículas metálicas foram preparadas em forma lamelar num solvente, o metal particulado resultante pode estar na forma de pasta. Pode então fazer parte do solvente orgânico da composição de acordo com a invenção.

De acordo com uma realização vantajosa da invenção, a composição de revestimento compreende adicionalmente 0,1 a 7% em peso de óxido de molibdénio, em relação ao peso total da composição. A presença de óxido de molibdénio MoO_3 na composição de revestimento anti-corrosão permite o controlo da protecção sacrificial exercida pelo metal particulado em suspensão na composição a ser melhorada. O óxido de molibdénio MoO_3 é preferentemente utilizado numa forma cristalina ortorrômbica essencialmente pura com um teor de molibdénio superior a cerca de aproximadamente 60% em massa. Com vantagem, o óxido de molibdénio MoO_3 será usado nas composições anti-corrosão na forma de partículas de dimensões de entre 5 e 200 μm .

De acordo com uma realização vantajosa da invenção, a composição de revestimento compreende adicionalmente 0,5 a 10% em peso de um agente de reforço das propriedades anti-corrosão da composição escolhido do grupo constituído por ítrio, zircónio, lantânio, cério, praseodímio, na forma de óxidos ou de sais. O referido agente de reforço das propriedades anti-corrosão da composição é com vantagem óxido de ítrio Y_2O_3 ou cloreto de cério. O referido agente de reforço das propriedades anti-corrosão da composição pode com vantagem ser combinado com o óxido de molibdénio acima referido, numa razão de massas $0,25 < \text{agente de reforço das propriedades anti-corrosão} : \text{MoO}_3 < 20$, com vantagem $0,5 <$

agente de reforço das propriedades anti-corrosão: $\text{MoO}_3 < 16$, ainda mais vantajosamente $0,5 <$ agente de reforço das propriedades anti-corrosão: $\text{MoO}_3 < 14$.

De acordo com uma realização vantajosa, a composição de revestimento compreende adicionalmente um pigmento inibidor da corrosão ou pigmentos inibidores da corrosão tais como o tri- ou polifosfato de alumínio, os fosfatos, os molibdatos, os silicatos e boratos de zinco, estrôncio, cálcio, bário e as suas misturas, a níveis da ordem de 0,2 a 4% em peso, em relação ao peso total da composição do revestimento.

A composição de revestimento de acordo com a invenção pode adicionalmente compreender um agente espessante. O agente espessante é vantajosamente escolhido de grupo constituído pelos derivados celulósicos tais como hidroximetilcelulose, hidroxietilcelulose, hidroxipropilcelulose, acetobutirato de celulose, goma xantana, os espessantes associativos dos tipo poliuretano ou acrílico, os silicatos tais como os silicatos de magnésio e/ou de lítio opcionalmente tratados ou as argilas organofílicas assim como as suas misturas. O teor do agente espessante é vantajosamente inferior a 7% em peso em relação ao peso total da composição, vantajosamente entre 0,005 e 7% em peso em relação ao peso total da composição.

A composição de revestimento de acordo com a invenção pode igualmente compreender um agente molhante, num teor vantajosamente inferior a 4% em peso, mais vantajosamente entre 0,1 e 4% em peso, relativamente ao peso total da composição. A composição de acordo com a invenção pode também compreender um estabilizador de pH tal como o ácido bórico, o ácido metabórico, o ácido tetrabórico e o óxido de boro ou sais de boro. A composição pode compreender, em relação ao peso total da composição, 0,1 a 10% em peso, com vantagem 0,2

a 5% em peso e ainda mais vantajosamente 0,4 a 0,8% em peso, de estabilizador de pH.

A composição pode igualmente compreender um modificador de pH, geralmente escolhido entre os óxidos e os hidróxidos de metais alcalinos, com vantagem lítio e sódio, os óxidos e os hidróxidos dos metais que pertencem aos grupos IIA e IIB da Tabela Periódica, tais como os compostos de estrôncio, cálcio, bário, magnésio e zinco. O modificador de pH pode igualmente ser um carbonato ou um nitrato dos metais acima mencionados.

A composição de acordo com a invenção pode igualmente compreender fosfatos, substituintes contendo fósforo, tais como fosfato de ferro (pigmento), sais não orgânicos, em quantidades inferiores a 2% em peso relativamente ao peso da composição.

A composição de acordo com a invenção é vantajosamente isente de crómio VI. A composição pode, no entanto, conter crómio em forma solúvel ou não solúvel como, por exemplo, crómio metálico ou crómio no estado de oxidação III.

A composição tem uma boa estabilidade durante o armazenamento, confirmando o papel protector do silano relativamente a uma reacção nociva do metal particulado com outros ingredientes da composição. O silano igualmente permite a estabilização do titanato orgânico. A presente invenção refere-se igualmente ao revestimento obtido pela aplicação da composição do revestimento de acordo com a invenção a um substrato, vantajosamente por pulverização, encharcamento-escoamento ou encharcamento-centrifugação, sendo a camada de revestimento então submetida a uma operação de cozimento, preferentemente a uma temperatura entre 180°C e 350°C, durante aproximadamente 10 a 60 minutos, através do fornecimento de energia térmica, tal como por convecção ou

radiação de infravermelhos, ou durante aproximadamente 30 segundos a 5 minutos por indução. De acordo com uma realização vantajosa, o revestimento de anti-corrosão resultará de uma operação de aplicação envolvendo, previamente a uma operação de cozimento, uma operação de secagem das partes metálicas revestidas, através do fornecimento de energia térmica, tal como por convecção, infravermelhos ou indução, a uma temperatura de entre 30 e 250°C, com vantagem da ordem de 70°C, em convecção ou em infravermelhos durante 10 a 30 minutos em linha ou durante aproximadamente 30 segundos a 5 minutos por indução. Antes do revestimento, é judicioso na maioria dos casos eliminar a matéria estranha da superfície do substrato, especialmente por limpeza e desgordurar de forma cuidadosa. Sob estas condições, a espessura do filme de revestimento seco assim aplicado é entre 3 μm (11 g/m^2) e 30 μm (110 g/m^2) e preferentemente entre 4 μm (15 g/m^2) e 12 μm (45 g/m^2), mais particularmente entre 5 μm (18 g/m^2) e 10 μ (40 g/m^2).

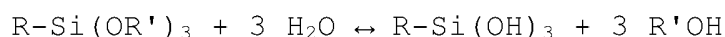
A presente invenção também se estende ao substrato metálico, preferentemente de aço ou aço revestido com zinco ou com uma camada de base de zinco depositada por diferentes métodos de aplicação incluindo a deposição mecânica, a ferro fundido e alumínio, proporcionada com um revestimento de anti-corrosão de acordo com a invenção aplicado com o auxílio das composições acima mencionadas. O substrato metálico pode ser previamente tratado, por exemplo por um tratamento com cromato ou com fosfato. Assim, o substrato pode ser previamente tratado de modo a ter, por exemplo, um revestimento de fosfato de ferro numa quantidades de 0,1 a 1 g/m^2 ou um revestimento de fosfato ou zinco numa quantidade de 1,5 a 4 g/m^2 .

A presente invenção refere-se igualmente a uma composição aquosa de titanato de tetra-alquilo C₁-C₈ e/ou zirconato de tetra-alquilo C₁-C₈, destinados à preparação de uma composição de revestimento para um substrato metálico em dispersão aquosa, preparado a partir de um solvente orgânico solúvel em água, um aglutinante contendo um silano com pelo menos uma função passível de hidrólise numa função hidroxilo, um titanato e/ou zirconato de tetra-alquilo C₁-C₈ e água, nas seguintes proporções (percentagens em massa);

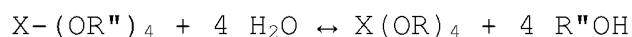
- solvente orgânico solúvel em água : 0 a 20%
- aglutinante baseado em silano : 20 a 50%
- titanato e/ou zirconato de tetra-alquilo C₁-C₈ : 5 a 25%
- água : 40 a 70%

No contexto da presente invenção, ou seja quando o silano se encontra na presença de titanato e/ou zirconato de tetra-alquilo C₁-C₈, parecerá que o silano, em forma hidrolisada antes da condensação, é capaz de reagir com o óxido de titânio e/ou zirconato hidratado acima mencionado de modo a originar uma cadeia polimérica parcialmente estável contendo átomos de sílica e titânio e/ou zirconato. O silano parece então ser capaz de estabilizar o titanato e/ou zirconato de tetra-alquilo C₁-C₈. As reacções químicas poderiam ser escritas como se segue:

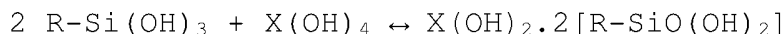
(1) Hidrólise do silano:



(2) Conversão do titanato ou zirconato orgânico em óxido de titânio ou zircónio hidratado:

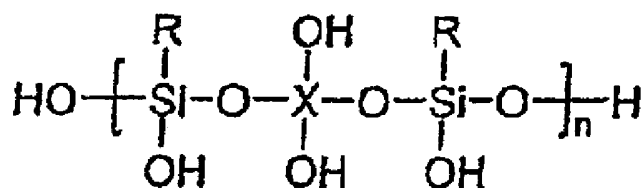


(3) Reacção entre o óxido de titânio ou zircónio e o silano hidrolisado:



O silano e o titanato ou zirconato orgânico associam-se assim de modo a formar a seguinte cadeia polimérica parcial:
 $X(OH)_2 \cdot 2 [R-SiO(OH)_2]$

A reacção pode continuar e conduzir à formação de uma cadeia polimérica da seguinte fórmula (III):



fórmula (III)

na qual X representa Ti ou Zr.

O solvente orgânico solúvel em água é escolhido com vantagem do grupo constituído pelos solvente glicólicos tais como os éteres de glicol, em particular dietileno glicol, trietileno glicol e dipropileno glicol, os acetatos, propileno glicol, os álcoois, as cetonas, éter de propileno glicol, assim como suas misturas.

O silano com pelo menos uma função passível de hidrólise numa função hidroxilo contido no aglutinante é com vantagem escolhida de um radical alcóxi C_1-C_4 , ainda mais vantajosamente C_1-C_2 . Além disso, este silano contém com

vantagem uma função epóxido. O referido silano é preferentemente escolhido de di- ou trimetoxissilano com uma função epóxido e di- ou trietoxissilano com uma função epóxido, assim como as suas misturas, em particular gama-glicidoxipropiltrimetoxissilano ou beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxissilano.

O titanato de tetra-alquilo C_1-C_8 é com vantagem escolhido do grupo que compreende titanato de tetra-etilo (TET), titanato de tetra-n-butilo (T_nBT) e titanato de octilenoglicol (OGT) e o zirconato de tetra-alquilo C_1-C_8 é escolhido do grupo que compreende zirconato de tetra-n-propilo e zirconato de tetra-n-butilo. Na composição aquosa, a razão mássica de titanato e/ou zirconato de tetra-alquilo C_1-C_8 em relação ao silano é de um máximo de 60/40, com vantagem a um máximo de 50/50, vantajosamente a um máximo de 40/60.

A composição aquosa de titanato de tetra-alquilo C_1-C_8 e/ou zirconato de tetra-alquilo C_1-C_8 pode ser preparada através da mistura do aglutinante baseado em silano, o referido titanato ou zirconato e, se necessário, o referido solvente orgânico solúvel em água, com uma pequena quantidade de água e depois, através de uma adição contínua progressiva, a baixa velocidade, de quantidade remanescente de água.

Nesta forma estabilizada, o titanato e/ou zirconato de tetra-alquilo C_1-C_8 pode, por exemplo, ser introduzido numa composição de revestimento para um substrato metálico em fase aquosa, especialmente uma composição de revestimento anti-corrosão em metal particulado em dispersão aquosa, enquanto limita a formação de dióxido de titânio.

Finalmente, a presente invenção refere-se à utilização da composição aquosa de titanato de tetra-alquilo C_1-C_8 e/ou de zirconato de tetra-alquilo C_1-C_8 definida acima para o pré-

tratamento para revestimentos ou adesivos (poliuretano, acrílico, borracha...). Esta composição pode também ser utilizada em pós-tratamento como selante baseado em partículas metálicas. Esta composição pode igualmente ser utilizada no tratamento de passivação para substratos baseados em aço, zinco, alumínio ou aço coberto com um revestimento com base em zinco. Esta composição pode finalmente ser utilizada num aditivo de modo a melhorar a adesão de revestimentos ou adesivos (poliuretano, acrílico, borracha, ...) em fase aquosa.

Os exemplos abaixo mostram modos de utilização da presente invenção, mas não limitam de nenhum modo a presente invenção.

Preparação dos painéis de teste:

Excepto se indicado de outro modo, os painéis de teste são tipicamente painéis de aço inoxidável com baixo conteúdo em carbono, laminados a frio. Podem ser primeiramente preparados por imersão numa solução de limpeza. Depois, os painéis podem ser esfregados com um pano de limpeza e depois enxaguados e de novo imersos na solução de limpeza. Após a remoção da solução, os painéis são enxaguados com água da torneira e secos.

Aplicação do revestimento aos painéis de teste e peso do revestimento:

Os componentes limpos são revestidos, de um modo convencional, mergulhando-os na composição de revestimento, removendo e drenando a composição em excesso, várias vezes e com uma acção de agitação moderada, e depois por um cozimento

ou secagem imediata à temperatura ambiente ou um pré-endurecimento a uma temperatura moderada até o revestimento estar seco ao toque e assim cozido. Os pesos do revestimento (mg/cm^2) são determinados por pesagem comparativa antes e depois do revestimento.

Teste de resistência à corrosão (ISO 9227) e estimativa:

A resistência à corrosão das partes revestidas é média por intermédio do teste de projecção de sal convencional (nevoeiro salino) para tintas e vernizes ISO 9227. Neste teste, os componentes são colocados numa câmara mantida a uma temperatura constante na qual são expostos a uma projecção fina (nevoeiro) de uma solução salina a 5% durante períodos de tempo específicos, enxaguados com água e secos. A extensão da corrosão dos componentes testados pode ser expressa na forma de percentagem de ferrugem.

Exemplo 1: composição baseada em titanato orgânico compatível em fase orgânica

Tabela 1

<i>Constituinte</i>	<i>Quantidade (g/kg)</i>
DPG (dipropileno glicol)	170,60
R40 ⁵	13,00
R95 ⁶	14,00
Alumínio anidro ²	25,00
Pasta de zinco ¹	245,00
Silano A-187 ³	90,00
Dehydran ¹⁰	5,00
Silicato de sódio ⁴	8,00
Ácido bórico	7,50
Óxido de molibdênio ⁹	8,00
T _n BT (titanato de tetra-n-butilo) ⁸	40,00
Kelzan ⁷	0,65
Água	373,30
¹ Zinco na forma de pasta a aproximadamente 92% em "white spirit" ² Pó Alu Chromal VIII comercializado por Eckart Werke ³ γ-glicidoxipropiltrimetoxissilano (Crompton) ⁴ silicato de sódio (Rhodia) ^{5,6} Nonilfenol etoxilado de R40 ou de R95, fornecedor Oxiteno SA (Brasil) ⁷ Kelzan/Rhodopol 23 da Rhodia ⁸ fornecedor DuPont de Nemours ⁹ fornecedor Lavollée ¹⁰ fornecedor Cognis SA	

Exemplo 2: composição baseada em titanato orgânico compatível em fase orgânica

a) composição:

Tabela 2

<i>Constituinte</i>	<i>Quantidade (g/kg)</i>
DPG (dipropileno glicol)	175,60
R40	13,00
R95	14,00
Alumínio anidro	10,00
Pasta de zinco	260,00
Silano A-187	115,00
Silicato H300	10,00
Ácido bórico	9,50
Óxido de molibdênio	10,00
T _n BT (titanato de tetra-n-butilo)	60,00
Kelzan	0,65
Água	317,25

b) Resultados dos testes de resistência ao nevoeiro salino

Tabela 3

<i>Duração do banho (dias)</i>	<i>Densidade da camada de revestimento (g/m²)</i>	<i>Resistência ao nevoeiro salino (horas)</i>
5	23,6	2064
10	19,8	1944
15	20,1	1752

Exemplo 3: composição baseada em titanato orgânico compatível em fase orgânica

a) composição:

Tabela 4

<i>Constituinte</i>	<i>Quantidade (g/kg)</i>
DPG (dipropileno glicol)	153,50
R40	13,00
R95	14,00
Alumínio anidro	10,00
Pasta de zinco	260,00
Silano A-187	95,00
Silicato H300	10,00
Ácido bórico	9,50
Óxido de molibdênio	10,00
T _n BT (titanato de tetra-etileno) ¹¹	40,00
Kelzan	0,65
Água	379,35
¹¹ fornecido por DuPont de Nemours	

b) Resultados dos testes de resistência ao nevoeiro salino

Tabela 5

<i>Duração do banho (dias)</i>	<i>Densidade da camada de revestimento (g/m²)</i>	<i>Resistência ao nevoeiro salino (horas)</i>
5	20,8	456
10	19,7	360

Exemplo 4: processo para a preparação de uma composição aquosa de titanato de tetrabutilo, titanato orgânico compatível em fase orgânica:

São misturados por ordem os seguintes reagentes:

- a) 30,00 g de DPG (dipropileno glicol)
- b) 50,00 de silano A-187
- c) 20,00 de TBT (titanato de tetrabutilo)

Deixa-se a solução obtida repousar durante 24 horas. O silano, introduzido no DPG antes do T_nBT, reage com a água opcionalmente presente no DPG. Evita-se assim uma reacção descontrolada do titanato orgânico com a água opcionalmente presente no DPG. Adiciona-se 100,00 g de água (=100,00 mL) respeitando o procedimento seguinte:

- i) adicionar 0,125 mL de água gota a gota e depois permitir a solução repousar durante 10 minutos;
- ii) repetir o passo i) 5 vezes;
- iii) adicionar a quantidade remanescente de água a uma velocidade de 0,25 mL de água/minuto/3 pulsos, ou

aproximadamente 0,083 mL de água a cada 20 segundos.

Obtém-se uma composição aquosa de titanato orgânico incolor. Podem surgir cristais pequenos; assume-se que estes sejam cristais de sílica.

A duração total da preparação da composição aquosa de titanato orgânico é aproximadamente de 7 h 30 min.

Deixa-se a composição aquosa de titanato orgânico repousar durante pelo menos 24 horas antes de serem introduzidos numa composição de revestimento anti-corrosão.

Exemplo 5: processo para a preparação de uma composição aquosa de titanato orgânico compatível em fase orgânica:

O processo prossegue do mesmo modo que no exemplo 4 excepto que a quantidade de T_nBT introduzida é de 30,00 g. Obtém-se uma composição aquosa de titanato orgânico incolor ou por vezes ligeiramente amarelo.

Exemplo 6: processo para a preparação de uma composição aquosa de titanato orgânico compatível em fase orgânica:

O processo prossegue do mesmo modo que no exemplo 4 excepto que a quantidade de T_nBT introduzida é de 40,00 g. Obtém-se uma composição aquosa de titanato orgânico incolor ou por vezes ligeiramente amarelo.

Exemplo 7: processo para a preparação de uma composição aquosa de titanato orgânico compatível em fase orgânica:

O processo prossegue do mesmo modo que no exemplo 4 excepto

que a quantidade de T_nBT introduzida é de 40,00 g e a quantidade de silano A 187 introduzida é de 70,00 g. Obtém-se uma composição aquosa de titanato orgânico incolor ou por vezes ligeiramente amarelo.

Exemplo 8: resistência à corrosão de uma composição de revestimento de acordo com a invenção baseada num titanato orgânico compatível em fase orgânica:

A composição aquosa do titanato orgânico obtida no exemplo 6 é introduzida numa composição de revestimento anti-corrosão. A Tabela 6 abaixo indica a formulação da composição assim obtida e aquela de uma composição de revestimento anti-corrosão da técnica anterior que não contém titanato orgânico.

Tabela 6

	<i>Composição de acordo com a invenção A (g/kg)</i>	<i>Composição de acordo com a técnica anterior B (g/kg)</i>
DPG	160,60	160,60
Silano A 187	90,00	90,00
Água	383,30	421,10
Titanato de tetra-n-butilo	40,00	-
Lamelas de alumínio anidro	25,00	25,00
Pasta de zinco	245,00	245,00

Tabela 6 (continuação)

	<i>Composição de acordo com a invenção A (g/kg)</i>	<i>Composição de acordo com a técnica anterior B (g/kg)</i>
Óxido de molibdénio	8,00	10,00
R40	13,00	13,00
R95	14,00	14,00
Dehydran	5,00	5,00
Silicato de sódio	8,00	8,00
Ácido bórico	7,50	7,50
Kelzan	0,60	0,80

As características da composição A são apresentadas na tabela 7 abaixo:

Tabela 7

<i>Duração do banho</i>	<i>adesão</i>	<i>aspecto</i>	<i>pH</i>	<i>densidade</i>	<i>% de sólido</i>	<i>Visco- sidade</i>
72 horas	excelente	muito bom	7,7	1,35	36,1	54s (23°)
5 dias	excelente	muito bom	7,9	1,36	37,0	64s (23°)
10 dias	excelente	muito bom	8,1	1,39	38,3	70s (26°)
15 dias	excelente	muito bom	7,9	1,40	40,0	83s (26°)

Tabela 7 (continuação)

<i>Duração do banho</i>	<i>adesão</i>	<i>aspecto</i>	<i>pH</i>	<i>densidade</i>	<i>% de sólido</i>	<i>Viscosidade</i>
20 dias	excelente	muito bom	7,8	1,42	41,9	121s (25°)
25 dias	excelente	muito bom	8,1	1,39	39,4	90s (24°)

Compara-se a resistência das duas composições ao nevoeiro salino. Os valores medidos de resistência ao nevoeiro salino são resumidos na tabela 8 abaixo.

Tabela 8

<i>Composição de acordo com a invenção A</i>		<i>Composição de acordo com a técnica anterior B</i>	
Densidade da camada de revestimento (g/m ²)	Resistência ao nevoeiro salino (horas)	Densidade da camada de revestimento (g/m ²)	Resistência ao nevoeiro salino (horas)
16	704	16	208
20	880	20	260
24	1056	24	312
28	1232	28	364
32	1408	32	416
36	1584	36	468

São assim observados resultados satisfatórios para a resistência ao nevoeiro salino para a composição de revestimento de acordo com a invenção. De facto, para uma densidade de camada de 24 g/m², é possível atingir-se uma duração de resistência ao nevoeiro salino superior a 1000 horas enquanto que para uma composição sem titanato orgânico a duração de resistência ao nevoeiro salino é de apenas 312 horas. A adição do titanato orgânico permite pelo menos triplicar a resistência à corrosão do revestimento sob estas condições.

Exemplo 9: composição baseada em titanato orgânico compatível na fase orgânica

A adição de pequenas quantidades de titanato orgânico (10, 20 ou 30 g/kg) permite que a quantidade de silano e de óxido de molibdénio a serem introduzidos seja diminuída, o que permite uma limitação dos custos, enquanto se conservam bons resultados anti-corrosão.

Nos exemplos seguintes de composições (tabela 9), a quantidade de silano é reduzida a 44% em peso e a quantidade de óxido de molibdénio é reduzida a 20% em peso, em relação às quantidades convencionalmente introduzidas em composições de revestimentos anti-corrosão.

Tabela 9

	<i>Composição C</i> <i>(g/kg)</i>	<i>Composição D</i> <i>(g/kg)</i>	<i>Composição E</i> <i>(g/kg)</i>
DPG	160,60	160,60	160,60
Silano A 187	50,00	50,00	50,00
Água	453,20	443,20	433,20
Titanato de tetra- n-butilo	10,00	20,00	30,00
Lamelas de alumínio anidro	25,00	25,00	25,00
Pasta de zinco	245,00	245,00	245,00
Óxido de molibdénio	8,00	8,00	8,00
R40	13,00	13,00	13,00
R95	14,00	14,00	14,00
Dehydran	5,00	5,00	5,00
Silicato de sódio	8,00	8,00	8,00
Ácido bórico	7,50	7,50	7,50
Kelzan	0,70	0,70	0,70

Os valores de resistência ao nevoeiro salino medidos são resumidos na tabela 10 abaixo.

Tabela 10

	<i>Composição C</i>	<i>Composição D</i>	<i>Composição E</i>
Peso da camada (g/m ²)	21	22,5	20,5
Ferrugem (número de horas)	170	310	430

Exemplo 10: processo de introdução de titanatos ou zirconatos orgânicos quelados, compatíveis em fase aquosa, numa fase aquosa - co-hidrólise com o silano

a) titanatos

i) preparação da fase aquosa:

Misturam-se 10 partes em peso de TYZOR[®] TEP (fornecido pela DuPont de Nemours, 60% de extracto seco) e 25 partes em peso de silano A-187 através de agitação magnética durante uma hora. Adicionam-se então rapidamente 113 partes em peso de água e a agitação magnética é mantida durante uma hora.

A mistura é então introduzida numa composição aquosa constituída por 350 partes em peso de água e 8,8 partes em peso de silicato de sódio, 8,2 partes em peso de ácido bórico e 9 partes em peso de óxido de molibdénio.

ii) composição da fase orgânica:

A fase orgânica contém:

- dipropileno glicol	75 partes em peso
- Remcopal N4 100 ¹²	14 partes em peso
- Remcopal N9 1001 ¹³	15,5 partes em peso
- Silano A 187	70 partes em peso
- Pasta de zinco 2	35 partes em peso
- Alumínio Stapa ¹⁴	30 partes em peso
- Espuma Schwego 8325 ¹⁵	5,5 partes em peso
- Óxido de ítrio ¹⁶	30 partes em peso
- Aerosil 380 ¹⁷	0,4 partes em peso

¹² agente molhante do tipo nonilfenol etoxilado (CECA)

¹³ agente molhante do tipo nonilfenol etoxilado (CECA)

¹⁴ 80% de Chromal VIII em dipropileno glicol, comercializado pela Eckart Werke

¹⁵ antiespumante do tipo hidrocarboneto (Schwegman)

¹⁶ Y₂O₃ de pureza igual a 99,99%

¹⁷ agente anti-sedimentação do tipo sílica (Degussa)

iii) resultados dos testes de nevoeiro salino:

- Banho de acordo com a invenção: composição de revestimento anti-corrosão de acordo com a invenção: são misturadas as fases orgânica e aquosa obtidas (passos ii) e i), respectivamente).

- Banho de referência: composição de referência:

A fase aquosa da composição de referência contém:

Água	463 partes em peso
Silicato de sódio 20 N 32	8,8 partes em peso
Ácido bórico	8,2 partes em peso
Óxido de molibdênio	9 partes em peso
Silano A 187	31 partes em peso

A fase orgânica da composição de referência tem a mesma composição que a fase orgânica do banho de acordo com a invenção (passo ii)).

Os testes de nevoeiro salino são levados a cabo após um envelhecimento dos banhos, de acordo com a invenção e com a referência, da ordem das 48 horas. Os resultados obtidos são dados na tabela 11 abaixo:

Tabela 11

	Resultados em parafusos (5 ^d /4,8 ^e)			Resultados num suporte de aço	
	Tal como	V+CM ^a	2 x G ^b	Protecção sacrificial ^c	2xG ^b
Banho de referência	672/672	456/840	168/336	624	168
Banho de acordo com a invenção	> 1150	840/912	336/576	1150	744
^a V + CM: resultados do nevoeiro salino após se terem submetidos os parafusos aos choques mecânicos de vibrações e de quedas. ^b 2 x G: resultados do nevoeiro salino após se terem submetidos os parafusos ou as placas duas vezes a cinzelamento, ou seja, uma série de impactos. ^c Protecção sacrificial: número de horas de exposição ao nevoeiro salino, sem ferrugem após incisão do revestimento até ao metal. ^d notação 5: resultados correspondentes a menos de 1% de ferrugem à superfície. ^e notação 4,8: resultados correspondentes a menos de 5% de ferrugem à superfície.					

A Tabela 11 torna claro que a introdução de titanato orgânico quelado, compatível em fase aquosa, co-hidrolisado com o silano nas composições de revestimento aumenta o bom comportamento ao nevoeiro salino das amostras tratadas por estas composições.

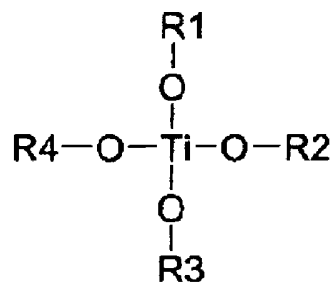
22-11-2011

REIVINDICAÇÕES

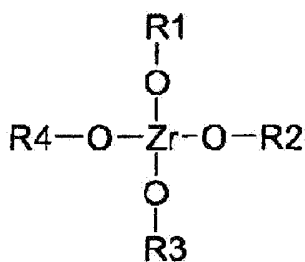
1. Composição de revestimento anti-corrosão de componentes metálicos baseados em metal particulado em dispersão aquosa compreendendo, nas seguintes proporções (percentagens em massa):

- um titanato e/ou zirconato orgânico: 0,3 a 24%;
- um metal particulado ou uma mistura de metais particulados: 10 a 40%;
- um aglutinante com base em silano : 1 a 25%;
- água: até perfazer 100%;

em que a soma do titanato e/ou zirconato orgânico e do aglutinante baseado em silano se situa entre 5 e 25% e em que o titanato orgânico é seleccionado do grupo constituído pelo titanato de tetra-alquilo C₁-C₈ de fórmula:



em que R₁, R₂, R₃ e R₄ representam independentemente um radical alquilo C₁-C₈ opcionalmente substituído, e em que o zirconato orgânico é seleccionado do grupo constituído pelo zirconatos de tetra-alquilo C₁-C₁₀ de fórmula:



em que R₁, R₂, R₃ e R₄ representam independentemente um radical alquilo C₁-C₁₀ opcionalmente substituído.

2. Composição de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada pelos** titanatos de alquilo C₁-C₈, serem escolhidos do grupo compreendendo titanato de tetra-etilo, titanato de tetra-n-butilo e titanato de octileno glicol, e os zirconatos de tetra-alquilo C₁-C₁₀, serem escolhidos do grupo compreendendo tetra-n-propil zirconato e tetra-n-butil zirconato.

3. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo** metal particulado ser escolhido do zinco e alumínio, assim como as suas ligas e as suas misturas ou as suas ligas com manganês, magnésio, estanho ou Galfan.

4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo** aglutinante com base em silano compreender um silano contendo pelo menos uma função passível de hidrólise numa função hidroxilo escolhida de um radical alcóxi C₁-C₄.

5. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo** silano conter adicionalmente uma função epóxido.

6. Composição de acordo com a Reivindicação 5, **caracterizada pelo** silano ser escolhido do di- ou trimetoxissilano com uma função epóxido ou di- ou trietoxissilano com uma função epóxido, assim como as suas misturas, em particular gama-glicidoxipropiltrimetioxissilano ou beta-(3,4-epoxiciclo-hexil) etiltrimetoxissilano.

7. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada por** compreender ainda 1 a 30% em peso de solvente orgânico ou de uma mistura de solventes orgânicos, em relação ao peso total da composição.

8. Composição de acordo com a Reivindicação 7, **caracterizada pelo** solvente orgânico ser escolhido do grupo constituído pelos solvente glicólicos tais como os tais como os éteres de glicol, em particular dietileno glicol, trietileno glicol e dipropileno glicol, os acetatos, propileno glicol, polipropileno glicol, nitropropano, os álcoois, as cetonas, éter metílico de propileno glicol, isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (texanol), "white spirit", assim como as suas misturas.

9. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada por** compreender adicionalmente 0,1 a 7% em peso de óxido de molibdénio, em relação ao peso total da composição.

10. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada por** compreender adicionalmente 0,5 a 10% em peso, em relação ao peso total da composição, de um agente de reforço das propriedades anti-corrosão escolhidas do grupo constituído por ítrio, zircónio, lantânio, cério,

praseodímio, na forma de óxidos ou de sais, com vantagem óxido de ítrio Y_2O_3 , ou 0,2 a 4% em peso, em relação ao peso total da composição, de um pigmento inibidor da corrosão tal como trifosfato de alumínio.

11. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada por** compreender adicionalmente um agente espessante, com vantagem 0,005 a 7% em peso em relação ao peso total da composição, e/ou um agente molhante, com vantagem 0,1 a 4% em peso em relação ao peso total da composição.

12. Revestimento anti-corrosão de componentes metálicos, **caracterizado por** ser obtido a partir de uma composição de revestimento de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, por pulverização, encharcamento-escoamento ou encharcamento-centrifugação, sendo a camada de revestimento então submetida a uma operação de cozimento através do fornecimento de energia térmica, tal como por convecção, infravermelhos ou indução, preferentemente levado a cabo a uma temperatura entre 180°C e 350°C, durante aproximadamente 10 a 60 minutos, por convecção ou infravermelhos, ou durante 30 segundos a 5 minutos por indução.

13. Revestimento anti-corrosão de componentes metálicos da acordo com a Reivindicação 12, **caracterizado por** antes de uma operação de cozimento, os componentes metálicos serem submetidos a uma operação de secagem, através do fornecimento de energia térmica, tal como por convecção, infravermelhos ou indução, especialmente a uma temperatura de entre 30 e 250°C por convecção ou aproximadamente 10 a 30 minutos em linha ou por indução durante 30 segundos a 5 minutos.

14. Revestimento anti-corrosão de componentes metálicos da acordo com uma das Reivindicações 12 ou 13, **caracterizado por** ser aplicado a componentes metálicos a serem protegidos, com uma espessura do filme de revestimento seco assim de entre 3 μm (11 g/m^2) e 30 μm (110 g/m^2) e preferentemente entre 4 μm (15 g/m^2) e 12 μ (45 g/m^2), mais particularmente entre 5 μm (18 g/m^2) e 10 μ (40 g/m^2).

15. Substrato metálico, de preferência em aço ou em aço revestido por zinco ou por uma camada de zinco depositada por diferentes processos de aplicação incluindo a deposição mecânica, de ferro fundido ou de alumínio, proporcionado com um revestimento anti-corrosão de acordo com uma das Reivindicações 12 a 14.

16. Composição aquosa de titanato e/ou zirconato de tetra-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ a ser utilizada para a preparação de uma composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11 para um substrato metálico em dispersão aquosa, preparada a partir de um solvente orgânico solúvel em água, a partir de um aglutinante contendo um silano com pelo menos uma função passível de hidrólise numa função hidroxilo, a partir de um titanato ou zirconato compatível em fase orgânica e a partir de água, nas seguintes proporções (percentagens em massa):

- solvente orgânico solúvel em água: 0 a 20%
- aglutinante baseado em silano : 20 a 50%
- titanato e/ou zirconato de tetra-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$: 5 a 25%
- água: até perfazer 100%.

17. Composição de acordo com a Reivindicação 16, **caracterizada pelo** solvente orgânico solúvel em água ser escolhido do grupo constituído pelos solventes glicólicos tais como os éteres de glicol, em particular dietileno glicol, trietileno glicol e dipropileno glicol, os acetatos, propileno glicol, éter metílico de propileno glicol, os álcoois, as cetonas, assim como suas misturas.

18. Composição de acordo com qualquer uma das Reivindicações 16 e 17, **caracterizada pelo** aglutinante compreender um silano com pelo menos uma função passível de hidrólise numa função hidroxilo escolhida de um radical alcóxi C_1-C_4 .

19. Composição de acordo com qualquer uma das Reivindicações 16 a 18, **caracterizada pelo** silano conter adicionalmente uma função epóxido.

20. Composição de acordo com a Reivindicação 19, **caracterizada pelo** silano ser escolhido de di- ou trimetoxissilano com uma função epóxido e di- ou trietoxissilano com uma função epóxido, assim como as suas misturas, em particular gama-glicidoxipropiltrimetoxissilano ou beta-(3,4-epoxiciclo-hexil)etiltrimetoxissilano.

21. Composição de acordo com qualquer uma das Reivindicações 16 a 20, **caracterizada pelo** titanato de tetra-alquilo C_1-C_8 ser com vantagem escolhido do grupo que compreende titanato de tetra-etilo, titanato de tetra-n-butilo e titanato de octileno glicol, e o zirconato de tetra-alquilo C_1-C_8 é com vantagem escolhido do grupo que compreende zirconato de tetra-n-propilo e zirconato de tetra-n-butilo.

22. Utilização da composição de acordo com qualquer uma das Reivindicações 16 a 21, no pré-tratamento para adesivos ou revestimentos, no pós-tratamento como um selante baseado em partículas metálicas, no tratamento de passivação para substratos baseados em aço, zinco, alumínio ou aço coberto por um revestimento baseado em zinco, ou num aditivo para melhorar a adesão de revestimentos ou de adesivos em fase aquosa.

22-11-2011