



(12) PATENT

(19) NO

(11) 331308

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C09D 1/00 (2006.01)

C09D 5/10 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20014511	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2000.03.17 PCT/EP2000/02473
(22)	Inng.dag	2001.09.17	(85)	Videreføringsdag	2001.09.17
(24)	Løpedag	2000.03.17	(30)	Prioritet	1999.03.18, EP, 99302127
(41)	Alm.tilgj	2001.11.05			
(45)	Meddelt	2011.11.21			
(73)	Innehaver	International Coatings Ltd, P O Box 20980, GB-W22ZB LONDON, Storbritannia Paul Anthony Jackson, 38 Hazelmoor, Hebburn Village, Hebburn, Tyne & Wear NE31 1DH, England, Storbritannia Gerald Howard Davies, 11 Castleton Grove, GB-NE22HD JESMOND, NEWCASTLE-UPON-TYNE, Storbritannia Peter Joseph McCormack, Heaton, Newcastle-upon-Tyne, England, Storbritannia			
(72)	Oppfinner				
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Beleggsblanding for metallsubstrater og vannbasert verkstedprimer til belegging av stålsustrater			
(56)	Anførte publikasjoner	US 3320082 A , US 3977888 A			
(57)	Sammendrag				

En blanding til belegging av et metallsubstrat, som er ment å skulle fremstilles og overstrykes med et belegg, og hvori bindemiddelet omfatter en vannholdig silikasol eller et alkalimetallsilikat, som har et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molfomold på minst 6:1, hvor M representerer de totale alkalimetall- og ammoniumioner, og hvori silikapartiklene har en gjennomsnittsstørrelse likemessig med eller mindre enn 10 nm. Det tilveiebringes svært gode resultater dersom det tørkede belegget etterbehandles med en filmforsterkende oppløsning.

Foreliggende oppfinnelse omhandler en beleggsblanding som kan anvendes til belegging av metallsubstrater og en vannbasert verkstedsprimer til belegging av ståls substrater. Den omhandler i særdeleshet en beleggsblanding til halvfabrikerte stålprodukter, som skal bearbeides videre med hjelp av varmeintensive prosesser og overstrykes med belegg. Slike halvfabrikerte stålprodukter anvendes i skipsbyggingsindustrien og til andre storskala-konstruksjoner, så som plattformer til oljeproduksjon, og omfatter stålplater, for eksempel med en tykkelse på 6 til 75 mm, stenger, bjelker og forskjellige stålseksjoner som anvendes som avstivningselementer. Den viktigste varmeintensive prosessen er sveising; stort sett blir alle slike halvfabrikerte stålprodukter sveiset. Andre viktige varmeintensive prosesser er skjæring, for eksempel autogenskjæring (oxy-fuel cutting), plasma-skjæring eller laserskjæring, og varmeglatting (heat fairing) hvorved stålet formbøyes mens det varmes opp. Disse stålproduktene utsettes ofte for værpåkjønning under lagring før konstruksjon og under konstruksjonen, og de påføres vanligvis et belegg som kalles "verkstedsprimer" eller "prekonstruksjonsbelegg", for å unngå at det oppstår korrosjon på stålet før stålkonstruksjonen, f.eks. et skip, får sitt fullstendige belegg av korrosjonsbeskyttende maling. Således unngås problemet med å måtte stryke belegg over eller fjerne korroderte stålprodukter. I de fleste store skipsverftene påføres verkstedsprimeren som én av flere prosesser som utføres på en produksjonslinje hvor stålet for eksempel forvarmes, kuleblåses eller sandblåses for å fjerne glødeskall og korrosjonsprodukter, påføres verkstedsprimer og sendes gjennom en tørkebod. Alternativt kan verkstedsprimeren påføres av en industriell bestrykningsmaskin (trade coater) eller av en stålleverandør før stålet leveres til skipsverftet eller en annen byggeplass.

Selv om hovedformålet med verkstedsprimeren er å tilveiebringe midlertidig korrosjonsbeskyttelse under konstruksjonen, foretrekker skipsbyggerne at verkstedsprimeren ikke må fjernes, men at den kan forbli på stålet under og etter tilvirkningen. Stål som er påført verkstedsprimer må således kunne sveises uten fjerning av verkstedsprimeren, og må kunne overstrykes med de typene av korrosjonsbeskyttende belegg som vanligvis anvendes på skip og andre stålkonstruksjoner, med god adhesjon mellom primeren og det senere påførte belegget. Stålet med påført verkstedsprimer bør fortrinnsvis kunne sveises uten betydelig uheldig innvirkning på sveisens kvalitet eller på sveiseoperasjonens hastighet, og bør være tilstrekkelig varmebestandig til at verkstedsprimeren

oppretholder sine korrosjonsbeskyttende egenskaper på områder som varmes opp under glatting eller under sveising på stålets motsatt rettede ytterflate.

Kommersielt gunstige verkstedsprimere som er tilgjengelige i dag er

5 løsemiddelstøttede (solvent borne) belegg, som er basert på forhydrolyserte tetraetylortosilikat-bindemidler og sinkpulver. Slike belegg inneholder en stor andel flyktig organisk løsemiddel, typisk omtrent 650 gram pr. liter, for å stabilisere malingens bindemiddel og gjøre det mulig å påføre produktet som en tynn film, typisk omtrent 20 mikron tykk. Utslipp av flyktig organisk løsemiddel kan være

10 skadelig for omgivelsene og reguleres gjennom regelverk i mange land. Det finnes et behov for en verkstedsprimer som ikke slipper ut noe, eller mye mindre, flyktig organisk løsemiddel. Eksempler på slike belegg beskrives i US-A-4888056 og JP-A-7-70476.

JP-A-6-200188 vedrører belegg av verkstedsprimer og nevner muligheten

15 for å anvende en bindemiddelttype av vannholdig alkalisilikatsalt. Belegg som omfatter et vannholdig alkalimetallsilikat og sinkpulver foreslås også i GB-A-1226360, GB-A-1007481, GB-A-997094, US-A-4230496 og JP-A-55-106271. Bindemidler av alkalisilikat til korrosjonsbeskyttende belegg nevnes også i US-A-3522066, US-A-3620784, US-A-4162169 og US-A-4479824.

20 Vi har oppdaget at primerbelegg basert på et bindemiddel av vannholdig alkalisilikat inneholdende sinkpulver kan gi adekvat korrosjonsbeskyttelse og tillate sveising av ståloverflatene de dekker, men forårsaker problemer når de overstrykes med et belegg. De vannholdige silikatene inneholder en stor mengde alkaliske metallkationer som er nødvendige for å vedlikeholde silikatet i vann-

25 oppløsning, og disse ionene er fremdeles tilstede i belegget etter at belegget har tørket. Vi har oppdaget at dersom primerbelegg som har disse store mengdene av alkalimetalliske ioner overstrykes med et hvilket som helst sedvanlig organisk belegg og deretter senkes ned i vann, vil det oppstå blæredannelse (lokal avskalling av belegget). Vi har utført tester som viser at dette problemet kan

30 reduseres dersom belegget utsettes for værpåkjønning utendørs en tid etter påføringen av verkstedsprimeren, eller at det vaskes før overstryking med et belegg. Disse prosessene er imidlertid ikke forenelige med anvendelse innen dagens høyproduktivitetsverft.

Vannholdige silikasoler som har svært lavt innhold av alkalimetallion, er

35 kommersielt tilgjengelige, men belegg som er basert på slike flytende dispersjoner

(sols) har svært dårlig (innledende) filmfasthet med hensyn til adhesjon, kohesjon, hardhet og slitasje- og vannbestandighet. Disse dårlige fysiske egenskapene til belegget gjør at belegget er skadeømfintlig ved håndtering eller videre

5 bearbeiding. Dette medfører et potensielt krav om betydelige reparasjoner av belegget med vesentlige kostnadsfølger. Forslag til forbedringer av silikasilbelegg beskrives i US-A-3320082, hvor det tilsettes et vannublandelig organisk amin, GB-A-1541022, hvor det tilsettes et vannoppløselig akrylamidpolymer, og GB-A-1485169, hvor det tilsettes et kvartærammonium eller alkalimetallsilikat,

10 men slike belegg har ikke oppnådd fysiske egenskaper som ligner de tilsvarende egenskapene i belegg basert på alkalimetallsilikater. Belegg basert på silikasoler viser lave nivåer med hensyn til blæredannelse ved overstryking med belegg/senking i vann. Selv om det vannoppløselige saltinnholdet og det osmotiske trykket er lavt, kan blæredannelse fremdeles oppstå fordi belegget

15 fremviser liten motstand mot blæredanningsinitiering/vekst på grunn av sine dårlige fysiske egenskaper. Disse beleggene fremviser dessuten en lav slitasjebestandighet.

Det finnes et behov for en vannbasert verkstedsprimer med lavt innhold av alkalimetallion, som har forbedret adhesjon til substrater og filmfasthet med

20 hensyn til de ovenfor drøftede egenskapene for å motstå blæreinitiering og vekst. Videre finnes det et behov for en blærefri, vannbasert verkstedsprimer som fremviser hurtigere utvikling av beleggets fysiske egenskaper etter påføring av verkstedsprimeren, for å muliggjøre håndteringen og den videre bearbeidingen av substratet uten fare for å skade belegget.

25 Beleggsblandingen ifølge foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en løsning på de ovenfor nevnte problemene/manglene. Blandingen til belegg av et metallsubstrat, som er ment å skulle fremstilles og påføres et belegg ifølge foreliggende oppfinnelse, omfatter et bindemiddel av silika og sinkpulver og/eller sinklegering. Bindemidlet omfatter en vandig silikasil og eventuelt et

30 alkalimetallsilikat som har et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforhold på minst 25:1, hvori M representerer de totale alkalimetall- og ammoniumioner, og hvori silikapartiklene har en gjennomsnittsstørrelse lik eller mindre enn 10 nm.

Bindemiddelet er basert på en vannholdig silikasil. Slike flytende dispersjoner er tilgjengelige fra Akzo Nobel under det registrerte varemerket

35 "Bindzil" eller fra DuPont under det registrerte varemerket "Ludox", skjønt skriftlig

materiale om dem legger vekt på at konvensjonelle beskaffenheter av kolloidsilika ikke er gode filmdannere. Det finnes tilgjengelig forskjellige solbeskaffenheter, med forskjellige størrelser på partiklene i kolloidsilikaen og inneholdende forskjellige stabilisatorer. Kolloidsilikaens partikkelstørrelse kan for eksempel ligge i området fra 3 til 100 nm. Vi oppdaget at belegg med gode filmegenskaper kan tilveiebringes ved å anvende silikapartikler med størrelser som ligger i den lavere delen av dette området, nemlig likemessig med eller mindre enn 10 nm, fortrinnsvis innen området fra 3 til 10 nm, mer foretrukket innen området fra 5 til 10 nm. For å forbedre bestandigheten med hensyn til blæreinitiering og/eller vekst, har silikasolen et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforhold på minst 25:1, mer foretrukket minst 50:1 og kan ha et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforhold på 200:1 eller mer. Videre er det mulig å anvende en blanding av to eller flere silikasoler som har forskjellig $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforhold, hvori $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforholdet i blandingen er minst 25:1. Solen kan stabiliseres med alkali, for eksempel natrium-, kalium-, eller litiumhydroksid, eller kvartærammoniumhydroksid, eller med et vannoppløselig organisk amin, så som alkanolamin. Beleggsblandingen bør fortrinnsvis i det vesentlige være fri for ammoniumstabilisert silikasol, ettersom nærvær av en ammoniumstabilisert sol vil kunne resultere i geldannelse i blandingen, i særdeleshet når bindemiddelet hovedsakelig består av ammoniumstabilisert silikasol og beleggsblandingen også inneholder sinkpulver.

Silikasolen kan blandes med et alkalimetallsilikat, for eksempel litiumsilikat, natriumlitiumsilikat eller kaliumsilikat, eller med ammoniumsilikat eller et kvartærammoniumsilikat. Andre eksempler på formålstjenlige sol-silikat-blandinger kan bli funnet i US 4,902,442. Tilsetning av et alkalimetall- eller ammoniumsilikat kan forbedre silikasolens innledende filmdannende egenskaper, men mengden av alkalimetallsilikat bør være lav nok til å holde $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforholdet til bindemiddelsolen på minst 25:1

Silikasolen kan alternativt eller i tillegg inneholde en oppløst eller dispergert organisk harpiks. Den organiske harpiksen er fortrinnsvis en lateks, for eksempel en styrenbutadienkopolymerlateks, en styrenakrylkopolymerlateks, en vinylacetatenkopolymerlateks, en polyvinylbutyralsdispersjon, en silikon/siloksandispersjon, eller en akrylbasert lateksdispersjon. Eksempler på hensiktsmessige lateksdispersjoner som kan anvendes inkluderer XZ94770 og XZ94755 (begge fra Dow Chemicals), Airflex[®] 500, Airflex[®] EP3333 DEV, Airflex[®] CEF 52, og Flexcryl[®]

SAF34 (alle fra Air Products), Primal® E-330DF og Primal® MV23 LO (begge fra Rohm and Haas), og Silres® MP42 E, Silres® M50E, og SLM 43164 (alle fra Wacker Chemicals). Vannoppløselige polymerer, så som akrylamidpolymerer, kan anvendes, men er mindre foretrukket. Den organiske harpiksen anvendes fortrinnsvis med opp til 35 vekt%, fortrinnsvis 1-20 vekt%, basert på silika. Høyere mengder kan forårsake porøsitet i sveisen under etterfølgende sveising. Det ble oppdaget at tilsetningen av en organisk harpiks forbedrer adhesjonen/kohesjonen, hvilket ble målt i krysskravingstesten (cross hatch test).

10 Silikasolen kan alternativt inneholde et koplingsmiddel av silan, som inneholder alkoksysilangrupper, og en organisk del inneholdende en funksjonsgruppe, så som en amino-, epoksy- eller isocyanatgruppe. Silankoplingsmiddelet er fortrinnsvis et aminosilan, så som et gamma-aminopropyltrietoksysilan eller gamma-aminopropyltrimetoksysilan, eller et delhydrolysat derav, skjønt et epoksy-
15 silan, så som et gamma-glycidoksypropyltrimetoksysilan, også kan anvendes. Silankoplingsmiddelet er fortrinnsvis tilstede med opp til 30 vekt%, for eksempel 1-20 vekt%, basert på silika.

Primerbelegget inneholder sinkpulver, som volumgjennomsnittlig fortrinnsvis har en midlere partikkelstørrelse på 2 til 12 mikron og mest foretrukket
20 et produkt som selges kommersielt som sinkstøv med en midlere partikkelstørrelse på 2 til 8 mikron. Sinkpulveret beskytter stålet ved hjelp av en galvanisk mekanisme, og kan også danne et beskyttende sjikt av sinkkorrosjonsprodukter som forbedrer den korrosjonsbeskyttelsen som belegget gir. Alt eller en del av sinkpulveret kan erstattes med en sinklegering. Mengden av sinkpulver og/eller
25 legering i belegget er vanligvis minst 10 volum% og kan være opptil 90 volum% av belegget, basert på en tørr film. Sinkpulveret og/eller legeringen kan i det vesentlige utgjøre hele pigmenteringen til belegget, eller det kan for eksempel utgjøre opp til 70 volum%, for eksempel 25 til 55 volum% av belegget, basert på en tørr film hvor belegget også inneholder en hjelpekorrosjonsinhibitor, som for
30 eksempel kan være et molybdat, fosfat, wolframsalt (tungstate) eller vanadat, som beskrevet i US-A-5246488 og/eller et fyllstoff så som silika, kalsinert leire, aluminasilikat, talkum, barytter eller glimmer. Andre pigmenter kan imidlertid anvendes i forbindelse med sinkbaserte pigmenter. Eksempler på disse andre ikke-sinkpigmentene inkluderer ledende ekstendere så som dijernfosfid
35 (Ferrophos®), glimmerholdig jernoksid, osv. Anvendelse av disse ledende ikke-

sinkekstenderpigmentene kan gi anledning til en reduksjon av sinkmengden, samtidig som effektiv korrosjonsbeskyttelse opprettholdes. For å tilveiebringe optimale beleggsegenskaper, bør det anvendes ekstendere med en midlere partikkelstørrelse på under 3 μm , fortrinnsvis under 2 μm , og pigmenter av liten størrelse.

Primerbeleggets pigmentvolumkonsentrasjon er foretrukket minst likemessig med den kritiske pigmentvolumkonsentrasjonen, hvilket er vanlig for primere av sinksilikat, for eksempel 1,0 til 1,5 ganger den kritiske pigmentvolumkonsentrasjonen. Pigmentvolumkonsentrasjonen (PVC) er volumprosenten av pigment i den tørre malingsfilmen. Den kritiske pigmentvolumkonsentrasjonen (CPVC) defineres vanligvis som den pigmentvolumkonsentrasjonen hvor det er akkurat tilstrekkelig bindemiddel til å tilveiebringe et fullstendig absorbert sjikt av bindemiddel på pigmentoverflatene og til å fylle alle hulrommene mellom partiklene i et tettpakket system. Den kritiske pigmentvolumkonsentrasjonen kan bestemmes ved fukting av tørre pigmenter med akkurat tilstrekkelig linolje til å danne en sammenhengende masse. Denne fremgangsmåten gir en verdi kjent som "oljeabsorpsjonen", og ut i fra denne kan den kritiske pigmentvolumkonsentrasjonen beregnes. Fremgangsmåten for beregning av oljeabsorpsjon beskrives i Britisk Standard 3483 (BS3483).

Primerbeleggets tørrstoffinnhold er vanligvis på minst 15 volum% og ligger fortrinnsvis innen området fra 20 til 40 volum%, mer foretrukket i området fra 25 til 35 volum%. Volumet av tørrstoffinnhold er den teoretiske verdien beregnet på grunnlag av alle bestanddelene som er tilstede i beleggsblandingen. Belegget har fortrinnsvis en viskositet som er slik at den med letthet kan påføres ved hjelp av sedvanlige påføringsmaskiner, som for eksempel sprøyteinnetninger, i særdeleshet innretninger for luftfri sprøyting eller høyvolum-lavtrykk (HVLP) sprøyteapplikatorer, for å gi et belegg med en tørrfilmtykkelse på mindre enn 40 mikron, fortrinnsvis mellom 12 og 25 til 30 mikron.

Beleggsblandingen kan eventuelt omfatte ytterligere additiver som er velkjente for en fagperson, som for eksempel reologiske reguleringsmidler (organoleire, xantangummi (xanthanum gum), tykningsmidler av cellulose, osv.), antiskummidler (i særdeleshet når modifiseringsmidler av lateks er tilstede), og brukstidekstendere, så som kromater (for eksempel natriumdikromat). Uten brukstidekstendere tilstede vil beleggsblandingen normalt ha en brukstid på

5 mellom 2 og 4 timer. Vanligvis er det tilstrekkelig å tilsette bare en liten mengde (0,0125 - 0,025 vekt% basert på flytende maling) av natriumdikromat for å tilveiebringe en brukstid på mer enn 24 timer. Større mengder fører vanligvis til

5 dårlige egenskaper i belegget. Beleggsystemet tilveiebringes vanligvis som et to- (eller flere) komponentsystem. Det er mulig å fremstille beleggsblandingen like før påføringen av belegget, for eksempel ved blanding og grundig røring av alle bestanddelene til beleggsblandingen like før anvendelse. En slik fremgangsmåte kan også henvises til som onlinerøring av bestanddelene som er tilstede i

10 beleggsblandingen. Denne fremgangsmåten er i særdeleshet hensiktsmessig for beleggsblandinger som har en begrenset brukstid.

I det andre aspekt av oppfinnelsen tilveiebringes en vannbasert verkstedsprimer til belegging av stålsubstrater, som er ment å skulle fremstilles og overstrykes med et belegg, hvor nevnte blanding har et tørrstoffinnhold på 20 til 40

15 volum%, som omfatter

- et vannholdig silikazol- og eventuelt et alkalimetallsilikat-bindemiddel, som har et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforhold på minst 25:1, hvori M representerer de totale alkalimetall- og ammoniumioner, og hvori silikaen eller silikatpartiklene har en gjennomsnittsstørrelse likemessig med eller

20 mindre enn 10 nm,

- 10 - 90 volum% av belegget basert på en tørr film av sinkpulver og/eller en sinklegering som har en midlere partikkelstørrelse innen området fra 2 til 12 μm ,
- 0 - 35 vekt%, basert på silika eller silikat, av en organisk harpiks,

25 - 0 - 30 vekt%, basert på silika eller silikat, av et koplingsmiddel av silan,

- eventuelt ikke-sinkpigment(er) med en midlere partikkelstørrelse som ligger under 3 μm , og
- eventuelt en brukstidekstender.

30 Det ble oppdaget at fordelene med beleggsblandingen ifølge foreliggende oppfinnelse, med hensyn til forbedret adhesjon til substratet, filmfasthet, og/eller raskere utvikling av beleggets fysiske egenskaper etter påføring, kan illustreres ved å behandle belegget med en filmforsterkende oppløsning etter at belegget har

35 tørket i den grad at det er berøringstørt.

I henhold til foreliggende oppfinnelles formål, er en filmforsterkende oppløsning en oppløsning som fremmer filmfastheten i et primerbelegg og/eller akselererer utviklingen av filmfastheten over tid. Tiden frem til berøringstørr er normalt omtrent 10 til 15 minutter ved omgivende lufttemperaturer på 15 til 20°C eller 3 til 4 minutter ved 40°C for en belegging med en 15-20 µm tørrfilmtykkelse (dry film thickness = dft). Tørketiden er også avhengig av luftstrøm og filmtykkelse. Ved 35°C og en 0,5 m/s luftstrøm, er tørketiden for en belegging med en 20µm tørrfilmtykkelse tilnærmelsesvis 2 minutter. Denne tiden kan reduseres ytterligere ved å øke lufttemperaturen. Generelt sett kan tørketiden reduseres enten ved å øke substrattemperaturen, øke lufttemperaturen, anvende en luftstrøm, eller ved å anvende en hvilken som helst kombinasjon av disse. Påføring av en behandlings-oppløsning (treatment solution) før primeren er berøringstørr gir ingen filmforsterkning.

Oppløsningen som øker primerbeleggets filmfasthet kan generelt være en vannoppløsning av et uorganisk salt eller en oppløsning av materiale som har reaktive silikonholdige grupper. Økningen av filmfastheten kan påvises gjennom en betydelig økning i hardhet, slitasjemotstand og vanligvis adhesjon. Hardhet kan måles ved blyanthardhetsbestemmelse (pencil hardness test) Britisk Standard 3900, del E19 (1999) (hardheten til blyanten som kreves for å presse hull i belegget). Slitasjemotstand kan måles med anvendelse av en dobbel slipetest (double rub test), som automatisk sliper belegget og kan utføres tørr eller fuktig med vann. Samtidig som en betydelig økning av enten tørr eller fuktig slitasjemotstand ville bli ansett som en økning av primerbeleggets filmfasthet, har vi oppdaget at behandlingen ifølge oppfinnelsen generelt øker både tørr og fuktig slitasjemotstand. Adhesjon kan måles gjennom en krysskravingstest (cross hatch test), som beskrevet i Britisk Standard 3900, del E6 (1992).

Mengden av filmforsterkende oppløsning som påføres primerbelegget ligger vanligvis innen området 0,005 - 0,2, fortrinnsvis 0,01 - 0,08 liter pr. kvadratmeter primerbelagt overflate (l/m^2) for belegg som er påført med standard tørrfilmtykkelse (15-20 µm). En slik oppløsningsmengde kan bekvemt påføres med sprøyting. Det sier seg selv at konsentrasjonen eller volumet til etterbehandlings-oppløsningen bør økes dersom belegget overpåføres ,dvs. ved en tørrfilmtykkelse > 20 µm.

Uten å ønske å bli bundet til noen teori ved forklaringen av filmforsterkningen, viser det seg at når behandlingsoppløsningen er en vannoppløsning av uorganisk salt, finner det sted enten en silikadesintegrasjon og utfelling eller saltet virker som et forsterkningsmiddel mellom solpartiklene. Når
5 behandlingsoppløsningen inneholder reaktive silikatyper, kan disse avsettes mellom silikasolpartiklene for å forbedre bindingen av solpartiklene. Vi har oppdaget at de samme forsterkningsmaterialene, når de tilsettes primerbeleggsblandingen ved eller før påføring på substratet, ikke forsterker filmen som dannes
10 av primerbelegget.

Når den filmforsterkende oppløsningen er en vannoppløsning av et uorganisk salt, har den vanligvis en konsentrasjon på minst 0,01M og fortrinnsvis minst 0,03M. Den uorganiske saltoppløsningens konsentrasjon kan være opp til 0,5M eller 1M eller til og med høyere. Det uorganiske saltet kan være saltet fra et
15 enverdig kation, så som et alkalimetall eller ammoniumsalt, fra et toverdig kation, så som sink, magnesium, kalsium, kobber (II) eller jern (II), fra et treverdig kation, så som aluminium eller cerium (III), eller fra fireverdige kationer, så som cerium (IV), og fra et enverdig anion, så som et haloid, for eksempel fluorid, klorid eller bromid, eller nitrat, eller et flerverdig anion, så som sulfat eller fosfat. Blandinger
20 av de ovenfor nevnte saltene kan også anvendes. Eksempler på uorganiske saltoppløsninger som har vist seg å være effektive er magnesiumsulfat, sinksulfat, kaliumsulfat, aluminiumsulfat, jernsulfat, cerium(IV)sulfat, kobbersulfat, natriumklorid og kaliumklorid, selv om klorider kanskje ikke vil være å foretrekke på grunn av deres tendens til å fremme korrosjon. Den uorganiske saltoppløsningens
25 konsentrasjon med hensyn til vekt, ligger fortrinnsvis i området 0,5-20 vekt%.

Ett eksempel på et materiale som har aktive silikonholdige grupper er silikat. Den filmforsterkende oppløsningen kan for eksempel være en oppløsning av alkalimetallsilikat, for eksempel kaliumsilikat eller litiumsilikat, eller en ammoniumsilikatoppløsning, eller den kan være et alkalimetallsilikonat, for
30 eksempel en oppløsning av alkylsilikonat. Den foretrukne konsentrasjonen til en slik oppløsning ligger i området 0,5-20 vekt%.

Når den filmforsterkende oppløsningen er en oppløsning av et uorganisk salt eller alkalimetallsilikat, vil det tilsatte materialet øke saltinnholdet til belegget av sinksilikatprimer. Dette vil ha en tendens til å øke den osmotiske drivkraften
35 (driving force) når belegget overstrykes, og således muligheten for osmotisk

blæredannelse når det belagte substratet senkes i vann. Mengden som anvendes av uorganisk salt fra alkalimetallsilikat er fortrinnsvis lavt nok til at $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforholdet til bindemiddelet i primerbelegget holdes over 25:1. For å

5 tilveiebringe dette, er mengden av uorganisk salt eller alkalimetallsilikat som anvendes i den filmforsterkende oppløsningen fortrinnsvis mindre enn 10 g/m^2 basert på tørrvekt, mest foretrukket mindre enn 5 g/m^2 , for et belegg med en tørrfilmtykkelse på 15 - 20 μm .

Et alternativt eksempel på et materiale som har reaktive silikonholdige

10 grupper er et alkoksysilan eller et asyloksysilan, for eksempel acetoksysilan. Dette kan for eksempel være et tetraalkoksysilan (alkylortosilikat), så som et tetraetoksysilan eller tetraisopropoksysilan, eller et trialkoksysilan, så som metyltrimetoksysilan (MTMS, fra Aldrich) eller bistrimetoksysilanetan. Alkoksysilanet kan inneholde ytterligere funksjonsgrupper. Et trialkoksysilan kan for eksempel ha

15 formelen $\text{RSi}(\text{OR}^1)_3$, hvor hver R^1 gruppe er 1-3C alkyl og R er en alkyl- eller arylgruppe som er substituert med en amino-, alkylamino-, dialkylamino-, amid-, halogen-, karbamat-, epoksy-, isocyanat-, aziridin-, sulfonat-, karboksylat-, fosfat- eller hydroksylgruppe. Foretrukne eksempler er aminosilaner, så som trietoksysilylpropylamin (Aminosilan A1100 fra Witco), trimetoksysilylpropylamin

20 (Aminosilan A1110 fra Witco), trimetoksysilylpropyletylendiamin (Aminosilan A1120 fra Witco), trimetoksysilylpropyldietylentriamin (Aminosilan A1130 fra Witco) eller bistrimetoksysilylpropyletylendiamin. Alkoksysilanet kan dessuten være et bis(trialkoksysilan), for eksempel en alkyl- eller polydimetylsilankjede avsluttet (tipped) med $-\text{SiOR}'_3$ grupper. Alkoksysilanet kan være minst delvis

25 hydrolysert. Det kan for eksempel anvendes et delvis hydrolysert tetraalkoksysilan eller et hydrolysert alkyltrialkoksysilan eller aminoalkyltrialkoksysilan. Alkoksysilanet påføres fortrinnsvis som vannoppløsning, skjønt vannoppløsningen kan inneholde et vannblandbart, organisk løsemiddel, for eksempel en alkohol så som etanol.

30 Videre ble det oppdaget at også ortosilikater virker svært effektivt som egenskapsforbedrende middel i etterbehandlingsprosessen. Vannoppløsninger av tetrametylortosilikat (TMOS) og tetraetylortosilikat (TEOS) er effektive etterbehandlingsmidler. Bedre resultater tilveiebringes dersom TMOS eller TEOS hydrolyseres ved pH 1-2. Ved denne pH-verdien vil etterbehandlings-

35 oppløsningens brukstid til og med kunne overstige 7 dager. Konsentrasjonen av

alkoksysilan eller ortosilikater i behandlingsoppløsningen ligger fortrinnsvis i området 1-25 vekt%. Anvendelse av alkoksysilaner og/eller ortosilikater i etter-behandlingsoppløsningen foretrekkes, ettersom disse blandingenes tilførsel av vannoppløselige salter i verkstedsprimeren praktisk talt ligger på et nullnivå.

Påføringen av behandlingsoppløsningen, og fortrinnsvis også tørkingen av det behandlede primerbelegget inntil belegget igjen er berøringstørt, kan utføres i en online-prosess etter primerbeleggingen av stålet og tørkingen av primerbelegget inntil det er berøringstørt. Mengden av filmforsterkende oppløsning som påføres er fortrinnsvis 0,005-0,2 l/m² av primerbelagt overflate, mest foretrukket 0,08 l/m², eller mindre dersom belegget behandles og tørkes online til et belegg med en tørrfilmtykkelse på 15-20 µm. Tørketiden for dette belegget som er behandlet med en slik mengde av filmforsterkende oppløsning er vanligvis omtrent 5 til 10 minutter ved 15-20°C, eller omtrent 1,5 til 2 minutter ved 40°C. Tørketiden kan reduseres ytterligere ved å anbringe det primede substratet i en luftstrøm.

Tørketiden kan, generelt sett, reduseres ved enten å øke substrat-temperaturen, øke lufttemperaturen, anvende en luftstrøm, eller ved enhver kombinasjon av disse.

Behandlingsoppløsningen kan påføres med standard utrustning for sprøytepåføring, for eksempel luftfri spray eller HVLP-spray, eller med en enkel forstøver-spray, ganske enkelt ved å montere en sprøytepistol nummer to lenger ned på verkstedsprimer-linjen i forhold til sprøytepistolen som påfører primeren. Alternativt kan oppløsningen påføres med anvendelse av en teknikk for tåkebeleggspåføring. Behandlingsoppløsningen kan påføres begge sidene av substratet, for eksempel på begge sidene av en stålplate som skal anvendes innen skipsbygging, uansett substratets orientering; oppløsningsvolumene som kreves for å forsterke filmen er således at oppløsningen kan påføres platens underside uten å henge ned eller dryppe. Andre påføringsmetoder, så som påføring med valseapparat, er mulig, men er ikke foretrukket. Det behandlede primerbelegget trenger bare å gis mulighet til å tørke på substratet og trenger ingen etterfølgende vasking eller oppvarming; når den behandlede primeren er tørr, kan det belagte produktet håndteres på normalt vis.

Behandlingsprosessen i kombinasjon med beleggsblandingen ifølge oppfinnelsen øker hardheten, kohesjonen og slitasjebestandigheten til verkstedsprimeren uten å tilføre ulempen med blæredannelse ved belegg-

overstryking. Behandlingsprosessen akselererer dessuten utviklingen av disse egenskapene. Dette forbedrer skadebestandigheten under håndtering og fremstilling ved et skipsverft eller stålverk. I tillegg til disse fordelene, fremviser det etterbehandlede verkstedsprimede substratet de ytelsesegenskapene som kreves innen verkstedsprimermarkedet, nemlig 6 måneders korrosjonsfasthet ved utendørs påvirkning, utmerkede sveise/skjæringsegenskaper og overstrykbarhet med et stort antall primerbelegg uten blæredannelse eller dannelse av appelsinskallstruktur (pinholing).

Når for eksempel et sinkfylt silikasolbelegg etterbehandles med en filmforsterkende oppløsning, økes tørrslitasjebestandigheten minst til det femdobbelte og våtslitasjebestandigheten vanligvis til det tidobbelte eller mer. Blyanthardheten forandrer seg typisk fra 2B til H eller hardere. $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforholdet til primerbelegget kan for eksempel reduseres fra 50-200 til 15-35 dersom den påførte filmforsterkende oppløsningen er en uorganisk saltoppløsning eller oppløsning av alkalimetallsilikat, men ved vanlig tørrfilmtykkelse på 15-20 μm for verkstedsprimerbelegg er dette fremdeles over nivået hvorved betydelig blæredannelse oppstår. $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforholdet kan opprettholdes ved et enda høyere nivå dersom den filmforsterkende oppløsningen er en alkoksylsilan-oppløsning. De behandlede primerbeleggene kan overstrykes med et belegg av aminherdet epoksyharpiks, eller et hvilket som helst annet ekstra kraftig belegg, så som et polyuretan, med en filmtykkelse på 100 μm eller 200 μm , og etter å ha fått muligheten til å herde i 7 dager, kan det senkes i ferskvann eller saltvann i over 4 måneder ved 40°C uten blæredannelse.

Oppfinnelsen vil bli forklart med henvisning til de følgende eksemplene. Disse er ment å skulle illustrere oppfinnelsen.

Blandingene som anvendes som utgangsmateriale i eksemplene har følgende opprinnelse:

Ludox [®] SM	en silikasol med en konsentrasjon på 30 vekt%, partikkelstørrelse 7 nm, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molforhold 50:1, fra DuPont.
XZ 94770	en organisk lateks av styren/butadien med 50 volum% tørrstoff, fra Dow Chemicals.

	Huber 90C	et kalsinert ekstenderpigment av aluminiumsilikat med midlere partikkelstørrelse på 0,7 μm , fra JM Huber/Marlow Chemicals.
	Satintone® W	et kalsinert ekstenderpigment av aluminiumsilikat med en midlere partikkelstørrelse på 1,4 μm , fra Lawrence Industries.
5	Sinkstøv	et metallpulver med en 7 μm midlere partikkelstørrelse, fra Trident Alloys.

Eksempel 1

- 10 Et primerbelegg med en tørrstoffkonsentrasjon på 28 volum% ble fremstilt med de følgende bestanddelene. Primerbelegget hadde en pigmentvolumkonsentrasjon på 74,6%, som er 1,3 ganger den kritiske pigmentvolumkonsentrasjonen ($\lambda = 1,3$).

Bestanddel	vekt%
Ludox® SM	27,3
Vann	15,8
Bentonittleirtiksotrop	0,2
Sinkstøv	48,2
Satintone	8,6

15

- En primer ble fremstilt ved å røre silikasolen med vann og tiksotrop, og det resulterende bindemiddelet ble blandet med pigmentene like før påføringen på stålet, hvilket er vanlig for sinksilikatbelegg. Det tilveiebrakte primerbelegget ble påført 15 cm x 10 cm stålplater med en tørrfilmtykkelse på 15-20 μm . Primeren ble gitt anledning til å tørke ved 30°C, 30% RH i en luftstrøm på 0,5 m/s, og når de var berøringstørre ble platene sprøytet online med 0,3 g av forskjellige oppløsninger. De behandlede platene fikk tørke ved 25°C, 75% RH og ble testet med hensyn til fysiske egenskaper 10 minutter og 1 time etter påføringen av de forskjellige oppløsningene.

25

- De behandlede platene ble testet med hensyn til blyanthardhet (Britisk Standard 3900, del E19 = BS 3900:E19), krysskraveringsadhesjon (Britisk Standard 3900, del E6 = BS 3900:E6) på en skala målt fra 0 (ingen adhesjon) til 5 (100% adhesjon) og slitasjebestandighet (dobbel slipetest). I den doble slipetesten fuktes den behandlede overflaten med et par dråper vann (dersom det utføres

- våte dobbelslipinger) og gnis så med en vattpinne mens det anvendes et lett trykk. Én bevegelse fram og tilbake er en dobbelsliping. Resultatene uttrykkes i form av antall dobbelslipinger inntil belegget er fjernet. Dersom belegget overlever 100
- 5 dobbelslipinger, blir den endelige tørrfilmtykkelsen (dft) sammenlignet med den innledende verdien. Dersom tørrfilmtykkelsen reduseres med mer enn 25%, uttrykkes resultatet som >100. Dersom tørrfilmtykkelsen reduseres med mindre enn 25%, uttrykkes resultatet som >>100. Testresultatene fremkommer i Tabell 1A og 1B.

10

Tabell 1A

Eks. Nr.	Additiv og konsentrasjon	Fasthetsegenskaper 10 minutter etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant-hardhet	Krysskraverings-adhesjon
1a	5% Sinksulfat	>>100/27-45	3-4H	3
1b	2% Aluminiumsulfat	>>100/50-100	2H	1
1c	5% TMOS (pH 2)	>>100/45-70	H	1
1d	5% Aminosilan A1120	>>100/19-31	HB	0

Tabell 1B

15

Eks. Nr.	Additiv og konsentrasjon	Fasthetsegenskaper 1 time etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant-hardhet	Krysskraverings-adhesjon
1a	5% Sinksulfat	>>100/>>100	5H	4-5
1b	2% Aluminiumsulfat	>>100/>>100	4-5H	0-4
1c	5% TMOS (pH 2)	>>100/>>100	3H	1-2
1d	5% Aminosilan A1120	>>100/30-50	H	0

Eksempel 2

- Et primerbelegg med en tørrstoffkonsentrasjon på 28 volum% ble fremstilt med de følgende bestanddelene. Primerbelegget hadde en
- 5 pigmentvolumkonsentrasjon på 74,6%, som er 1,3 ganger den kritiske pigmentvolumkonsentrasjonen ($\lambda = 1,3$).

Bestanddel	vekt%
Ludox [®] SM	22,0
XZ 94770	1,5
Vann	19,1
Bentonittleirtiksotrop	0,2
Sinkstøv	48,6
Satintone	8,6

- En primer ble fremstilt ved å røre silikasolen med vann og tiksotrop, og det
- 10 resulterende bindemiddelet ble blandet med pigmentene like før påføringen på stålet, hvilket er vanlig for sinksilikatbelegg. Det tilveiebrakte primerbelegget ble påført 15 cm x 10 cm stålplater med en tørrfilmtykkelse på 15-20 μm . Primeren ble gitt anledning til å tørke ved 30°C, 30% RH i en luftstrøm på 0,5 m/s, og når de var berøringstørre ble platene sprøytet online med 0,3 g av forskjellige oppløsninger.
- 15 Det behandlede belegget ble gitt anledning til å tørke ved 25°C, 75% RH og ble testet med hensyn til fysiske egenskaper 10 minutter og 1 time etter påføringen av de forskjellige oppløsningene. Testresultatene fremkommer i Tabell 2A og 2B.

Tabell 2A

Eks. Nr.	Additiv og konsentrasjon	Fasthetsegenskaper 10 minutter etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant-hardhet	Krysskraverings-adhesjon
2a	5% Sinksulfat	>>100/60-100	6H	4-5
2b	2% Aluminiumsulfat	>>100/35-70	5H	3-4
2c	5% TMOS (pH 2)	>>100/19-31	H	3
2d	5% Aminosilan A1120	>>100/14-22	2H	2

Tabell 2B

Eks. Nr.	Additiv og konsentrasjon	Fasthetsegenskaper 1 time etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraverings- adhesjon
2a	5% Sinksulfat	>>100/>>100	6H	5
2b	2% Aluminiumsulfat	>>100/>>100	6H	3-4
2c	5% TMOS (pH 2)	>>100/35-50	4H	3-4
2d	5% Aminosilan A1120	>>100/35-40	3H	2-3

5

Eksempel 3

Et primerbelegg med en tørrstoffkonsentrasjon på 28 volum% ble fremstilt med de følgende bestanddelene. Primerbelegget hadde en pigmentvolumkonsentrasjon på 68,4%, som er 1,2 ganger den kritiske pigmentvolumkonsentrasjonen ($\lambda = 1,2$).

10

Bestanddel	vekt%
Ludox® SM	27,6
XZ 94770	1,8
Vann	15,1
Bentonittleirtiksotrop	0,2
Sinkstøv	48,9
Satintone	6,4

15

En primer ble fremstilt ved å røre silikasolen med vann og tiksotrop, og det resulterende bindemiddelet ble blandet med pigmentene like før påføringen på stålet, hvilket er vanlig for sinksilikatbelegg. Det tilveiebrakte primerbelegget ble påført 15 cm x 10 cm stålplater med en tørrfilmtykkelse på 15-20 μm . Primeren ble gitt anledning til å tørke ved 30°C, 30% RH i en luftstrøm på 0,5 m/s, og når de var berøringstørre ble platene sprøytet online med 0,3 g av forskjellige oppløsninger. Det behandlede belegget ble gitt anledning til å tørke ved 25°C, 75% RH og ble

testet med hensyn til fysiske egenskaper 10 minutter og 1 time etter påføringen av de forskjellige oppløsningene. Testresultatene fremkommer i Tabell 3A og 3B.

5

Tabell 3A

Eks. Nr.	Additiv og konsentrasjon	Fasthetsegenskaper 10 minutter etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraverings- adhesjon
3a	5% Sinksulfat	>>100/>>100	6H	4-5
3b	2% Aluminiumsulfat	>>100/>>100	2-5H	1-2
3c	5% TMOS (pH 2)	>>100/60-100	3H	3-4
3d	5% Aminosilan A1120	>>100/35-60	H-2H	1-2

Tabell 3B

10

Eks. Nr.	Additiv og konsentrasjon	Fasthetsegenskaper 1 time etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraverings- adhesjon
3a	5% Sinksulfat	>>100/>>100	6H	4-5
3b	2% Aluminiumsulfat	>>100/>>100	2-5H	2-3
3c	5% TMOS (pH 2)	>>100/>>100	3H	3-4
3d	5% Aminosilan A1120	>>100/>100	H-2H	1-2

Eksempel 4

15 Et primerbelegg med en tørrstoffkonsentrasjon på 28 volum% ble fremstilt med de følgende bestanddelene. Primerbelegget hadde en pigmentvolumkonsentrasjon på 71,5%, som er 1,4 ganger den kritiske pigmentvolumkonsentrasjonen ($\lambda = 1,4$).

Bestandsdel	vekt%
Ludox® SM	24,7
XZ 94770	1,6
Vann	17,2
Bentonittleirtiksotrop	0,2
Sinkstøv	48,7
Huber 90C	7,6

- En primer ble fremstilt ved å røre silikasolen med vann og tiksotrop, og det resulterende bindemiddelet ble blandet med pigmentene like før påføringen på stålet, hvilket er vanlig for sinksilikatbelegg. Det tilveiebrakte primerbelegget ble påført 15 cm x 10 cm stålplater med en tørrfilmtykkelse på 15-20 µm. Primeren ble gitt anledning til å tørke ved 30°C, 30% RH i en luftstrøm på 0,5 m/s, og når de var berøringstørre ble platene sprøytet online med 0,3 g av forskjellige oppløsninger. Det behandlede belegget ble gitt anledning til å tørke ved 25°C, 75% RH og ble testet med hensyn til fysiske egenskaper 10 minutter og 1 time etter påføringen av de forskjellige oppløsningene. Testresultatene fremkommer i Tabell 4A og 4B.

Tabell 4A

Eks. Nr.	Additiv og konsentrasjon	Fasthetsegenskaper 10 minutter etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraverings- adhesjon
4a	5% Sinksulfat	>>100/>>100	3H	5
4b	2% Aluminiumsulfat	>>100/>>100	2-3H	4-5
4c	5% TMOS (pH 2)	>>100/>>100	4-6H	3-4
4d	5% Aminosilan A1120	>>100/>>100	2-4H	4

Tabell 4B

Eks. Nr.	Additiv og konsentrasjon	Fasthetsegenskaper 1 time etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraverings- adhesjon
4a	5% Sinksulfat	>>100/>>100	4-5H	5
4b	2% Aluminiumsulfat	>>100/>>100	6H	4-5
4c	5% TMOS (pH 2)	>>100/>>100	3H	3-4
4d	5% Aminosilan A1120	>>100/>100	3H	3-4

5

Eksempel 5

Et primerbelegg med en tørrstoffkonsentrasjon på 28 volum% ble fremstilt med de følgende bestanddelene. Primerbelegget hadde en pigmentvolumkonsentrasjon på 76,0%, som er 1,4 ganger den kritiske pigmentvolumkonsentrasjonen ($\lambda = 1,4$).

10

Bestanddel	vekt%
Ludox® SM	20,7
XZ 94770	1,3
Vann	19,9
Bentonittleirtiksotrop	0,2
Sinkstøv	48,3
Huber 90C	6,1
'Molywhite' molybdatpigment	3,5

En primer ble fremstilt ved å røre silikasolen med vann og tiksotrop, og det resulterende bindemiddelet ble blandet med pigmentene like før påføringen på stålet, hvilket er vanlig for sinksilikatbelegg. Det tilveiebrakte primerbelegget ble påført 15 cm x 10 cm stålplater med en tørrfilmtykkelse på 15-20 μm . Primeren ble gitt anledning til å tørke ved 30°C, 30% RH i en luftstrøm på 0,5 m/s, og når de var

15

berøringstørre ble platene sprøytet online med 0,3 g av forskjellige oppløsninger. Det behandlede belegget ble gitt anledning til å tørke ved 25°C, 75% RH og ble testet med hensyn til fysiske egenskaper 10 minutter og 1 time etter påføringen av

5 de forskjellige oppløsningene. Testresultatene fremkommer i Tabell 5A og 5B.

Tabell 5A

Eks. Nr.	Additiv og konsentrasjon	Fasthetsegenskaper 10 minutter etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraverings- adhesjon
5a	5% Sinksulfat	-/30-70	4H	3-4
5b	2% Aluminiumsulfat	-/30-60	2-3H	3
5c	5% TMOS (pH 2)	-/60-75	2H	2
5d	5% Aminosilan A1120	-/30-60	2H	1

10

Tabell 5B

Eks. Nr.	Additiv og konsentrasjon	Fasthetsegenskaper 1 time etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraverings- adhesjon
5a	5% Sinksulfat	-/>>100	6H	5
5b	2% Aluminiumsulfat	-/>>100	3H	4-5
5c	5% TMOS (pH 2)	-/>>100	5H	4
5d	5% Aminosilan A1120	-/>>100	4H	3

15 **Eksempel 6**

Et primerbelegg med en tørrstoffkonsentrasjon på 25 volum% ble fremstilt med de følgende bestanddelene. Primerbelegget hadde en

pigmentvolumkonsentrasjon på 74,6%, som er 1,3 ganger den kritiske pigmentvolumkonsentrasjonen ($\lambda = 1,3$).

Bestanddel	vekt%
Ludox® SM	25,8
Vann	20,4
Bentonittleirtiksotrop	0,2
Sinkstøv	45,5
Satintone	8,1

5

For å beregne hvilken virkning en tilsetning av en brukstidekstender har på beleggsegenskapene, basert på ovennevnte primerbelegg, ble det fremstilt verkstedsprimere med forskjellig mengde natriumdikromat. Primerbeleggene ble påført 15 cm x 10 cm stålplater med en tørrfilmtykkelse på 15-20 μm , og når de var berøringstørre ble platene etterbehandlet med en 5 vekt% ZnSO_4 oppløsning. Platene ble deretter oppbevart ved 20°C, 70% RH. De fysiske egenskapene ble målt 1 time etter påføringen av ZnSO_4 oppløsningen. Testresultatene fremkommer i Tabell 6.

Blandingene som omfattet en brukstidekstender hadde alle en brukstid på mer enn 24 timer. En sammenlignbar blanding som ikke inneholder noen som helst brukstidekstender har i alminnelighet en brukstid på mellom 2 og 4 timer.

Tabell 6

Eks. Nr.	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tilsatt (vekt% i den våte malingen)	Fasthetsegenskaper 1 time etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraverings- adhesjon
6a	0,0125	>>100/45	3/4H	4-5
6b	0,025	90/18	3H	4
6c	0,125	40/10	< B	1-2
6d	0,25	8/3	< 3B	1-2

20

Eksempel 7 (sammenligning)

- Et sinkfritt primerbelegg med en tørrstoffkonsentrasjon på 28 volum% ble fremstilt med de følgende bestanddelene. Primerbelegget hadde en pigmentvolumkonsentrasjon på 68,0%, som er 1,3 ganger den kritiske pigmentvolumkonsentrasjonen ($\lambda = 1,3$).

Bestanddel	vekt%
Ludox® SM	42,5
Vann	13,5
Bentonittleirtiksotrop	0,2
Barytter (FB11)	33,9
Satintone	9,9

- Primerbelegget ble påført 15 cm x 10 cm stålplater med en tørrfilmtykkelse på 15-20 μm , og når det var berøringstørt, ble det etterbehandlet med forskjellige oppløsninger. Platene ble deretter oppbevart ved 20°C, 70% RH. De fysiske egenskapene ble målt 10 minutter og 1 dag etter påføringen av oppløsningene. Testresultatene fremkommer i Tabellene 7A og 7B.

Tabell 7A

Eks. Nr.	Behandlingsoppløsning	Fasthetsegenskaper 10 minutter etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraverings- adhesjon
7a	5% ZnSO ₄	>>100/40-70	H	0
7b	5% TEOS (pH=2)	>>100/>>100	4-5H	0

Tabell 7B

Eks. Nr.	Behandlingsoppløsning	Fasthetsegenskaper 1 dag etter behandling		
		Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraverings- adhesjon
7a	5% ZnSO ₄	>>100/<<100	5-7H	0
7b	5% TEOS (pH=2)	>>100/>>100	6H	0

5

Eksempel 8

Et primerbelegg med en tørrstoffkonsentrasjon på 28 volum% ble fremstilt analogt med formuleringen ifølge Eksempel 1, med anvendelse av silikasoler med forskjellig midlere partikkelstørrelse, nemlig Ludox[®] SM (midlere partikkelstørrelse 7 nm), Ludox[®] HS30 (midlere partikkelstørrelse 12 nm) og Bindzil 40/170[®] (midlere partikkelstørrelse 20 nm). Primerbeleggene ble påført 15 cm x 10 cm stålplater med en tørrfilmtykkelse på 15-20 µm, og når det var berøringstørt, ble det etterbehandlet med forskjellige oppløsninger. Platene ble deretter oppbevart ved 30°C, 30% RH. De fysiske egenskapene ble målt 10 minutter og 1 time etter påføringen av oppløsningene. Testresultatene fremkommer i Tabellene 8A og 8B.

15

Tabell 8A

Eks. Nr.	Silikatype	Behandlings- oppløsning	Fasthetsegenskaper 10 minutter etter behandling		
			Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraverings- ingsadhesjon
8a	Ludox SM	5% ZnSO ₄	>>100/25	2-4H	1
8b	Ludox SM	5% TEOS (pH=2)	>>100/>100	3-4H	1
8c*	Ludox HS30	5% ZnSO ₄	50-60/8	3H	2
8d*	Ludox HS30	5% TEOS (pH=2)	50-60/8-12	2H	2
8e*	Bindzil	5% ZnSO ₄	12/3-4	2-3H	2
8f*	Bindzil	5% TEOS (pH=2)	20/6	3H	1

*) Sammenligningseksempel

Tabell 8B

5

Eks. Nr.	Silikatype	Behandlings- oppløsning	Fasthetsegenskaper 1 time etter behandling		
			Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraver- ingsadhesjon
8a	Ludox SM	5% ZnSO ₄	>>100/>>100	2-4H	1
8b	Ludox SM	5% TEOS (pH=2)	>>100/>>100	5H	2
8c*	Ludox HS30	5% ZnSO ₄	-/5-12	5H	-
8d*	Ludox HS30	5% TEOS (pH=2)	-/12	3-4H	-
8e*	Bindzil	5% ZnSO ₄	-/4	4H	-
8f*	Bindzil	5% TEOS (pH=2)	-/7-8	4H	-

*) Sammenligningseksempel

Eksempel 9

- Et primerbelegg med en tørrstoffkonsentrasjon på 28 volum% ble fremstilt analogt med formuleringen ifølge Eksempel 2, med anvendelse av silikasoler med forskjellig midlere partikkelstørrelse, nemlig Ludox[®] SM (midlere partikkelstørrelse 7 nm), Ludox[®] HS30 (midlere partikkelstørrelse 12 nm) og Bindzil 40/170[®] (midlere partikkelstørrelse 20 nm). Primerbeleggene ble påført 15 cm x 10 cm stålplater med en tørrfilmtykkelse på 15-20 µm, og når det var berøringstørt, ble det etterbehandlet med forskjellige oppløsninger. Platene ble deretter oppbevart ved 20°C, 50% RH (midlere betingelser). De fysiske egenskapene ble målt 10 minutter og 1 time etter påføringen av oppløsningene. Testresultatene fremkommer i Tabellene 9A og 9B.

Tabell 9A

Eks. Nr.	Silikatype	Behandlings- oppløsning	Fasthetsegenskaper 10 minutter etter behandling		
			Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraver- ingsadhesjon
9a	Ludox SM	5% ZnSO ₄	>>100/60-100	6H	4-5
9b	Ludox SM	5% TEOS (pH=2)	>>100/>>100	4H	3
9c*	Ludox HS30	5% ZnSO ₄	>100/5-7	5H	PCS ¹
9d*	Ludox HS30	5% TEOS (pH=2)	>100/7-10	4-5H	PCS ¹
9e*	Bindzil	5% ZnSO ₄	9/3-4	3-4H	PCS ¹
9f*	Bindzil	5% TEOS (pH=2)	50/5	3-4H	PCS ¹

5 *) Sammenligningseksempel

1) Dårlig kohesiv fasthet

Tabell 9B

Eks. Nr.	Silikatype	Behandlings- oppløsning	Fasthetsegenskaper 1 time etter behandling		
			Dobbelslipinger Tørr/Våt	Blyant- hardhet	Krysskraver- ingsadhesjon
9a	Ludox SM	5% ZnSO ₄	>>100/>>100	6H	5
9b	Ludox SM	5% TEOS (pH=2)	>>100/>>100	45J	3-5
9c*	Ludox HS30	5% ZnSO ₄	>100/10	5H	PCS ¹
9d*	Ludox HS30	5% TEOS (pH=2)	>100/15	5H	PCS ¹
9e*	Bindzil	5% ZnSO ₄	14/7	5H	PCS ¹
9f*	Bindzil	5% TEOS (pH=2)	90/10	5H	PCS ¹

10 *) Sammenligningseksempel

1) Dårlig kohesiv fasthet

Patentkrav

- 5 1. Blanding til belegging av et metallsubstrat, som er ment å skulle fremstilles og overstrykes med et belegg, nevnte beleggsblanding omfatter et bindemiddel av silika og sinkpulver og/eller sinklegering, karakterisert ved at bindemiddelet omfatter en vannholdig silikasol og eventuelt et alkalimetallsilikat som har et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforhold på minst 25:1, hvori
- 10 M representerer de totale alkalimetall- og ammoniumioner, og hvori silikapartiklene har en gjennomsnittsstørrelse lik eller mindre enn 10 nm.
2. Beleggsblanding ifølge krav 1, karakterisert ved at silikapartiklene deri har en gjennomsnittsstørrelse
- 15 i området fra 3 nm til 10 nm.
3. Beleggsblanding ifølge ethvert av kravene 1 til 2, karakterisert ved at bindemiddelet deri videre omfatter et koplingsmiddel av silan.
- 20 4. Beleggsblanding ifølge ethvert av kravene 1 til 3, karakterisert ved at bindemiddelet deri videre omfatter en organisk harpiks.
- 25 5. Beleggsblanding ifølge ethvert av kravene 1 til 4, karakterisert ved at det er en vannbasert verkstedsprimer.
6. Vannbasert verkstedsprimer til belegging av stålsubstrater, som er ment å skulle fremstilles og overstrykes med belegg,
- 30 karakterisert ved at den nevnte blandingen har et tørrstoffinnhold på 20 -40 volum%, som omfatter:
- et vannholdig silikasol- og eventuelt et alkalimetallsilikat-bindemiddel, som har et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforhold på minst 25:1, hvori M representerer de totale alkalimetall- og ammoniumioner, og hvori silikaen eller

silikapartiklene har en gjennomsnittsstørrelse likemessig med eller mindre enn 10 nm,

- 5 - 10 - 90 volum% av belegget basert på en tørr film av sinkpulver og/eller en sinklegering som har en midlere partikkelstørrelse innen området fra 2 til 12 μm ,
- 0 - 35 vekt%, basert på silika eller silikat, av en organisk harpiks,
- 0 - 30 vekt%, basert på silika eller silikat, av et koplingsmiddel av silan,
- 10 - eventuelt ikke-sinkpigment(er) med en midlere partikkelstørrelse som ligger under 3 μm , og
- eventuelt en brukstidekstender.