



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **333682**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C09D 1/00 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 5/10 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20031125	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2001.09.11 PCT/EP2001/10552
(22)	Inng.dag	2003.03.12	(85)	Videreføringsdag	2003.03.12
(24)	Løpedag	2001.09.11	(30)	Prioritet	2000.09.13, EP, 00307957
(41)	Alm.tilgj	2003.05.12			
(45)	Meddelt	2013.08.12			
(73)	Innehaver	Akzo Nobel NV, Postbus 9300, NL-6800SB ARNHEM, Nederland			
(72)	Oppfinner	Paul Anthony Jackson, 38 Hazelmooor, Hebburn Village, Hebburn, Tyne & Wear NE31 1DH, England, Storbritannia Gerald Howard Davies, 11 Castleton Grove, GB-NE22HD JESMOND, NEWCASTLE-UPON-TYNE , Storbritannia Peter Harry Johan, Fjallgatan 3 D, S- 413 17 Göteborg, Sverige			
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua , 0306 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for primerbelegging av stål, og primerbeleggsblanding for stålsubstrater			
(56)	Anførte publikasjoner	JP 55100921 A			
(57)	Sammendrag				

Foreliggende oppfinnelse omhandler en fremgangsmåte for primerbelegging av stål som er tenkt å fabrikkeres og belegges over, i hvilken prosess stålet blir primerbelagt med et primerbelegg som omfatter et silika bindemiddel, hvori bindemidlet omfatter aluminastabilisert vandig silikasol og, eventuelt, en mindre mengde alkalimetallsilikat, nevnte bindemiddel som har et SiO₂/M₂O molforhold, hvori M representerer de totale alkalimetall og ammonium ioner, på minst 6:1, og hvori etter at primerbelegget har tørket i en slik grad at det er berøringstørt, blir det eventuelt behandlet med en løsning som øker filmstyrken av primerbelegget.

Foreliggende oppfinnelse omhandler en fremgangsmåte for primerbeleggingen av stål samt en primerbeleggsblanding for stålsubstrater. Spesielt omhandler den beleggingen av "halv-ferdige" stålprodukter som deretter skal fabrikkeres ved varme-intensive prosesser og belegges over. Slike "halv-ferdige" stålprodukter anvendes i skipsbyggerindustrien og for andre strukturer i stor-skala slik som oljeproduksjonsplattformer og inkluderer stålplater, for eksempel med tykkelse 6 til 75 mm, bjelker, dragere, og forskjellige stålseksjoner anvendt som avstivere. Den viktigste varme-intensive prosessen er sveising; praktisk talt alle slike "halv-ferdige" stålprodukter blir sveiset. Andre viktige varme-intensive prosesser er skjæring, for eksempel "oksy-fuel" skjæring, plasmaskjæring eller laserskjæring, og varmefairing (utjevning), hvor stålet bøyes i form mens det blir varmet opp. Disse stålproduktene blir ofte eksponert for vær og vind under lagring før konstruksjon og under konstruksjon, og de er generelt belagt med et belegg kalt en "fabrikkprimer" (shop primer) eller "pre-konstruksjonsbelegg" for å unngå at korrosjon av stålet forekommer før stålkonstruksjonen, f.eks. skip, får sitt fulle belegg av antikorrosiv maling, og derved unngå problemet med å måtte belegge over eller fjerne stålkorrosjonsprodukter. I de fleste store skipsverft, blir fabrikkprimeren påført som én av mange behandlinger utført på en produksjonslinje hvor stålet for eksempel blir forvarmet, stålsand- eller sandblåst for å fjerne glødeskall og korrosjonsprodukter, fabrikkprimet (shop primed), og ført gjennom en tørkehette. Alternativt kan fabrikkprimeren påføres av en profesjonell maler (trade coater) eller stålleverandør før stålet leveres til skipsverftet eller andre konstruksjonssteder.

Selv om fabrikkprimerens hovedformål er å tilveiebringe midlertidig korrosjonsbeskyttelse under konstruksjon, er det foretrukket av skipsbyggere at fabrikkprimeren ikke trenger å fjernes men kan forbli på stålet under og etter fabrikking. Stål belagt med fabrikkprimer må derfor kunne sveises uten fjerning av fabrikkprimeren og kunne overbelegges med de typene beskyttende anti-korrosive belegg som generelt benyttes på skip og andre stålkonstruksjoner, med god adhesjon mellom primeren og de etterfølgende påførte belegg. Det fabrikkprimede stålet skulle foretrukket kunne sveises uten noen signifikant skadelig virkning på sveisekvaliteten eller på hastigheten av sveiseprosessen og skulle være tilstrekkelig varmeresistent slik at fabrikkprimeren beholder sine antikorrosive egenskaper i områder som blir oppvarmet under "utjevning" eller under sveising av den motsatte overflaten av stålet.

Kommersielt vellykkede fabrikkprimere som er tilgjengelige i dag er løsningsmiddelbårne belegg basert på prehydrolyserte tetraetylortosilikatbindemidler og

sinkpulver. Slike belegg inneholder en stor andel flyktig organisk løsningsmiddel, typisk omkring 650 gram per liter, for å stabilisere malingsbindemidlet og for å muliggjøre at produktet påføres som en tynn film, typisk omkring 20 mikron tykk. Frigivelse av flyktig organisk løsningsmiddel kan være skadelig for miljøet og

5 reguleres av lover i mange land. Det er et behov for en fabrikkprimer som ikke frigir noe, eller mye mindre, flyktig organisk løsningsmiddel. Eksempler på slike belegg er beskrevet i US-A-4,888,056 og JP-A-7-70476.

JP-A-6-200188 omhandler fabrikkprimerbelegg og nevner muligheten for å anvende et vandig alkalisilikatsalttype bindemiddel. Belegg som omfatter et vandig alkali-

10 metallsilikat og sinkpulver blir også foreslått i GB-A-1226360, GB-A-1007481, GB-A-997094, US-A-4,230,496, og JP-A-55-106271. Alkalisilikatbindemidler for antikorrosive belegg nevnes også i US-A-3,522,066, US-A-3,620,784, US-A-4,162,169, og US-A-4,479,824. I EP-A-295 834 nevnes belegg som inneholder en blanding av alkalimetallsilikat med en mindre mengde kolloidal silika, Al_2O_3 -pulver

15 som fyllstoff, og metallpulver som herdende middel. US-A-3,721,574 foreslår belegg som inneholder en blanding av alkalimetallsilikat med en mindre mengde kolloidal, foretrukket Al_2O_3 -modifisert silika, og sinkstøv. Vi har funnet at primerbelegg basert på et vandig alkalisilikatbindemiddel som inneholder sinkpulver kan gi tilfredsstillende korrosjonsbeskyttelse og tillate at ståloverflatene de dekker kan

20 sveises, men gir opphav til problemer når de belegges over. De vandige silikater inneholder en stor mengde alkalimetallkationer, som er krevet for å holde silikatet i vandig løsning, og disse ionene er fremdeles til stede i belegget etter at det har tørket. Vi har funnet at, hvis primerbelegg som har disse store mengdene alkalimetallioner belegges over med ethvert konvensjonelt organisk belegg og

25 deretter senkes ned i vann, forekommer blæredannelse (lokal delaminering av belegget). Vi har utført tester som viser at dette problemet kan reduseres hvis belegget utsettes for vær og vind ute i en tid etter påføring av fabrikkprimeren eller vaskes før overbelegging. Disse prosessene er imidlertid ikke compatible med anvendelse i dagens skipsverft med produktivitet.

30 Vandige silikasoler som har et svært lavt alkalimetallioninnhold er kommersielt tilgjengelige, men belegg basert på slike soler har normalt svært dårlig (innledende) filmstyrke uttrykt som adhesjon, kohesjon, hardhet og motstand mot abrasjon og vann. Disse dårlige fysiske egenskapene av belegget gjør det utsatt for skade under håndtering eller ytterligere prosessering. Dette bringer det potensielle

35 kravet om signifikant beleggreparering med store kostnadsimplikasjoner. Foreslåtte forbedringer til silikasolbelegg er beskrevet i US-A-3,320,082, som tilsetter et

vannublandbart organisk amin, GB-A-1541022, som tilsetter en vannløselig akrylamidpolymer, GB-A-1485169, som tilsetter et kvartært ammonium eller alkalimetallsilikat, og JP 55 100921, som tilsetter leirematerialer og/eller metalloksider slik som Al_2O_3 , og aluminiumbifosfat og/eller etylsilikat. Slike belegg har imidlertid ikke oppnådd fysiske egenskaper lignende de til belegg basert på alkalimetallsilikater. Belegg basert på silikasoler viser lave nivåer av blæredannelse når de belegges over/dykkkes ned. Selv om innholdet av vannløselig salt og osmotisk trykk er lave, kan blæredannelse fremdeles forekomme, ettersom belegget utviser lite motstand mot blæreinitiering/vekst på grunn av dets dårlige fysiske egenskaper.

Det er et behov for en vannbasert fabrikkprimer med lavt alkalimetallioninnhold som har forbedret adhesjon til substrater og forbedret filmstyrke uttrykt som egenskapene diskutert over for å motstå blæreinitiering og vekst.

Videre er det et behov for en blærefri vannbasert fabrikkprimer som viser hurtig utvikling av beleggets fysiske egenskaper etter påføring av fabrikkprimeren for å muliggjøre håndtering og ytterligere prosessering av substratet uten risikoen for å skade belegget.

Også blandingens standtid er viktig. For å utvide disse beleggenes anvendelsesmuligheter, skulle standtiden være så lang som mulig.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse for primerbelegg av stål som er tenkt å fabrikkeres og belegges over tilveiebringer en løsning for de ovennevnte problemer/ulempes. Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse for primerbelegging av stål som er tenkt å fabrikkeres og belegges over, i hvilken prosess stålet blir primerbelagt med et primerbelegg som omfatter et silikabindemiddel, er kjennetegnet ved at det anvendes et bindemiddel som omfatter en alumina-stabilisert vandig silikasol og, eventuelt, en mindre mengde alkalimetallsilikat, nevnte bindemiddel har et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -molforhold, hvori M representerer de totale alkalimetall- og ammoniumioner, på minst 6:1, og hvori etter at primerbelegget har tørket i en slik grad at det er berøringstørt, blir det eventuelt behandlet med en filmforsterkende løsning, med det forbehold at en fremgangsmåte i hvilken stålet blir primerbelagt med et primerbelegg som består av 25,8 vekt% av en alumina-modifisert sol som har en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 12 nm og $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -molforhold 125:1, 20,4 vekt% vann, 0,2 vekt% bentonittleire tiksotropt middel, 45,5 vekt% sinkstøv, og 8,1 vekt% av et kalsinert aluminiumsilikat-

fyllstoffpigment med midlere partikkelstørrelse på 1,4 μm , og hvori etter at primerbelegget har tørket ved 20°C og 35% relativ fuktighet i en slik grad at det er berøringstørt blir det sprayet med 0,2 g av en vandig 5 vekt% kaliumkloridløsning og deretter tørket ved 15-20°C og 35% relativ fuktighet, ikke er inkludert.

- 5 Foreliggende oppfinnelse omhandler også en primerbeleggsblanding for stål-substrater som omfatter et silikabindemiddel, som er kjennetegnet ved at bindemidlet omfatter en aluminastabilisert vandig silikasol og, eventuelt, en mindre mengde alkalimetallsilikat, nevnte bindemiddel som har et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -molforhold, hvori M representerer de totale alkalimetall- og ammoniumioner, på minst 6:1, med
 10 det forbehold at et primerbelegg som består av 25,8 vekt% av en alumina-modifisert sol som har en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 12 nm og $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molforhold 125:1, 20,4 vekt% vann, 0,2 vekt% bentonittleire tiksotropt middel, 45,5 vekt% sinkstøv, og 8,1 vekt% av et kalsinert aluminiumsilikatfyllstoffpigment med midlere partikkelstørrelse på 1,4 μm ikke er inkludert, idet primerbeleggs-
 15 blandingen inneholder sinkpulver og/eller en sinklegering.

Grunnlaget for forbeholdet i de selvstendige kravene er NO 20014510 A (som tilsvarer WO 0055261 A1).

- For formålet med foreliggende oppfinnelse er en filmforsterkende løsning en løsning som forbedrer filmstyrken av et primerbelegg og/eller akselererer utviklingen av
 20 filmstyrken med tid.

I denne søknaden er aluminakonsentrasjonen i beleggsblanding gitt som vektprosenten Al_2O_3 , basert på silikasolen eller silikatpartikler i blandingen.

- Bindemidlet er mest foretrukket basert på en vandig silikasol. Slike soler er tilgjengelige fra Akzo Nobel under det registrerte varemerket "Bindzil" eller fra
 25 DuPont under det registrerte varemerket "Ludox", selv om litteraturen som omhandler dem understreker at konvensjonelle grader av kolloidal silika ikke er gode filmdannere. Forskjellige solgrader er tilgjengelige med forskjellige kolloidale silika-partikkelstørrelser og som inneholder forskjellige stabiliseringsmidler. Partikkelstørrelsen av den kolloidale silika kan for eksempel være i området 3 til 100 nm;
 30 partikkelstørrelser mot den lavere ende av dette området, for eksempel 5 til 22 nm, er foretrukket. Mer foretrukket er partikkelstørrelser mellom 3 og 15 nm, enda mer foretrukket mellom 3 og 10 nm. Silikasolen har foretrukket et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforhold på minst 25:1, mer foretrukket på 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 et forskjellig $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforhold, hvori $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforholdet til blandingen er minst 25:1. M representerer de totale alkalimetall- og ammoniumioner, hvori M kan være, for eksempel, Na, K, Li, etc. Solen kan være stabilisert av
 5 alkali, for eksempel natrium-, kalium- eller litiumhydroksid eller kvartært ammoniumhydroksid, eller av et vannløselig organisk amin slik som alkanolamin. Beleggsblandingen skulle foretrukket være vesentlig fri for enhver ammoniumstabilisert silikasol, siden nærværet av en ammoniumstabilisert sol kunne resultere i geldannelse av blandingen, spesielt når bindemidlet i hovedsak består av
 10 ammoniumstabilisert silikasol og beleggsblandingen også inneholder sinkpulver.

For å forbedre dens standtid omfatter beleggsblandingen aluminastabilisert sol. For formålet med foreliggende oppfinnelse, er standtid definert som en 50% reduksjon i filmegenskapene til belegget når det testes 1 time etter påføring.

For å oppnå optimale egenskaper foretrekkes anvendelse av aluminamodifisert
 15 silikasoler, for eksempel en silikasol modifisert med 0,05 til 2,0 vekt-% alumina. I disse solene, som også refereres til som Al-overflatemodifisert(e) silikasol(er), er partikkeloverflatene modifisert av natriumaluminat bundet til partiklene.

For å oppnå en Al-overflatemodifisert silikasol kan overflaten av silikasolpartiklene være modifisert med alumina på en måte som er beskrevet, for eksempel, av R.K. Iler i *The Chemistry of Silica* (John Wiley og Sons, 1979), 407-409. Overflaten av
 20 silikasolpartiklene benyttet i eksemplene i denne patentspesifikasjonen ble modifisert på følgende måte. En viss mengde silikasol med pH ~10 ble avionisert ved å føres gjennom en sterk kationbyttekolonne. Den resulterende avioniserte sol hadde pH ~2. Tre vektdeler av denne avioniserte sol med pH ~2 ble tilsatt til to
 25 vektdeler ikke-avionisert silikasol med pH ~10 og kraftig rørt. Den oppnådde blanding hadde en pH på 7,5-8. Deretter, 30 minutter etter fremstilling av blandingen, ble omkring én vektdel av en natriumaluminatløsning (10 vekt-% i avionisert vann) tilsatt til blandingen under kraftig røring. Tilsetning av aluminatet resulterte i en økning i blandingens pH til pH ~10. Andre fremgangsmåter er
 30 tilgjengelige for fagmannen for å oppnå en aluminamodifisert silikasol.

Den optimale aluminakonsentrasjon i blandingen er en balanse mellom standtid og beleggegenskaper. Høyere aluminanivåer fører til en lengre standtid, men kan også føre til en reduksjon av beleggegenskapenes utviklingshastighet.

Silikasolen kan være blandet med en mindre mengde av et alkalimetallsilikat, for eksempel litiumsilikat, natrium-litiumsilikat eller kaliumsilikat, eller med kvartært ammoniumsilikat. Andre eksempler på passende sol-silikat blandinger eller miksturer kan finnes i US 4.902.442. Tilsetningen av et alkalimetall eller

5 ammoniumsilikat kan forbedre de innledende filmdannende egenskapene til silikasolen, men mengden alkalimetallsilikat skulle være lav nok til å ha et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforhold i bindemiddelsolen på minst 6:1, foretrukket på minst 8:1, og mest foretrukket over 15:1. For formålet med foreliggende oppfinnelse, betyr en mindre mengde alkalimetallsilikat at vektforholdet mellom alkalimetallsilikat og silikasol i

10 blandingen er mindre enn 0,5, foretrukket mindre enn 0,25, mer foretrukket mindre enn 0,1.

Silikasolen kan alternativt eller i tillegg inneholde en oppløst eller dispergert organisk resin. Den organiske resin er foretrukket en lateks, for eksempel en styrenbutadienkopolymerlateks, en styrenakrylkopolymerlateks, en vinylacetat-

15 etylenkopolymerlateks, en polyvinylbutyraldispersjon, en silikon/siloksan dispersjon eller en akrylbasert lateksdispersjon. Eksempler på passende 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 og Haas), og

20 Silres® MP42 E, Silres® M50E, og SLM 43164 (alle fra Wacker Chemicals). Vannløselige polymerer slik som akrylamid polymerer kan anvendes men er mindre foretrukket. Den organiske resin blir foretrukket anvendt ved opp til 35 vekt%, basert på fast bindemiddel. For blandinger som omfatter et bindemiddel som har kolloidale silikapartikler med en gjennomsnittlig størrelse lik eller under 10 nm, blir

25 den organiske resin foretrukket anvendt opp til 20 vekt%, mer foretrukket 1-15 vekt%, basert på fast bindemiddel. For blandinger som omfatter et bindemiddel som har kolloidale silikapartikler med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse over 10 nm, for eksempel mellom 12 og 22 nm, eller mellom 12 og 16 nm, er et øket nivå av organisk resin på opp til 35 vekt% fast bindemiddel foretrukket. Høyere

30 mengder organisk resin kan forårsake sveiseporøsitet under etterfølgende sveising. Det ble funnet at tilsetningen av en organisk resin forbedrer adhesjonen/-kohesjonen som målt i "kryss-skraveringstesten" (the cross-hatch test).

Alternativt kan silikasolen inneholde et silan koplingsmiddel som inneholder alkoksysilangrupper og en organisk enhet som inneholder en funksjonell gruppe slik

35 som en amino-, epoksid- eller isocyanatgruppe. Silankoplingsmidlet er foretrukket et aminosilan slik som gamma-aminopropyltrietoksysilan eller gamma-

aminopropyltrimetoksysilan, eller et delvis hydrolysat derav, selv om et epoksysilan slik som gamma-glycidoksypropyltrimetoksysilan også kan anvendes. Silan-koplingsmidlet er foretrukket til stede ved opp til 30 vekt%, for eksempel 1-20 vekt%, basert på silika.

- 5 Bindemidlet i primerbelegget kan i tillegg omfatte en vandig løsning av et alkalimetall eller ammoniumsilikat stabilisert av et silikonat substituert med minst én anionisk gruppe med lavere pKa enn kiseltsyre, slik som en karboksylat- eller sulfonatgruppe. Et slikt bindemiddel er foretrukket en løsning som har et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforhold i området 8:1 til 30:1 og en pH i området 7 til 10,5 fremstilt ved å
10 senke pH i en løsning av silikat og silikonat ved kationbytting. Derfor kan silikonatet tilsettes ved relativt lave nivåer, for eksempel ved et molforhold på 1:2 til 1:20, til et konvensjonelt 3,9:1 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ alkalisilikat. Faststoffene kan deretter reduseres for å forbedre hvor enkelt det er å bearbeide og å ytterligere forbedre stabiliteten. Ved dette trinnet har løsningen en pH på 12-12,5. Løsningen blir ionebyttet ved
15 anvendelse av en standard ionebytteresin. K^+ ioner blir erstattet med H^+ og reduserer både alkaliinnholdet i bindemidlet og pH. Uten nærværet av silikonatet ville silikatet geleres ved reduksjon av pH. Klare, stabile løsninger med en pH så lav som 8 har blitt oppnådd. Det resulterende bindemiddel har et $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ -molforhold typisk i området 8-20:1 og kan konsentreres hvis ønsket for å øke faststoffene.
20 Bindemidlet er en klar, stabil løsning og er stabil i nærværet av sink, men belegg basert på disse ionebyttede bindemidler har relativt dårlig filmstyrke sammenlignet med belegg basert på alkalisilikatbindemidler.

- Foretrukket blir et bindemiddel med en pH i området 9 til 11,5 anvendt, mer foretrukket i området 9,5 til 11. Mens vi ikke ønsker å være bundet av noen teori
25 som forklarer pH-virkningen på filmegenskapene, forekommer det at en øket pH resulterer i en øket mengde løselig silika i løsning. Dette synes å ha potensialet for å utføre *in situ* gelforsterkning etter påføring av beleggsblandingen. I tillegg kan pH-justering ha en liten standtid-forlengende effekt. Når en kommersielt tilgjengelig silikasol anvendes, kan en sol med en høy pH velges og/eller solens pH kan
30 justeres. pH kan justeres, for eksempel, ved å endre mengden Al_2O_3 , eller ved å tilsette pH-påvirkende standtidforlengere slik som dimetylaminoetanol (DMAE), eller ved å tilsette fortynnet svovelsyre, eller ved å tilsette natriumhydroksid.

- For eksempel har kommersielt oppnåelige 22 nm silikasoler normalt en pH på omkring 8,5 til 9. Det å øke pH-området for disse solene til 10 til 11, forbedrer
35 markert hastigheten av beleggsegenskapsutvikling.

Primerbelegget inneholder foretrukket sinkpulver og/eller en sinklegering. Slikt sinkpulver har foretrukket en gjennomsnittlig midlere partikkelstørrelse på volum-basis på 2 til 12 mikron og mest foretrukket er slikt sinkpulver produktet som er kommersielt (tilgjengelig) som sinkstøv som har en midlere partikkelstørrelse på 2 til 8 mikron. Sinkpulveret beskytter stålet ved en galvanisk mekanisme og kan også danne et beskyttende lag av sinkkorrosjonsprodukter som forbedrer korrosjonsbeskyttelsen gitt av belegget. Alt eller deler av sinkpulveret kan erstattes med en sinklegering. Mengden sinkpulver og/eller legering i belegget er generelt minst 10% og kan være opp til 90 volum-% av belegget på en tørr filmbasis. Sinkpulveret og/eller legeringen kan være vesentlig hele pigmenteringen av belegget eller kan for eksempel omfatte opp til 70%, for eksempel 25 til 55 volum-% av belegget på en tørr filmbasis, belegget inneholder også en hjelpekorrosjonsinhibitor, for eksempel et molybdat, fosfat, wolframat eller vanadat, som beskrevet i US-A-5.246.488, ultrafint titandioksid som detaljert i KR 8101300, og/eller sinkoksid og/eller et fyllstoff slik som silika, kalsinert leire, aluminasilikat, talkum, barytter, glimmer, magnesiumsilikat eller kalsinert aluminiumsilikat.

For blandinger som omfatter et bindemiddel som har kolloidale silikapartikler med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse lik eller under 10 nm, er mengden sinkpulver og/eller legering i belegget mellom 40 og 60%, foretrukket mellom 45 og 55 volum-% av belegget på en tørr filmbasis. For blandinger som omfatter et bindemiddel som har kolloidale silikapartikler med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse over 10 nm, for eksempel mellom 12 og 22 nm, eller mellom 12 og 16 nm, er mengden sinkpulver og/eller legering i belegget foretrukket mellom 35 og 50%.

Imidlertid kan andre pigmenter anvendes sammen med sink-baserte pigmenter. Eksempler på disse andre ikke-sink pigmenter inkluderer ledende fyllstoffer slik som dijernfosfid (Ferrophos®), glimmerholdig jernoksid, etc. Anvendelse av disse ledende ikke-sink pigmenter kan tillate en reduksjon i sinknivået og opprettholde effektiv korrosjonsbeskyttelse. For å oppnå optimale beleggsegenskaper blir fyllstoffer foretrukket tilstrekkelig dispergert i beleggsblandingen. Typene og størrelsene av de anvendte fyllstoffer kan justeres for å oppnå en tilfredsstillende dispergeringstilstand. For eksempel, når fyllstoffpigmentet Satintone (fra Lawrence Industries) velges, skulle en midlere partikkelstørrelse under 3 µm, foretrukket under 2 µm, anvendes.

- Foretrukket er pigmentets volumkonsentrasjon (PVC) for belegget mellom 40 og 75%. Over 75% blir filmegenskaper redusert, og under 40% er det utilstrekkelig sink til å tilveiebringe effektiv korrosjonsbeskyttelse. For blandinger som omfatter et bindemiddel som har kolloidale silikapartikler med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse under 10 nm, er PVC foretrukket mellom 55 og 75%, mer foretrukket mellom 65 og 75%. For blandinger som omfatter et bindemiddel som har kolloidale silikapartikler med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse lik eller over 10 nm, kan forbedrede tidlige beleggssegenskaper oppnås ved anvendelse av belegg med en PVC mellom 40 og 65%, mer foretrukket mellom 45 og 55%.
- 10 Pigmentets volumkonsentrasjon (PVC) er volumprosentandelen av pigment i den tørre malingsfilmen. Den kritiske pigment volumkonsentrasjon (CPVC) blir normalt definert som pigmentets volumkonsentrasjon hvor det er akkurat tilstrekkelig bindemiddel til å tilveiebringe et fullstendig adsorbert bindemiddellag på pigmentoverflatene og til å fylle alle mellomrommene mellom partiklene i et
- 15 tettpakket system. Den kritiske pigment volumkonsentrasjon kan bestemmes ved utfukting av tørt pigment med akkurat tilstrekkelig linfrøolje til å danne en koherent masse. Denne fremgangsmåten gir en verdi kjent som "oljeabsorpsjonen", som den kritiske pigmentvolumkonsentrasjon kan beregnes fra. Fremgangsmåten for å bestemme oljeabsorpsjonen er beskrevet i Britisk Standard 3483 (BS 3483).
- 20 Faststoffinnholdet i primerbelegget er generelt minst 15 volum-% og foretrukket i området 20 til 35 volum-%. Voluminnholdet av faststoffer er den teoretiske verdien beregnet på basis av alle komponentene til stede i beleggsblandingen. Belegget har foretrukket en viskositet slik at det lett kan påføres av konvensjonell beleggsapplikatorer slik som spray, spesielt luftfri spray eller sprayapplikatorer med høyt
- 25 volum og lavt trykk (HVLP), for å gi et belegg som har en tørrfilmtykkelse på mindre enn 40 mikron, foretrukket mellom 12 og 25 til 30 mikron.
- Eventuelt kan beleggsblandingen omfatte ytterligere additiver velkjent for fagmannen, f.eks., tiksotrope midler og/eller reologi kontrollmidler (organoleirer, xantangummi, cellulosestykningsmidler, polyeterureapolyuretaner, akrylater, etc.),
- 30 antiskummidler (spesielt når lateksmodifiserere er til stede), og, eventuelt sekundære standtidsforlengere, slik som kromater (for eksempel natriumdikromat) eller tertiære aminer (for eksempel trietylamin eller dimetylaminoetanol). Foretrukne tiksotrope midler og/eller reologikontrollmidler inkluderer Bentone EW (fra Elementis), som er et natriummagnesiumsilikat (organoleire), Bentolite WH (fra
- 35 Rockwood), som er et vandig aluminiumsilikat, Laponite RD (fra Rockwood), som er

et vandig natriummagnesiumlitiumsilikat, og Rheolate 425 (fra Elementis), som er en patentert akryldispersjon i vann. Foretrukne antiskummidler inkluderer Foamaster NDW (fra Cognis) og Dapro 1760 (fra Elementis). Det ble funnet at andre forbindelser som kan være til stede i beleggsblandingen av andre årsaker
5 også kan virke som sekundære standtidsforlengere. For eksempel kan tilsetningen av molywhite antikorrosive pigmenter eller styrenbutadienlateks føre til en mindre forlengelse av standtiden. Foretrukne sekundære standtidsforlengere er tertiære aminer som tilbyr et kromatfritt alternativ for standtidforlengelse.

10 Normalt blir belegssystemet tilveiebrakt som et to- (eller mer) komponent system, hvor komponentene blir grundig blandet før påføring av belegget.

Når en blanding med en "levedyktig" standtid har blitt oppnådd, avhenger hastigheten for filmegenskapsutvikling av måten et påført belegg lag deretter håndteres.

15 For å oppnå en hurtig utvikling av egenskaper kan primerbelegget etterbehandles med en filmforsterkende løsning. I en slik prosess blir primerbelegget tørket i en slik grad at det er berøringstørt før det behandles med den filmforsterkende løsningen.

20 Utviklingen av beleggsegenskaper kan også akselereres ved neddykking av det belagte substrat i vann eller kondisjonering i en atmosfære med en relativ fuktighet på minst 50%, foretrukket minst 80%. En slik fremgangsmåte kan videre inkludere behandlingen med en filmstyrke-forbedrende løsning. En slik fremgangsmåte er gjenstanden i en separat patentsøknad.

Når hurtig tørking ikke er et tema, er det mulig å la et ikke-etterbehandlet belegg tørke ved lav relativ fuktighet, for eksempel mellom 25 og 50% relativ fuktighet.
25 Utviklingen av beleggsegenskapene vil forløpe saktere, men til slutt blir gode beleggsegenskaper oppnådd.

Tiden som går før det er berøringstørt er generelt omkring 10 til 15 minutter ved omgivelsestemperaturer på 15 til 20°C eller 3 til 4 minutter ved 40°C for et belegg med 15-20 µm tørrfilmtykkelse (dft). Tørketiden er også avhengig av luftstrømning
30 og filmtykkelse. Ved 35°C og 0,5 m/s luftstrømning, er tørketiden for et belegg med 20 µm tørrfilmtykkelse tilnærmet 2 minutter. Denne tiden kan ytterligere reduseres ved å øke lufttemperaturen.

Generelt, kan tørketiden reduseres ved å øke substrattemperaturen, øke lufttemperaturen, ved anvendelse av en luftstrøm, eller ved enhver kombinasjon derav.

Det er foretrukket å utføre tørking av primerbelegget ved 10-60°C, foretrukket 25-50°C i en tvunget luftstrøm, foretrukket i en luftstrøm på minst 0,1 m/s, spesielt hvis primerbelegg, tørking, og påføring av den valgfrie filmforsterkende løsning skal utføres i en "on-line" prosess. Det å oppnå hurtig tørking er svært viktig for "on-line" påføring i skipsverft eller stålverk.

Påføring av behandlingsløsningen før primeren er berøringstørr gir ikke filmforsterkning.

Løsningen som øker filmstyrken av primerbelegget vil generelt være en vandig løsning av et uorganisk salt eller en løsning av et materiale som har reaktive silisiumholdige grupper. Økningen i filmstyrke kan detekteres av en signifikant økning i hardhet, abrasjonsmotstand og vanligvis adhesjon. Hardhet kan måles med hjelp av blyanthardhetstesten ifølge Britisk Standard 3900, del E19 (1999) (blyanthardhet krevet for å lage spor i belegget). Abrasjonsmotstand kan måles ved anvendelse av en dobbel ruetest som automatisk ruer belegget og kan utføres tørt eller vått med vann. Mens en signifikant økning i enten tørr eller våt abrasjonsmotstand ville anses som en økning i filmstyrke for primerbelegget, har vi funnet at behandlingen ifølge oppfinnelsen generelt øker både tørr og våt abrasjonsmotstand. Adhesjon kan måles ved en kryss-skraverings-test som beskrevet i Britisk Standard 3900, del E6 (1992).

Mengden filmforsterkende løsning påført til primerbelegget er generelt i området 0,005-0,2, foretrukket 0,01 - 0,08 liter per kvadratmeter primerbelagt overflate (l/m²) for belegg påført ved standard tørrfilmtykkelse (15-20 µm). En slik mengde løsning kan passende påføres ved spraying. Det er unødvendig å si at konsentrasjonen eller volumet av etterbehandlingsløsningen skulle økes hvis belegget blir overbelagt, f.eks. i en tørrfilmtykkelse > 20 µm.

Vasking har tidligere blitt foreslått som en etterbehandling for sinksilikatbelegg basert på et alkalimetallsilikatbindemiddel, men dette har involvert påføringen av større mengder vann for å vaske løselige alkalimetallsalter fra belegg som har SiO₂/M₂O forhold på omkring 3:1 til 4:1. Spraypåføring av en ekvivalent mengde vann alene eller det å føre primeren gjennom et dampkammer i drift ved typiske

driftshastigheter (f.eks. en eksponeringstid < 2 min.) gir ikke vesentlig filmforsterkning.

Mens vi ikke ønsker å være bundet av noen teori som forklarer filmforsterkningen, forekommer det at når behandlingsløsningen er en vandig uorganisk saltløsning, skjer enten silikaoppløsning og gjenutfelling eller saltet virker som et forsterkningsmiddel mellom solpartiklene. Når behandlingsløsningen inneholder reaktive silikaspesier, kan disse være avsatt mellom silikasolpartiklene for å forbedre deres binding. Vi har funnet at de samme forsterkningsmaterialer, når de tilsettes til primerbeleggsblandingen ved eller før påføring til substratet, ikke forsterker den dannede primerbeleggsfilmen.

Når den eventuelt påførte filmforsterkende løsningen er en vandig løsning av et uorganisk salt, har det generelt en konsentrasjon på minst 0,01 M og foretrukket på minst 0,03 M. Konsentrasjonen av den uorganiske saltløsningen kan være opp til 0,5 M eller 1 M eller enda høyere. Det uorganiske saltet kan være saltet av et monovalent kation slik som et alkalimetall- eller ammoniumsalt, av et divalent kation slik som sink, magnesium, kalsium, kobber(II) eller jern(II), av et trivalent kation slik som aluminium eller cerium(III), eller av et tetravalent kation slik som cerium(IV), og av et monovalent anion slik som et halogenid, for eksempel fluorid, klorid eller bromid, eller nitrat, eller et polyvalent anion slik som sulfat eller fosfat. Blandinger av de ovennevnte salter kan også anvendes. Eksempler på uorganiske saltløsninger som har blitt funnet effektive er magnesiumsulfat, sinksulfat, kaliumsulfat, aluminiumsulfat, jernsulfat, cerium(IV) sulfat, kobbersulfat, natriumklorid og kaliumklorid, selv om klorider ikke nødvendigvis er foretrukket på grunn av deres tendens til å fremme korrosjon. Konsentrasjonen av den uorganiske saltløsningen i vektuttrykk er foretrukket i området 0,5-20 vekt%.

Ett eksempel på et materiale som har aktive silisiumholdige grupper er et silikat. Den filmforsterkende løsningen kan være en alkalimetallsilikatløsning, for eksempel kaliumsilikat eller litiumsilikat, eller en ammoniumsilikatløsning, eller det kan være et alkalimetallsilikonat, for eksempel en alkylsilikonatløsning. Den foretrukne konsentrasjon av en løsning er i området 0,5-20 vekt%.

Når den filmforsterkende løsningen er en løsning av et uorganisk salt eller alkalimetallsilikat, vil det tilsatte materialet øke saltinnholdet av sinksilikat primerbelegget. Dette vil tendere til å øke den osmotiske drivende kraft når belegget blir belagt over og derfor muligheten for osmotisk blæredannelse når det belagte

substrat dykkes ned. Mengden uorganisk salt av alkalimetallsilikat påført er foretrukket lav nok til at $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -molforholdet for primerbeleggsbindemiddelet kan holdes over 6:1, foretrukket over 8:1, og mest foretrukket over 10:1. For å oppnå dette er mengden uorganisk salt eller alkalimetallsilikat påført i den film-
 5 forsterkende løsningen foretrukket mindre enn 10 g/m^2 på en tørr vektbasis, 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 silisiumholdige grupper er et alkoksysilan eller et acyloksysilan, for eksempel acetoksysilan. Dette kan for eksempel være et tetraalkoksysilan (alkylortosilikat) slik som tetraetoksysilan eller
 10 tetrakisopropoksysilan, eller et trialkoksysilan slik som metyltrimetoksysilan (MTMS, fra Aldrich) eller bistrimetoksysilanetan. Alkoksysilanet kan inneholde ytterligere funksjonelle grupper, for eksempel kan et trialkoksysilan ha formelen $\text{RSi}(\text{OR}^1)_3$, hvori hver R^1 gruppe er 1-3C alkyl og R er en alkyl eller arylgruppe substituert med en amino-, alkylamino-, dialkylamino-, amid-, halogen-, karbamat-, epoksid-,
 15 isocyanat-, aziridin-, sulfonat-, karboksylat-, fosfat- eller hydroksylgruppe. Foretrukne eksempler er aminosilaner slik som trietoksysilylpropylamin (Aminosilane A1100 fra Witco), trimetoksysilylpropylamin (Aminosilane A1110 fra Witco), trimetoksysilylpropyletylendiamin (Aminosilane A1120 fra Witco), trimetoksysilylpropyldietylentriamin (Aminosilane A1130 fra Witco) eller
 20 bistrimetoksysilylpropyletylendiamin. Videre kan alkoksysilanet være et bis(trialkoksysilan), for eksempel et alkylen eller polydimetylsilan kjedeendet med $-\text{SiOR}'_3$ -grupper. Alkoksysilanet kan være minst delvis hydrolysert, for eksempel kan et delvis hydrolysert tetraalkoksysilan eller et hydrolysert alkyltrialkoksysilan eller aminoalkyltrialkoksysilan anvendes. Alkoksysilanet blir foretrukket påført fra
 25 vandig løsning, selv om den vandige løsningen kan inneholde et vannblandbart organisk løsningsmiddel, for eksempel en alkohol slik som etanol.

Videre ble det funnet at ortosilikater også er svært effektive egenskapsforbedrere i etterbehandlingsprosessen. Vandige løsninger av tetrametylortosilikat (TMOS) og tetraetylortosilikat (TEOS) er effektive etterbehandlingsmidler. Bedre resultater
 30 oppnås hvis TMOS eller TEOS hydrolyseres ved pH 1-2. Ved denne pH kan standtiden til etterbehandlingsløsningen overstige 7 dager.

Konsentrasjonen av alkoksysilan eller ortosilikater i den eventuelt påførte behandlingsløsningen er foretrukket i området 1-25 vekt%.

Anvendelsen av alkoksysilaner og/eller ortosilikater i den eventuelt påførte etterbehandlingsløsningen er foretrukket, siden disse forbindelsene tilfører praktisk talt null nivå vannløselige salter til fabrikkprimeren.

Den valgfrie påføring av behandlingsløsningen, og foretrukket også tørkingen av det behandlede primerbelegg inntil belegget igjen er berøringstørt, kan utføres i en "on-line" prosess etter primerbelegging av stålet og tørking av primerbelegget inntil det er berøringstørt. Mengden filmforsterkende løsning påført er foretrukket 0,005-0,2 l/m² primerbelagt overflate, mest foretrukket 0,08 l/m² eller mindre hvis belegget blir behandlet og tørket "on-line" for et belegg med en tørrfilmtykkelse på 15-20 µm. Tørketiden for dette belegget behandlet med en slik mengde filmforsterkende løsning er generelt omkring 5 til 10 minutter ved 15-20°C eller omkring 1,5 til 2 minutter ved 40°C. Tørketiden kan ytterligere reduseres ved å plassere det primede substratet i en luftstrøm.

Generelt kan tørketiden reduseres ved å øke substrattemperaturen, øke lufttemperaturen, ved anvendelse av en luftstrøm, eller ved enhver kombinasjon derav.

Den eventuelt påførte behandlingsløsningen blir foretrukket påført og tørket ved en temperatur i området 10-60°C, foretrukket 25-50°C i en tvunget luftstrøm, foretrukket i en luftstrøm på minst 0,1 m/s. Behandlingsløsningen kan påføres ved standard spraypåføringsutstyr, for eksempel luftfri spray eller HVLP spray, eller ved en enkel innsprøytningsspray, ganske enkelt ved å montere en andre sprøytepistol videre ned fabrikkprimerlinjen fra sprøytepistolen som påfører primeren. Alternativt kan løsningen påføres ved anvendelse av en tåkebelegg-påføringsteknikk. Behandlingsløsningen kan påføres til begge sider av et substrat, for eksempel til begge sider av en stålplate for anvendelse i skipsbygning, uavhengig av orienteringen av substratet; volumet av løsning krevet for å forsterke filmen er slik at løsningen kan påføres til undersiden av en plate uten siging eller drypping. Andre fremgangsmåter for påføring slik som påføring ved rull er mulige men ikke foretrukket. Det behandlede primerbelegg trenger bare å tillates å tørke på substratet og krever ikke noen etterfølgende vasking eller oppvarming; med en gang den behandlede primer er tørr, kan det belagte produktet håndteres normalt.

Den valgfrie behandlingsprosessen øker hardheten, kohesjonen og abrasjonsmotstanden til fabrikkprimeren uten å introdusere ulempen med blæredannelse når de belegges over. Videre akselererer behandlingsprosessen utviklingen av disse

gunstige egenskaper. Dette forbedrer motstanden mot skade under håndtering og fabrikking i et skipsverft eller stålverk. I tillegg til disse fordelene viser det etterbehandlede fabrikkprimede substratet ytelseskarakteristikkene krevet i fabrikkprimermarkedet, nemlig korrosjonsmotstand på 6 måneder ved utendørs eksponering, utmerkede sveise/skjære-karakteristikker og overbeleggingsevne med en lang rekke primerbelegg uten blæredannelse eller "nålehulldannelse".

For eksempel, når et sinkfylt siliksolbelegg blir etterbehandlet med en filmstyrkeforbedrende løsning, blir den tørre abrasjonsmotstanden 10 minutter etter påføring av belegget øket minst fem ganger mens den våte abrasjonsmotstand vanligvis økes ti ganger eller mer. Blyanthardheten endres typisk fra 2B til H eller hardere. $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforholdet på primerbelegget kan for eksempel reduseres fra 50-200 til 15-35 hvis den påførte filmforsterkende løsningen er en uorganisk saltløsning eller en alkalimetallsilikatløsning, men ved normal tørrfilmtykkelse på 15-20 μm for fabrikkprimerbelegg er dette fremdeles over nivået ved hvilket signifikant blæredannelse forekommer. $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforholdet kan opprettholdes ved et enda høyere nivå hvis den filmforsterkende løsningen er en alkoksylsilanløsning. Det behandlede primerbelegg kan bli overbelagt med et aminherdet epoksyresinbelegg, eller hvilke som helst andre høytytelsesbelegg slik som et polyuretan, ved en filmtykkelse på 100 μm eller 200 μm , og etter å ha fått herde i 7 dager kan dykkes ned i fersk- eller sjøvann i over 6 måneder (så langt den lengste testperioden) ved 40°C uten blæredannelse.

Oppfinnelsen vil bli klargjort med referanse til de følgende eksempler. Disse er tenkt å illustrere oppfinnelsen.

Bestemmelsen av solstørrelsen for siliksolene anvendt i eksemplene har blitt utført via titreringsmetoden beskrevet i G.W. Sears, *Anal. Chem.* 12, 1981 (1956). Ved hjelp av denne fremgangsmåten har det spesifikke overflatearealet blitt bestemt i kvadratmeter per gram. For de kuleformede solpartiklene ble dette overflatearealet omformet til en partikkelstørrelse.

Bestemmelsen av vektprosentandelen av alumina på de aluminamodifiserte silikasoler anvendt i eksemplene har blitt utført ved hjelp av røntgenfluorescensspektroskopi.

Forbindelsene anvendt som utgangsmateriale i eksemplene har de følgende opphav:

	Ludox® SM	en silikasil med konsentrasjon 30 vekt%, partikkelstørrelse 7 nm, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molforhold 50:1, fra DuPont, pH 10,3
5	Bindzil 25AT/360	aluminamodifisert silikasil med konsentrasjon 22-27 vekt%, gjennomsnittlig partikkelstørrelse 7 nm, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molforhold 50:1, fra Akzo Nobel (Eka Chemicals), pH 9,8 – 10
	Nyacol	en silikasil med konsentrasjon 40 vekt% og gjennomsnittlig partikkelstørrelse 16 nm, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -molforhold 105:1, fra Akzo Nobel (Eka Chemicals), pH 9,8
	Nyacol Al	en aluminamodifisert versjon av Nyacol, pH 9,9
10	XZ 94770	en styren/butadien organisk lateks med 50 vol-% faststoffer, fra Dow Chemicals.
	Huber 90C	et kalsinert aluminiumsilikatfyllstoffpigment med 0,7 μm midlere partikkelstørrelse, fra JM Huber/Marlow Chemicals
15	Sinkstøv	et metallpulver med 7 μm midlere partikkelstørrelse, fra Trident Alloys
	Molywhite 212	kalsiumsinkmolybdat, et antikorrosivt pigment med partikkelstørrelse 4,1 μm , fra Sherwin Williams
	Minex 20	et natriumkaliumaluminiumsilikatfyllstoffpigment med midlere partikkelstørrelse på 2,95 μm , fra North Cape Minerals
20	Bentone EW	et natriummagnesiumsilikat tiksotropt middel, fra Elementis

Eksempler 1 til 5

For å bestemme virkningen av aluminainnhold på standtiden til fabrikkprimerbelegg ble mange blandinger med en faststoffkonsentrasjon på 28 volum-% fremstilt. Primerbelegget hadde en pigmentvolumkonsentrasjon på 71,0 %, hvilket er 1,4 ganger den kritiske pigmentvolumkonsentrasjon.

Blandingen anvendt i Eksempel 1 ble fremstilt fra de følgende ingredienser.

Komponent	vekt%
Silikasol	30,6
Vann	13,5
Bentonittleire tiksotropt middel	0,2
Sinkstøv	48,2
Huber 90C	7,5

For eksemplene 2 til 5 ble blandinger fremstilt ved anvendelse av de følgende ingredienser.

Komponent	vekt%
Silikasol	36,0
Vann	8,1
Bentonitt leire tiksotropt middelt	0,2
Sinkstøv	48,2
Huber 90C	7,5

- 5 En primer ble fremstilt ved å blande silikasen med vann og tiksotropt middel, og det resulterende bindemiddel ble blandet med pigmentene like før påføring til stålet, som det er vanlig å gjøre med sinksilikat belegget. Det oppnådde primerbelegg ble påført til 15 cm x 10 cm stålpener i en tørrfilmtykkelse på 15-20 µm ved 35°C og 30% relativ fuktighet. Primeren ble tillatt å tørke under omgivelsesbetingelser
- 10 (20°C, 60% RH).

Standtiden er tiden, etter blanding av alle komponentene, når etter påføring av belegget en reduksjon av beleggets egenskaper 1 time etter påføring blir observert. I disse forsøkene ble en 50% reduksjon i beleggsegenskaper målt 1 time etter beleggets påføring tatt som å indikere at standtiden hadde blitt overskredet.

15 Tabell 1

Eksempel Nr.	Silikasol	vekt-% alumina	Standtid
1 ¹	Ludox SM	-	30-60 min
2	Bindzil 25AT/360	0,27	4-6 timer
3	Bindzil 25AT/360	0,39	24-48 timer
4	Bindzil 25AT/360	0,49	> 48 timer
5	Bindzil 25AT/360	0,69	> 60 timer

¹) Sammenligningseksempel

Eksemplene 6 til 9

Fabrikkprimerblandingene ifølge Eksemplene 1, 2, 3 og 4 ble fremstilt. 0,5, 1,5, 4, 6 og/eller 24 timer etter blanding av komponentene ble blandingene påført til 15 cm x 10 cm stålpaneler i en tørrfilmtykkelse på 15-20 µm ved 35°C og 30% relativ fuktighet. Primeren ble tillatt å tørke under omgivelsesbetingelser (23°C, 60% RH).

Abrasjonsmotstanden til det påførte belegget ble målt (dobbel ruetest) etter 1 time og etter 24 timer. I den doble ruetesten blir overflaten fuktet med noen vanndråper (i tilfellet våt dobbeltruing), deretter ruet med en råbomull vattdott ved anvendelse av lett trykk. En passering til og fra er en dobbeltruing. Resultatene uttrykkes som antallet dobbeltruinger inntil fjerning av belegget. Hvis belegget overlever 100 dobbeltruinger, blir slutt-tørrfilmtykkelsen (dft) sammenlignet med den innledende verdien. Hvis tørrfilmtykkelsen blir redusert med mer enn 25%, blir resultatet uttrykt som >100. Hvis tørrfilmtykkelsen blir redusert med mindre enn 25%, blir resultatet uttrykt som >>100.

Resultatene er vist i Tabell 2 under.

Tabell 2

Eksempel Nr.	Silikasol	vekt-% alumina	tid mellom blanding og påføring (h)	WDR 1 time	WDR 24 timer
6a ¹	Ludox SM	-	ny (0)	70	>> 100
6b ¹	Ludox SM	-	0,5	42	> 100
6c ¹	Ludox SM	-	1,5	6	14
6d ¹	Ludox SM	-	4	2	2
7a	Bindzil 25AT/360	0,27	Ny (0)	60	>> 100
7b	Bindzil 25AT/360	0,27	0,5	20	>> 100
7c	Bindzil 25AT/360	0,27	6	13	> 100
7c	Bindzil 25AT/360	0,27	24	8	24
8a	Bindzil 25AT/360	0,39	Ny (0)	60	>> 100
8b	Bindzil 25AT/360	0,39	0,5	53	>> 100
8c	Bindzil 25AT/360	0,39	6	50	>> 100
8d	Bindzil 25AT/360	0,39	24	50	>> 100
9a	Bindzil 25AT/360	0,47	Ny (0)	10	25
9b	Bindzil 25AT/360	0,47	0,5	8	25
9c	Bindzil 25AT/360	0,47	6	11	25
9d	Bindzil 25AT/360	0,47	24	12	27

¹) Sammenligningseksempel

²) Beleggsblanding gelerte før påføring til substratet

Eksempler 10 til 13

Fabrikkprimerblandingene ifølge Eksempler 1, 2, 3 og 4 ble fremstilt. 0,5, 1,5, 4, 6 og/eller 24 timer etter blanding av komponentene ble blandingene påført til 15 cm x 10 cm stålpaneler i en tørrfilmtykkelse på 15-20 µm ved 35°C og 30% relativ fuktighet.

Etter at belegget hadde tørket i en slik utstrekning at det var berøringstørt, ble det behandlet med en 5% løsning av delvis hydrolysert (pH=2) TEOS (tetraetylorto-silikat) i vann. Primeren ble deretter lagret under omgivelsesbetingelser (23°C, 60% RH). Beleggets abrasjonsmotstand ble målt (dobbel ruetest) 1 time og 24 timer etter behandling med TEOS-løsningen. Resultatene er vist i Tabell 3 under.

Tabell 3

Eksempel Nr.	Silikasol	vekt-% alumina	Tid mellom blanding og påføring (h)	WDR 1 time ³	WDR 24 timer ⁴
10a ¹	Ludox SM	-	0,5	> 100	>> 100
10b ¹	Ludox SM	-	1,5	18	>100
10c ¹	Ludox SM	-	4	2	2
11a	Bindzil 25AT/360	0,27	0,5	>100	>> 100
11b	Bindzil 25AT/360	0,27	6	50	> 100
11c	Bindzil 25AT/360	0,27	24	24	24
12a	Bindzil 25AT/360	0,39	0,5	> 100	>> 100
12b	Bindzil 25AT/360	0,39	6	> 100	>> 100
12c	Bindzil 25AT/360	0,39	24	> 100	>> 100
13a	Bindzil 25AT/360	0,47	0,5	27	>> 100
13b	Bindzil 25AT/360	0,47	6	30	>> 100
13c	Bindzil 25AT/360	0,47	24	27	>> 100

¹) Sammenligningseksempel

²) Beleggsblanding gelerte før påføring til substratet

³) Våt dobbeltruing målt 1 time etter behandling med TEOS

⁴) Våt dobbeltruing målt 24 timer etter behandling med TEOS

Eksempel 14

For å bestemme virkningen av forskjellige fremgangsmåter for kondisjonering av belegget etter påføring ble en blanding med en faststoffkonsentrasjon på 28 volum-% fremstilt fra de følgende ingredienser. Primerbelegget hadde en pigmentvolum-

konsentrasjon på 70%, hvilket er 1,06 ganger den kritiske pigmentvolum-konsentrasjon.

Komponent	vekt%
Silikasol Bindzil 25AT/360 (0,39 vekt-% alumina)	32,5
Sink	41,6
Minex 20	9,1
Molywhite 212	2,2
Bentone EW	0,2
Vann	12,6
XZ94770	1,8

En primer ble fremstilt ved å blande silikasolen med vann og Bentone, og det
 5 resulterende bindemiddel ble blandet med pigmentene like før påføring til stålet.
 Det oppnådde primerbelegg ble påført til 15 cm x 10 cm stålpener i en tørrfilm-
 tykkelse på 15-20 µm ved 35°C og 30% relativ fuktighet. Primeren ble tillatt å tørke
 under omgivelsesbetingelser (20°C, 60% RH).

I forsøk 14a, etter at belegget hadde tørket i en slik utstrekning at det var
 10 berøringstørt, ble det behandlet med en 5% ZnSO₄-løsning i vann.

I forsøk 14b, ble de belagte paneler lagret ved 23°C, 60% RH.

I forsøk 14c, ble de belagte panelene lagret ved 23°C, 35% RH.

Abrasjonsmotstanden til belegglagene ble målt (dobbel ruetest) 10 minutter, 1 time
 og 24 timer etter kondisjonering. I tillegg ble blyanthardheten målt. Resultatene er
 15 vist i Tabell 4 under.

Tabell 4

Eksempel Nr.	Kondisjonering etter påføring	WDR/PH 10 min ¹	WDR/PH 1 time ²	WDR/PH 24 timer ³	WDR/PH 48 timer ⁴
14 a	5% ZnSO ₄	>> 100/6H	>> 100/6H	Ikke målt	Ikke målt
14 b	23°C, 60% RH	28/2H	>> 100/4H	>> 100/6H	Ikke målt
14 c	23°C, 35% RH	20/HB	25/H	53/4H	>> 100/4H

¹) Våt dobbeltruing og blyanthardhet målt 10 minutter etter kondisjonering

²) Våt dobbeltruing og blyanthardhet målt 1 time etter kondisjonering

³⁾ Våt dobbeltruing og blyanthardhet målt 24 timer etter kondisjonering

⁴⁾ Våt dobbeltruing og blyanthardhet målt 48 timer etter kondisjonering

Eksemplene 15 og 16

- 5 For å vise virkningen av aluminamodifisering på standtiden og på hastigheten av egenskapsutvikling for store soler ble en formulering fremstilt med en faststoffkonsentrasjon på 28 volum-% og en pigmentvolumkonsentrasjon på 50%, hvilket er 0,72 ganger den kritiske pigmentvolumkonsentrasjon.

Formuleringen ble fremstilt fra de følgende ingredienser.

Komponent	vekt%
Silikasol	35,0
Sink	42,2
Minex 20	1,7
Molywhite	2,2
Bentone EW	0,2
Vann	15,6
XZ94770	3,1

- 10 To primere med denne formelen ble fremstilt ved anvendelse av to forskjellige silikasoler, nemlig en 16 nm Nyacol sol for Sammenligningseksempel 15 og en 16 nm Nyacol Al sol for Eksempel 16. Det oppnådde primerbelegg ble påført til 15 cm x 10 cm stålpener umiddelbart, 2 timer, 5 timer og 24 timer etter blanding av sammensetningen i en tørrfilmtykkelse på 15-20 µm ved 35°C og 30% relativ fuktighet. Primerne ble tillatt å tørke under omgivelsesbetingelser (20°C, 60% RH).
- 15 Abrasjonsmotstanden til beleggslagene ble målt (dobbel ruetest) etter 1 og 24 timer etter påføring av belegget. I tillegg ble blyanthardheten målt. Resultatene er vist i Tabell 5 under.

Tabell 5

Eksempel Nr.	Silikasol	vekt-% alumina	Tid mellom blanding og påføring (h)	WDR/PH 1 time ²	WDR/PH 24 timer ³
15a ¹	Nyacol 16 nm	-	Ny (0)	35/HB	>> 100/3H
15b ¹	Nyacol 16 nm	-	2	5/3B	
15c ¹	Nyacol 16 nm	-	24	⁴	
16a	Nyacol Al 16 nm	0,4	Ny (0)	30/HB	>> 100/H
16b	Nyacol Al 16 nm	0,4	2	23/HB	
16c	Nyacol Al 16 nm	0,4	5	18/HB	
16d	Nyacol Al 16 nm	0,4	24	14/HB	

¹) Sammenligningseksempel

²) Våt dobbeltruving og blyanthardhet målt 1 time etter påføring

³) Våt dobbeltruving og blyanthardhet målt 24 timer etter påføring

5 ⁴) Beleggsblanding gelerte før påføring til substratet

Eksemplene 17 og 18

For å bestemme virkningen av størrelsen av aluminabehandlede soler på film-egenskapene til fabrikkprimerbelegg ble to blandinger, som har en pigment-volumkonsentrasjon på 50%, fremstilt. For Eksempel 17 ble en blanding fremstilt
10 fra de følgende ingredienser.

Komponent	vekt%
Silikasol Bindzil 25AT/360 (7nm) 25,5 vekt-% i vann	50,8
Sink	42,2
Minex 20	3,5
Molywhite 212	2,2
Bentone EW	0,2
Vann	-
XZ94770	3,1

For Eksempel 18 ble blandingen ifølge eksempel 16 fremstilt. Primerne ble tillatt å tørke under omgivelsesbetingelser (23°C, 60% RH).

15 Abrasjonsmotstanden til beleggslagene ble målt (dobbel ruetest) 1 time og 24 timer etter påføring. I tillegg ble blyanthardheten målt. Resultatene er vist i Tabell 6 under.

Tabell 6

Eksempel Nr.	Silikasol	Sol-størrelse	vekt-% alumina	WDR/PH 1 time ¹	WDR/PH 24 timer ²
17	Bindzil 25AT/360	7 nm	0,44	25/H	>> 100/3H
18	Nyacol Al	16 nm	0,44	30/HB	>> 100/3H

¹) Våt dobbeltruing og blyanthardhet målt 1 time etter påføring

²) Våt dobbeltruing og blyanthardhet målt 24 timer etter påføring

Eksempler 19 til 21

- 5 For å vise virkningen av aluminamodifisering og av tilsetningen av dimetylaminometanol (DMAE) som en sekundære standtidforlenger på hastigheten av egen-skapsutvikling og på standtiden for små soler, ble mange blandinger fremstilt. Primerbelegget hadde en pigmentvolumkonsentrasjon på 50,0%, hvilket er 0,72 ganger den kritiske pigmentvolumkonsentrasjon.
- 10 For Eksempel 19 ble en blanding som har en faststoffkonsentrasjon på 28 volum-% fremstilt fra de følgende ingredienser.

Komponent	vekt%
Ludox SM 7 nm	46,7
Sink	42,2
Minex 20	1,7
Molywhite 212	2,2
Bentone EW	0,2
Vann	3,9
XZ94770	3,1

For Eksempel 20 ble en blanding som har en faststoffkonsentrasjon på 26 volum-% fremstilt fra de følgende ingredienser.

Komponent	vekt%
Bindzil 25AT/360 7 nm (0,44 vekt-% alumina)	50,7
Sink	42,2
Minex 20	1,6
Molywhite 212	2,2
Bentone EW	0,2
XZ94770	3,1

For Eksempel 21 ble blandingen ifølge eksempel 20 fremstilt og blandet med DMAE. Mengden DMAE i blandingen var 1 vekt%, basert på blandingens totalvekt.

- Abrasjonsmotstanden til belegglagene ble målt (dobbel ruetest) 1 time etter påføring. I tillegg ble blyanthardheten målt. I disse forsøkene ble en 50% reduksjon i beleggssegenskaper målt 1 time etter beleggets påføring postulert å indikere at standtiden hadde blitt nådd. Resultatene er vist i Tabell 7 under.

Tabell 7

Eksempel Nr.	Silikasol	vekt-% alumina	vekt-% DMAE	Tid mellom blanding og påføring (h)	WDR/PH 1 time ²	Standtid
19a ¹	Ludox SM	-	-	Ny (0)	33/HB	< 30 min
19b ¹	Ludox SM	-	-	0,5	12/B	
19c ¹	Ludox SM	-	-	1	4/B	
20a	Bindzil 25AT/360	0,44	-	Ny (0)	32/HB	~ 1 time
20b	Bindzil 25AT/360	0,44	-	0,5	26/HB	
20c	Bindzil 25AT/360	0,44	-	1	18/B	
20d	Bindzil 25AT/360	0,44	-	2	8/B	
21a	Bindzil 25AT/360	0,44	1	Ny (0)	67/H	2-4 timer
21b	Bindzil 25AT/360	0,44	1	0,5	64/H	
21c	Bindzil 25AT/360	0,44	1	1	64/HB	
21d	Bindzil 25AT/360	0,44	1	2	51/HB	
21e	Bindzil 25AT/360	0,44	1	4	29/HB	

¹) Sammenligningseksempel

²) Våt dobbeltruving og blyanthardhet målt 1 time etter påføring

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for primerbelegging av stål som er tenkt å fabrikkeres og belegges over, i hvilken prosess stålet blir primerbelagt med et primerbelegg som omfatter et silikabindemiddel,
 - 5 k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et bindemiddel som omfatter en aluminastabilisert vandig silikasol og, eventuelt, en mindre mengde alkalimetall-silikat, nevnte bindemiddel har et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -molforhold, hvori M representerer de totale alkalimetall- og ammoniumioner, på minst 6:1, og hvori etter at primerbelegget har tørket i en slik grad at det er berøringstørt, blir det eventuelt
 - 10 behandlet med en filmforsterkende løsning, med det forbehold at en fremgangsmåte i hvilken stålet blir primerbelagt med et primerbelegg som består av 25,8 vekt% av en aluminamodifisert sol som har en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 12 nm og $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -molforhold 125:1, 20,4 vekt% vann, 0,2 vekt% bentonittleire tiksotropt middel, 45,5 vekt% sinkstøv, og 8,1 vekt% av et kalsinert aluminium-silikatfyllstoffpigment med midlere partikkelstørrelse på 1,4 μm , og hvori etter at primerbelegget har tørket ved 20°C og 35% relativ fuktighet i en slik grad at det er berøringstørt blir det sprayet med 0,2 g av en vandig 5 vekt% kaliumkloridløsning og deretter tørket ved 15-20°C og 35% relativ fuktighet, ikke er inkludert.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
 - 20 k a r a k t e r i s e r t v e d at den aluminastabiliserte silikasol er en alumina-overflatemodifisert silikasol.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
 - k a r a k t e r i s e r t v e d at bindemidlet omfatter 0,05 til 2,0 vekt-% alumina, beregnet som vektprosentandelen av Al_2O_3 basert på silikasolen, og eventuelt
 - 25 silikatpartikler i blandingen.
4. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 3,
 - k a r a k t e r i s e r t v e d at bindemidlet er en silikasol med $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molforhold på minst 25:1.
5. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 4,
 - 30 k a r a k t e r i s e r t v e d at silikapartiklene har en gjennomsnittlig størrelse lik eller mindre enn 22 nm.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5,
karakterisert ved at silikapartiklene har en gjennomsnittlig størrelse lik eller mindre enn 16 nm.
7. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 6,
5 karakterisert ved at primerbelegget videre omfatter sinkpulver og/eller en sinklegering.
8. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 7,
karakterisert ved at primerbelegget videre omfatter en organisk resin.
9. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 8,
10 karakterisert ved at etter at primerbelegget har tørket i en slik grad at det er berøringstørt, dykkes det belagte substrat ned i vann eller alternativt holdes i en atmosfære med en relativ fuktighet på minst 50%.
10. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1 til 9,
karakterisert ved at silika bindemidlets pH justeres til en pH i området
15 9,5 til 11.
11. Primerbeleggsblanding for stålsubstrater som omfatter et silikabindemiddel,
karakterisert ved at bindemidlet omfatter en aluminastabilisert vandig silikasol og, eventuelt, en mindre mengde alkalimetallsilikat, nevnte bindemiddel som har et $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -molforhold, hvori M representerer de totale alkalimetall- og
20 ammoniumioner, på minst 6:1, med det forbehold at et primerbelegg som består av 25,8 vekt% av en aluminamodifisert sol som har en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 12 nm og $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molforhold 125:1, 20,4 vekt% vann, 0,2 vekt% bentonittleire tiksotropt middel, 45,5 vekt% sinkstøv, og 8,1 vekt% av et kalsinert aluminiumsilikatfyllstoffpigment med midlere partikkelstørrelse på 1,4 μm ikke er
25 inkludert, idet primerbeleggsblandingen inneholder sinkpulver og/eller en sinklegering.
12. Primerbeleggsblanding ifølge krav 11,
karakterisert ved at bindemidlet er en aluminamodifisert silikasol som omfatter 0,05 til 2,0 vekt-% alumina, beregnet som vektprosentandelen av Al_2O_3
30 basert på silikasolen, og eventuelt silikatpartikler til stede i blandingen.

13. Primerbeleggsblanding ifølge krav 11 eller 12,
karakterisert ved at silika- eller silikatpartiklene har en gjennomsnittlig
størrelse lik eller mindre enn 22 nm.