

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 154784-B



(21) Patentansøgning nr.: 1591/78

(22) Indleveringsdag: 11 apr 1978

(41) Alm. tilgængelig: 13 okt 1978

(44) Fremlagt: 19 dec 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 12 apr 1977 NL 7703938

(51) Int.Cl.⁴ C 23 F 11/00
C 09 G 1/02
C 09 K 3/14

(71) Ansøger: *AKZO N.V.; IJssellaan 82; Arnhem, NL

(72) Opfinder: Arie *Noomen; NL

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) Fremgangsmåde til rensning og rustbeskyttelse af en metaloverflade

(56) Fremdragne publikationer

DN 154784 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til rensning og rustbeskyttelse af en metaloverflade ved at der påføres overfladen et korrosionsbeskyttelsesmiddel mens der slibes med et slibemiddel hvis partikler er belagt med et bindemiddel og et korrosionsbeskyttelsesmiddel.

En fremgangsmåde af denne type er kendt fra det britiske patentskrift nr. 1.377.484, hvor det foreslås at de slibende partikler er belagt med et bindemiddel og et beskyttelsesmetal såsom zink, aluminium, kadmium eller bly som beskyttelsesmiddel mod korrosion. Især zink benyttes som beskyttende metal.

I skibsbygningsindustrien og ved fremstilling af stålkonstruktioner, navnlig hvor stålet underkastes en rustbeskyttende behandling før det viderebehandles eller -bearbejdes, er der ulemper ved brugen af zink som korrosionresistent metal. Fx er den røg, der udvikles ved autogen eller elektrisk skæring og/eller svejsning af stål belagt med zink, skadelig for helbredet. Svejseren bliver således fx tvunget til at bære en hjelm hvortil der føres rensset luft. Denne form for beskyttelse opleves imidlertid som en ubehagelighed. Endvidere må værkstederne ventileres intensivt. Yderligere er hastigheden ved skæring af stål belagt med zink lavere end ved skæring af ubehandlet stål eller stål belagt med en zinkfri grunder.

Selv om fx anvendelsen af zink som beskyttelsesmetal ved den ovenomtalte fremgangsmåde fører til effektiv beskyttelse mod korrosion af den metaloverflade som aktiveres ved slibningen, har det vist sig at metaloverfladen under lagring i fri luft efter nogen tids forløb udviser en hvid afsætning som resultat af dannelse af zinkoxydationsprodukter såsom zinkoxyd, zinkhydroxyd og zinkkarbonater (såkaldt "hvid rust"). Når metaloverfladen senere skal males, må denne hvide afsætning først fuldstændigt fjernes, hvilket medfører en yderligere arbejdskrævende og omhyggelig behandling. I praksis har det vist sig, at fjernelsen af den hvide afsætning en-

ten er ufuldstændig eller fører til beskadigelse af det tynde, beskyttende metallag. Hvis den hvide afsætning ikke eller kun delvis fjernes, svækkes vedhængningen af malingssystemet stærkt, og der sker blæredannelse, især
5 når malingssystemet udsættes for et vandigt medium såsom kondensvand eller vandige opløsninger af kemikalier. En anden ulempe ved den kendte fremgangsmåde, hvor metaloverfladen påføres en zinkbelægning, består i at dette zinklag har forholdsvis ringe mekanisk styrke,
10 hvilket fører til at det påførte malingssystem vil blive mekanisk svagt og let kan beskadiges, fx af faldende værktøj, hvorved malingssystemet igen lettere kan løsne sig fra underlaget.

Blandt anden kendt teknik på området skal der henvises til tysk offentliggørelsesskrift nr. 25 43 362,
15 der angiver brug af nitroaromatiske karboxylsyrer som korrosionsinhiberende middel der sættes til det medium, der er i kontakt med det metal der skal beskyttes.

USA-patentskrift nr. 3 746 643 beskriver et rust-inhiberingssystem som indeholder et nærmere angivet dispergeringsmiddel og et nærmere angivet karbonat, men
20 tillige et mikrokrySTALLINSK voks.

Formålet med opfindelsen er at tilvejebringe en fremgangsmåde ved hvilken ulemper den kendte teknik er afhjulpet, fx dannelsen af "hvid rust" og svækkelse af
25 malingssystemet på grund af et zinkrigt underlag, men hvor der ved den slibende behandling stadig dannes et korrosionsbeskyttende overtræk på metaloverfladen.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.
30

Da det korrosionsbeskyttende salt er uopløseligt eller tungtopløseligt i vand, beskytter det effektivt mod osmotisk virkning efter påførsel af malingssystemet, og følgelig vil der ikke bagefter optræde blæredannelse
35 eller andre løsnende fænomener i malingslaget. Hvis fx en metalgenstand lagres i fri luft, forhindres det desuden at det korrosionsbeskyttende salt fjernes af regn

eller kondensvand før malingssystemet til sin tid skal påføres.

Som eksempler på korrosionsbeskyttende salte kan nævnes salte af aromatiske karboxylsyrer indeholdende nitrogrupper, fortrinsvis salte af aromatiske nitrokarboxylsyrer med 7-14 C-atomer, fx nitrobenzoesyre, nitroftalsyre, nitroisoftalsyre, nitrotereftalsyre, 3-nitro-2-metylttereftalsyre og nitronaftalendikarboxylsyre. Fortrinsvis anvendes tungmetalsalte såsom bly- og/eller zinksalte af karboxylsyrerne. Især bruges zinksaltet eller bly-zinksaltet af 5-nitroisoftalsyre. Eksempler på filmdannende, alkaliske kompleksforbindelser af et jordalkalimetalsalt med en organisk sulfonsyre og et jordalkalimetalkarbonat er især kalciumsalte. Navnlig kan der som korrosionsbeskyttende salt anvendes en blanding af kalciumpkarbonat og kalciumsaltet af en alkylfenylsulfonsyre hvis alkylgruppe har 22 C-atomer.

De bindemidler hvormed de slibende partikler overtrækkes, kan være af vidt forskellig art. Fortrinsvis anvendes et bindemiddel der er forligeligt med det malingssystem som senere skal påføres. Som eksempler på egnede bindemidler kan nævnes epoxyharpikser, polyamidharpikser og kumaron-inden-harpikser. De er forligelige med malingssystemer baseret på epoxyharpikser. Hvis anvendelse af et malingssystem baseret på fx en umættet polyesterharpiks eller akrylatharpiks skulle ønskes, kan der som bindemiddel anvendes en copolymer af styren og en akrylatmonomer, som fx metylmetakrylat og/eller butylakrylat. Eventuelt kan der bruges blandinger af bindemidler.

Som eksempler på egnede slibemidler kan nævnes uorganiske materialer, såsom glasperler, kobberslagge og aluminiumoxydgranulater såsom karborundum og sand. Ved slibebehandlingen får slibepartiklerne stor kinetisk energi på samme måde som praktiseres ved sandblæsning, idet de indføres i en luftartstrøm, en dampstrøm eller en væskestrøm, eller mekanisk som ved slibning ved hjælp af

en centrifuge. Slibebehandlingen sker fortrinsvis på land, fx under fri himmel eller under et beskyttelsestag.

Foruden bindemiddel og korrosionsbeskyttende salt kan de slibende partiklers belægning indeholde andre
5 komponenter, fx fyldstoffer, fx mikroniseret talkum, mikroglimmer og glimmerjern samt rustomdannende midler. Om ønsket kan også korrosionsmodstandsdygtige metalpulvere såsom zinkpulver være til stede. I denne forbindelse har det overraskende vist sig, at når zink er til stede, for-
10 hindrer de korrosionsbeskyttende salte dannelse af "hvid rust" og bevirker dannelse af et mekanisk stærkt substrat.

Oven på det ved den foreliggende fremgangsmåde påførte korrosionsbeskyttelsesmiddel skal i reglen påfø-
15 res et malingssystem, der fortrinsvis er porefrit så der sikres tilfredsstillende modstandsdygtighed mod korrosion. Som eksempler på egnede malingssystemer kan nævnes sådanne, som er baseret på epoxyharpikser, polyuretanbindemidler, umættede polyesterharpikser, akrylatharpikser,
20 vinylharpikser og klorerede gummier. Hvis der ikke stilles særligt høje krav til den kemiske modstandsdygtighed af malingssystemet, kan der anvendes alkydharpikser. For at opnå tilfredsstillende beskyttelse skal belægningens tykkelse i reglen ligge i området fra 100 til
25 750 μm . Toplaget kan påføres på en hvilken som helst konventionel måde, fx med pensel, malerulle eller ved forstøvning og om ønsket i flere trin.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal i det følgende belyses ved nogle eksempler.

30

Eksempel I-VII

Et slibemiddel i form af korund overtrækkes i en roterende tromle med et korrosionsbeskyttende middel på den ne-
35 denfor beskrevne måde. Korunden og overtræksmidlet blandes indtil sidstnævnte er homogent fordelt på overfladen af slibepartiklerne. Den anvendte epoxyharpiks er en diglycidylæter af bisfenol A og går i handelen under vare-

mærket "Epikote"[®] 828 og har en ækvivalentvægt på 180-210.

Zinkpulveret går i handelen under varemærket "Zincomox"[®] AAA og har et zinkindhold på mindst 98 vægt% og en partikelstørrelse på 2-4 µm.

5 Forbindelsen, der nedenfor omtales som kalciumsulfonat, er en blanding af kalciumkarbonat og kalciumsaltet af en alkylfenylsulfonsyre med 22 C-atomer i alkylgruppen. Tallene repræsenterer vægtdele. Eksempel I er et sammenligningseksempel.

10

I	Korund	1000
	Epoxyharpiks	4
	Zinkpulver	200

15

II	Korund	1000
	Epoxyharpiks	4
	Zinksalt af 5-nitroisoftalsyre	50

20

III	Korund	1000
	Epoxyharpiks	4
	Blyzinksalt af 5-nitroisoftalsyre	80

25

IV	Korund	1000
	Epoxyharpiks	0,4
	Kalciumsulfonat	3,6
	Zinksalt af 5-nitroisoftalsyre	50

30

V	Korund	1000
	Epoxyharpiks	0,4
	Kalciumsulfonat	3,6
	Blyzinksalt af 5-nitroisoftalsyre	60

35

VI	Korund	1000
	Epoxyharpiks	4
	Zinkpulver	150
	Zinksalt af 5-nitroisoftalsyre	50

VII	Korund	1000
	Epoxyharpiks	4
	Zinkpulver	150
	Blyzinksalt af 5-nitroisoftalsyre	50

5

Korroderende stålplader (stål 37) slibes med korundpartikler overtrukket med de ovenangivne blandinger, indtil der opnås en ren, ensartet belagt ståloverflade. Med de således fremstillede forsøgsplader udføres følgende undersøgelser.

10

A. Pladerne eksponeres i fri luft i fire uger og bedømmes derefter i henhold til ASTM standardmetode D 610. Den tid, det tager for pladerne at nå rustgraden 3 i rustgradskalaen måles. Pladerne undersøges også med hen-

15 syn til den tid, det eventuelt tager at danne "hvid rust" på dem. Til sammenligning tjener en stålplade slebet med ikke-overtrukket korund (kontrol). De fundne værdier er angivet i tabel 1.

20

Tabel 1

Slibemiddel	Tid til at nå rustgrad 3 (ASTM D 610, dage)	Dannelse af "hvid rust" (tid i dage)
Kontrol	1	-
25 I (sammenligning)	28	2
II	14	ingen
III	28	ingen
IV	14	ingen
V	28	ingen
30 VI	28	ingen
VII	28	ingen

B. Efter at pladerne er slebet, overtrækkes de med en maling med højt fyldstofindhold, baseret på epoxy-polyamid, til en lagtykkelse på 200 µm (i tør tilstand).

35 Efter en uges hærkning ved stuetemperatur, skræbes der en ridse på en del af pladerne, hvorefter de udsættes for en saltsprøjteprøve i henhold til ASTM B 117-61. Den tid,

det tager at få dannet en 2 mm blære fra ridsen, måles. Endvidere bestemmes på en anden del af pladerne vedhængningen (træk hastighed 2 mm/minut).

5

Tabel 2

Eksempel	Tid til dannelse af en 2 mm blære, timer	Vedhængningsstyrke, i kg/cm ²
I (sammenligning)	168	80
II	960	110
10 III	960	120
IV	960	110
V	960	110

C. Efter en uge i fri luft behandles pladerne med et malingssystem bestående af to lag epoxygrunder (baseret på epoxyamin), hver med en tykkelse i tør tilstand på 35 µm, og to toplag af polyuretanmaling (baseret på akrylatpolyol af biuret af hexametylendiisocyanat), hver med en tykkelse i tør tilstand på 40 µm. Efter en uges hær-
 15 ning ved stuetemperatur skræbes der på en del af pladerne en ridse i henhold til ASTM B 117-61, og de underkastes en saltsprøjteprøve. Tiden for dannelse af en 2 mm blære bestemmes. Desuden bestemmes på en anden del af pladerne vedhængningen (træk hastighed i 2 mm/minut).

25

Tabel 3

Slibemiddel	Tid til dannelse af en 2 mm blære, timer	Vedhængningsstyrke, i kg/cm ²
I (sammenligning)	72	120
30 II	96	-
III	120	-
IV	96	-
V	120	-
VI	288	210
35 VII	480	210

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til rensning og rustbeskyttelse af en metaloverflade ved at der påføres overfladen et korrosionsbeskyttelsesmiddel mens der slibes med et slibemiddel hvis partikler er belagt med et bindemiddel og et korrosionsbeskyttelsesgrupper, k e n d e t e g n e t ved at der som korrosionsbeskyttelsesmiddel anvendes et salt der har en opløselighed i vand ved 20°C på højst 20 g/l og er udvalgt blandt salte af aromatiske karboxylsyre indeholdende en nitrogruppe, og filmdannende, alkaliske kompleksforbindelser af et jordalkalimetalsalt og en organisk sulfonsyre og et jordalkalimetalkarbonat.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at der anvendes et salt af 5-nitroisoftalsyre.
- 15 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved at der som korrosionsbeskyttende salt anvendes et zink- eller blyzinksalt af en nitrogruppeholdig aromatisk karboxylsyre.
4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved at der anvendes et salt af en aromatisk nitrokarboxylsyre med 7-14 C-atomer.
- 20 5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at der som jordalkalimetalsalte anvendes kalciumsalte.
- 25 6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved at der som korrosionsbeskyttende salt anvendes en blanding af kaliciumkarbonat og kaliciumsaltet af en alkylfenolsulfonsyre hvis alkylgruppe har 22 C-atomer.
7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved at belægningen på de slibende partikler indeholder et korrosionsbeskyttende metalpulver.
- 30 8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved at det anvendte korrosionsbeskyttende metalpulver er zinkpulver.
- 35