



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1249/83

(51) Int.Cl.⁵

C 23 F 11/18

C 09 D 5/08

(22) Indleveringsdag: 18 mar 1983

(41) Alm. tilgængelig: 20 sep 1983

(44) Fremlagt: 14 okt 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 mar 1982 GB 8208107

(71) Ansøger: The *British Petroleum Company p.l.c.; Britannic House; Moor Lane; London, EC2Y 9BU, GB

(72) Opfinder: Brian Peter Forsyth *Goldie; GB, John James *McCarroll; GB

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) **Korrosionshæmmende middel, fremgangsmåde til fremstilling heraf samt en beskyttende belægning indeholdende det korrosionshæmmende middel**

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 46057

(57) **Sammendrag:**

1249-83

Et korrosionshæmmende middel omfatter partikler af et uorganisk oxid med kationer af yttrium eller kationer af et eller flere metaller af lanthanidgruppen kemisk bundet til partiklerne ved ionbytning. Kationerne frigives ved ionbytning med andre kationer og ikke ved vandopløseligheden af det korrosionshæmmende middel.

De korrosionshæmmende partikler kan fremstilles ved at kontakte partikler af et uorganisk oxid med en vandig opløsning indeholdende de krævede kationer. Alternativt kan partikler af det uorganiske oxid kontaktes med en vandig opløsning af et alkalimetall, således at alkalimetallionerne skiftes over på overfladen af oxidet, og ved at kontakte det alkalimetallionbyttede oxid med en opløsning af de krævede kationer, således at de krævede kationer erstatter alkalimetallkationer.

De korrosionshæmmende partikler kan inkorporeres i beskyttende belægninger, f.eks. maling baseret på epoxyharpikser, alkydharpikser, vinylharpikser eller chlorerede gummier i mængder på op til 80 vægt% baseret på filmtør vægten af belægningen.

Opfindelsen angår korrosionshæmmende midler, som er egnede til inkorporering i beskyttende belægninger, f.eks. maling, en fremgangsmåde til fremstilling af korrosionshæmmende midler samt belægninger omfattende disse.

5

Det er kendt, at visse kationer, f.eks. calcium- og zinkkationer har korrosionshæmmende egenskaber, og at forbindelser indeholdende disse kan sættes til beskyttende belægninger. Forbindelserne findes sædvanligvis i form af i vand tungtopløselige salte. Selve belægningerne har en begrænset permeabilitet overfor vand, og det formodes, at den korrosionshæmmende mekanisme involverer den gradvise opløsning af forbindelserne i vand, hvorved kationerne frigøres som aktive inhibitorer. For at sådanne systemer kan være effektive i en lang periode, er opløseligheden af forbindelsen speciel vigtig. Hvis forbindelsen er for opløselig, kan der forekomme blæredannelse i belægningen og forbindelsen vil hurtig blive udtømt; hvis forbindelsen er utilstrækkelig opløselig vil den være ueffektiv.

20

Den foreliggende opfindelse angår korrosionshæmmende midler, hvis effektivitet afhænger af ionbytning i stedet for opløselighed.

25

I beskrivelsen til offentliggjort EP patentansøgning nr. 46.057 omtales et korrosionshæmmende middel omfattende partikler af et uorganisk oxid, hvilket er siliciumdioxid eller aluminiumoxid med korrosionshæmmende kationer kemisk bundet til partiklerne ved hjælp af ionbytning. De specielt omtalte kationer er calcium, zink, kobalt, bly, strontium, lithium, barium og magnesium.

30

Det har nu vist sig, at der kan opnås en overraskende god korrosionsbeskyttelse ved at anvende uorganiske oxidpartikler med andre kationer kemisk bundet til partiklerne, jvf. sammenligningseksemplerne i tabel 1 og 5.

35

Ifølge den foreliggende opfindelse omfatter et korrosionshæmmende middel således partikler af et uorganisk oxid med kationer kemisk bundet til partiklerne ved ionbytning, hvilke kationer frigives ved yderligere ionbytning, hvilket korrosionshæmmende middel er ejendommeligt ved, at kationerne er kationer af yttrium eller kationer af et eller flere metaller i lanthanid-gruppen.

Metallerne fra lanthanidgruppen har atomnumrene fra 57 til og med 71. De foretrukne kationer er yttrium, lanthan og cerium. Blandinger af lanthanidkationer hidrørende fra naturlige kilder er også egnede.

5 Det foretrukne uorganiske oxid er siliciumdioxid. Andre egnede oxider indbefatter aluminiumoxid, zirkoniumoxid, jernoxider (Fe_2O_3 og Fe_3O_4) og tinoxid. Blandede metaloxider såvel som naturligt forekommende lerarter, såsom kaolinit, kan også anvendes.

10 Som det er velkendt kan der fremstilles partikler af siliciumdioxid, aluminiumoxid og andre uorganiske oxider, som har en del hydroxylgrupper på deres overflade, f.eks. de såkaldte aktiverede aluminiumoxider til kommerciel brug, bl.a. som pakning til kromatografiske kolonner og siliciumdioxider til tørring.

15 Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af det korrosionshæmmende middel, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at et uorganisk oxid med overfladehydroxylgrupper kontaktes med en vandig opløsning indeholdende kationer af yttrium eller kationer
20 af et eller flere metaller i lanthanidgruppen ved en begyndelses-pH-værdi i området fra 3,5 til 7, hvilken pH-værdi er tilstrækkelig høj til at protoner i hydroxylgrupperne kan erstattes med kationer af yttrium eller lanthanidmetallet eller -metallerne, men hvilken pH-værdi ikke er så høj, at den forårsager præcipitation af kationhydroxidet eller det vandige oxid, og at pH-værdien derefter holdes
25 i området fra 3,5 til 7, idet pH-værdien styres ved til opløsningen at tilsætte et basisk salt.

Den vandige opløsning kan fortrinsvis indeholde et opløsligt salt
30 (f.eks. nitrat) af den pågældende kation.

Det basiske salt, der benyttes til regulering af pH-værdien, kan f.eks. være et alkalimetalsalt. Et specielt hensigtsmæssigt basisk salt er natriumhydroxid.

35 Den præferentielle absorption af den ønskede kation fremmes ved anvendelse af en forholdsvis høj koncentration af det opløselige salt af kationen. Koncentrationen af opløsningen er typisk ca. 1 M..

Blandingens pH-værdi kan måles med et egnet pH-meter. Den minimale pH-værdi er bestemt ved den udbytende kations affinitet overfor det uorganiske oxid. Det maksimale pH-niveau er også afhængig af kationen. Ionbytningsreaktionen vil typisk begynde ved en pH-værdi i
5 området fra 3,5 til 5,5.

Ionbytningsreaktionen er en ligevægtsreaktion, som hensigtsmæssigt kan udføres ved omgivelsestemperatur, (dvs. omkring 20°C). Der kan imidlertid anvendes temperaturer over eller under omgivelsestempera-
10 tur. En temperaturforøgelse nedsætter den tid, det tager at nå ligevægt, og en temperaturnedsættelse forøger den tid, det tager at nå ligevægt. Koncentrationen af ionerne påvirker ligevægtspositionen. En høj koncentration af ioner tvinger reaktionen til at løbe yderligere mod en fuldstændig reaktion.

15 Optagelsen af ioner kan følges ved at iagttage pH-faldet over en tidsperiode efter tilsætning af basen. Når pH-værdien ikke længere falder efter tilsætning af basen er udskiftningen løbet fuldstændig tilende, og det uorganiske oxid kan om nødvendigt formales, vaskes
20 og tørres under vakuum. Kationoptagelse i oxidet kan måles ved XRF-spektroskopi.

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af de korrosionshæmmende midler, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig
25 ved, at partikler af et uorganisk oxid med overfladehydroxylgrupper kontaktes med en vandig opløsning af et alkalimetalsalt ved en pH-værdi tilstrækkelig over 7 til at protonerne i hydroxylgrupperne erstattes med alkalimetalkationer, og at de alkalimetalionbyttede uorganiske oxidpartikler derefter kontaktes med en opløsning inde-
30 holdende yttriumkationer eller kationer af et eller flere metaller i lanthanidgruppen, således at alkalimetalkationerne erstattes med kationer af yttrium eller lanthanidmetallet eller -metallerne.

Mængden af alkalimetal, som forbliver i slutproduktet, vil afhænge
35 af de udskiftende ioners relative affinitet over oxidoverfladen og også af koncentrationen af den opløsning, der indeholder de påkrævede kationer. Koncentrationen af opløsningen er typisk ca. 1 M. Denne fremgangsmåde har den fordel, at kontamineringen af produktet med det uopløselige hydroxid af den påkrævede kation, kan nedsættes.

Natriumsalte, såsom natriumhydroxid, er egnede alkalimetalsalte til brug ved denne fremgangsmåde.

Det uorganiske oxid har fortrinsvis et BET-overfladeareal på over 100 m²/g og mere fortrinsvis på over 250 m²/g. Mest fortrinsvis er BET-overfladearealet over 500 m²/g. Som herefter anført bør partiklerne have en forholdsvis lille størrelse, når de inkorporeres i beskyttende belægninger. Partikler med en lille partikelstørrelse kan således ionbyttes og inkorporeres i belægningen. Det har vist sig, at større partikler alternativt kan ionbyttes og derefter formales til en mindre størrelse uden ugunstig virkning. Anvendelsen af en større partikelstørrelse nedsætter ikke optagelsen af ionerne væsentlig, og den efterfølgende formaling ødelægger ikke den kemiske binding.

15

Egnede siliciumdioxid er som følger:

	Partikel- størrelse <u>(mm)</u>	BET- overflade- areal <u>(m²/g)</u>
20		
	Siliciumdioxidgel (f.eks. BDH)	250-125 500
25	"Cecagel" (f.eks. British Ceca Company Ltd.)	2000-1000 692
	Gasil® 200 (f.eks. Joseph Crosfield)	~5 719
30	Sorbsil A® (f.eks. Joseph Crosfield)	250-125 578

Et egnet aluminiumoxid er "Alcoa F1", der forhandles af Alcoa of GB Ltd.

35 Typisk kan op til 0,5 mmol pr. g kation kombineres med oxid. Efter-
som ionbytningsteknikken som indiceret ovenfor er forholdsvis
simpel, kan udvælgelsen af foretrukne uorganiske oxider samt de
behandlinger, som giver maximal optagelse af korrosionshæmmende
kationer, bestemmes ved enkle sammenlignende forsøg. Den nedre

grænse kan være 0,01 mmol pr. g, men den er fortrinsvis 0,05 mmol pr. g.

Opfindelsen angår endvidere en beskyttende belægning indeholdende
5 det korrosionshæmmende middel ifølge opfindelsen eller fremstillet
ved en fremgangsmåde ifølge opfindelsen. De beskyttende belægninger
kan være en hvilket som helst af de kendte typer beskyttende belæg-
ninger baseret på filmdannende polymerer eller harpikser, f.eks.
malinger, fernis og lak. Det kan navnlig være "primer"-malinger
10 baseret på epoxyharpikser, vinylharpikser, alkydharpikser, chlore-
rede gummi'er eller cykliserede gummi'er.

De korrosionshæmmende partikler kan fungere som et fyldstof for
belægningen og kan tilsættes i mængder på op til 40 vægt%, baseret
15 på den sammensætning, der skal tilsættes, og op til 80 vægt% baseret
på filmtørvægten.

Med hensyn til den typiske mængde kationer, som kan kombineres med
oxidet som tidligere diskuteret, fremgår det, at belægningerne kan
20 indeholde op til 0,4 mmol pr. g af de ionbyttede kationer baseret på
filmtørvægten.

Mængden af de ionbyttede kationer ligger fortrinsvis i den øvre ende
af området, idet foretrukne mængder af partikler er 30-80 vægt%
25 baseret på filmtørvægten.

Når partiklerne anvendes i beskyttende belægninger, skal de være
hensigtsmæssige små, således at de forbliver i suspension i sammen-
sætningen før påføring, og således at de ikke i væsentlig grad
30 påvirker den lethed, hvormed påføringen sker eller den tørre belæg-
ningsjævnhed. Partiklerne har hensigtsmæssig en diameter på under 25
µm.

De korrosionshæmmende partikler virker ved at frigøre kationerne i
35 opløsning ved ionbytning med en ion, som eksisterer i det miljø, i
hvilke partiklerne anvendes. I modsætning til belægninger, som
indeholder i vand tungt opløselige salte, der virker via opløsningen
af de korrosionshæmmende salte, er det snarere permeabiliteten af de
udskiftende ioner end permeabiliteten af vand, som styrer

frigørelsesthastigheden af de ionbyttede kationer i midlet ifølge den foreliggende opfindelse. Kationerne vil således fortrinsvis frigives fra det uorganiske oxid i de områder, hvor de ønskede spærrende egenskaber af belægningen er svagest.

5

Opfindelsen illustreres ved de efterfølgende eksempler.

EKSEMPEL 1

Lanthanionbyttet siliciumdioxid

10

40 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tilsattes ved omgivelsestemperatur til en opslæmning omfattende 50 g groft malet siliciumdioxid, der forhandles af British Ceca Company Limited under handelsnavnet "Cecagel Blanc", og 100 ml destilleret vand. Opslæmningens pH-værdi var ved begyndelsen 2,74 og faldt til 2,19 ved tilsætning af $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En 4 M opløsning af NaOH tilsattes dråbevis til opslæmningen, og pH-værdien måltes. pH-Værdien steg støt til 5,5, og derefter observeredes et svar, der er typisk for hurtig ionbytning, dvs. den initielle stigning i pH-værdien på grund af tilsætningen at NaOH-opløsningen blev efterfulgt af et støt fald i pH-værdien. Tilsætningen af NaOH-opløsningen fortsattes, indtil udfældningen af $\text{La}(\text{OH})_3$ blev væsentlig. Blandingen omrørtes i yderligere 15 minutter. Slut-pH-værdien var 6,5.

15

20

25

30

Det ionbyttede siliciumdioxid separeredes fra supernatantopløsningen ved dekantering og gentagen vask med destilleret vand. Produktet blev malet med vand i en kuglemølle i ca. 14 timer og derefter filtreret, vasket ved genopslæmning og genfiltrering og til sidst tørret under vakuum ved 80°C i ca. 14 timer. Desintegration af den opnåede tørre kage i en laboratiemølle gav et hvidt pigment indeholdende 1,4 % vægt/vægt La (0,1 mmol pr. g).

EKSEMPEL 2

Ceriumionbyttet siliciumdioxid

35

Til en omrørt opslæmning af 150 g "Cecagel Blanc" i 300 ml destilleret vand ved omgivelsestemperatur tilsattes 125 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. pH-Værdien faldt fra 2,64 til 1,89. Derefter tilsattes en 10 M opløsning af NaOH. En hurtig ionbytningsreaktion begyndte ved pH

over 4. Ved pH 6,5 begyndte et $\text{Ce}(\text{OH})_3$ -præcipitat at komme tilsyne. Yderligere NaOH tilsattes til at holde pH-værdien i området fra 6 til 6,5, indtil ionbytningen tog af. Slut-pH-værdien i opslæmningen var 6,4.

5

Det ionbyttede siliciumdioxid separeredes og behandledes som beskrevet i eksempel 1 til opnåelse af et cremefarvet pigment indeholdende 2,6% vægt/vægt Ce (0,19 mmol pr. g).

10

EKSEMPEL 3

Yttriumionbyttet siliciumdioxid

15

Til en omrørt opslæmning af 100 g Cecagel Blanc i 200 ml destilleret vand ved omgivelsestemperatur tilsattes 76,6 g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. pH-Værdien faldt fra 2,23 til 1,75. Derefter tilsattes dråbevis en 5M opløsning af NaOH. I pH-området 3,5 til 5 skete der en hurtig ionbytning, men over denne værdi aftog reaktionen hurtigt, og ved en pH-værdi på 6 var systemet stabilt.

20

Det ionbyttede siliciumdioxid blev udvundet og behandledes som beskrevet i eksempel 1. Det opnåede hvide pigment indeholdt 1,0% vægt/vægt Y (0,11 mmol pr. g).

EKSEMPEL 4

25

Siliciumdioxid ionbyttet med en naturlig blanding af lanthanider

30

75 g finmalet Bastnasit, et naturligt forekommende fluorcarbonat af lanthaniderne (f.eks. Union Molycorp) blandedes med 60 ml koncentreret svovlsyre. Da den initielle reaktion ophørte, opvarmedes blandingen ved omkring 200°C i 30 min. Blandingen afkøledes derefter og hældtes i 500 ml koldt destilleret vand under kraftig omrøring. Den fremkomne blanding kogtes i 30 minutter, fik lov til at afkøle og filtreredes derefter til fjernelse af uopløseligt materiale. Lanthanidhydroxider præcipiteredes fra filtratet under anvendelse af en natriumhydroxidopløsning. Disse hydroxider frasepareredes ved filtrering og vaskedes grundigt med vand til fjernelse af sulfat.

35

Filterkagen opløstes i den minimale mængde koncentreret salpetersyre, og opløsningen fortyndedes med vand til ca. 200 ml. 100 g

"Cecagel Blanc" tilsattes til opløsningen under kraftig omrøring. Derefter tilsattes en 10 M opløsning af natriumhydroxid langsomt for at hæve pH-værdien til 7. Den typiske ionbytningsreaktion noteredes. Slut-pH-værdien var 6,3.

5

Det ionbyttede siliciumdioxid blev udvundet ved filtrering og gentagen vask med destilleret vand. Produktet maledes med vand i en kuglemølle i 16 timer og filtreredes derefter, tørredes og deaggregeredes til frembringelse af et pigment indeholdende 1,0 % vægt/vægt La (0,07 mmol pr. g), 1,9 % vægt/vægt Ce (0,14 mmol pr. g) og påviselige spor af Pr, Nd, Sm og Gd.

10

EKSEMPEL 5

Yttriumionbyttet siliciumdioxid

15

En 6-molær opløsning af natriumhydroxid sættes langsomt til en omrørt opslæmning af 100 g "Cecagel Blanc" i 200 ml destilleret vand ved omgivelsestemperatur. pH-Værdien steg hurtigt. En typisk ionbytningsreaktion observeredes over pH 3, men pH-værdien blev holdt over 7 til opnåelse af tilstrækkelig optagelse af natriumioner. Ca. 150 ml af natriumhydroxidopløsningen tilsattes i løbet af 3 timer til frembringelse af en stabil slut-pH-værdi på 8,97. Det ionbyttede siliciumdioxid udvandedes ved filtrering, vaskedes med destilleret vand og tørredes under vakuum ved 85°C i ca. 16 timer. Det opnåede granulære materiale indeholdt 2% vægt/vægt Na (0,87 mmol pr. g).

20

25

En omkring 1 M opløsning af yttriumnitrat fremstilledes ved at omrøre 28 g yttriumhydroxid i 200 ml vand og dråbevis tilsætte koncentreret salpetersyre, indtil det faste yttriumhydroxid netop opløstes.

30

150 g af den natriumionbyttede siliciumdioxid tilsattes til yttriumnitratopløsningen, og blandingen omrørtes i 30 minutter. Det yttriumionbyttede siliciumdioxid blev udvundet ved filtrering, vaskedes med vand og maledes derefter med vand i en kuglemølle i ca. 16 timer. Produktet filtreredes og vaskedes og tørredes derefter under vakuum ved 85°C i ca. 16 timer. Deaggregering af kagen gav et pigment, som indeholdt 2% vægt/vægt Y (0,22 mmol pr. g) og 0,6% vægt/vægt Na (0,26 mmol pr. g).

35

EKSEMPEL 6Lanthanionbyttet siliciumdioxid

- 150 g natriumionbyttet siliciumdioxid fremstillet som i eksempel 5
5 sattes til en opløsning af 86 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 200 ml vand. Blandingen omrørtes i 30 minutter.

- Det lanthanionbyttede siliciumdioxid blev udvundet og behandledes som beskrevet i eksempel 5 til opnåelse af et pigment indeholdende
10 4% vægt/vægt La (0,29 mmol pr. g).

EKSEMPEL 7

- 10 g af hver af de i eksemplerne 1-3 fremstillede kationbyttede
15 uorganiske partikler sattes til 1000 ml prøver af en 3,5% vægt/vægt opløsning af NaCl i destilleret vand. Opløsningerne blev kontinuerlig behandlet med luft til opretholdelse af oxygenmætning og til at holde partiklerne i suspension. En vejet, sandblæst, affedt plade af blødt stål, som målte ca. 100 mm x 40 mm x 2,5 mm og vejede ca.
20 90 g, neddykkedes i hver opløsning i en uge. Pladerne afrustedes derefter med ammonikalsk acetylacetone og blev vejet igen. Procent vægttab for plader udsat for en saltopløsning indeholdende korrosionshæmmende partikler (X) og procent vægttab for en plade udsat for en saltopløsning uden korrosionshæmmende partikler (Y) anvendtes til
25 at beregne en værdi for de korrosionshæmmende partiklers effektivitet under anvendelse af formlen:

$$\text{Korrosionshæmmende effektivitet} = \frac{(Y-X)}{Y} \times 100\%$$

- 30 Den korrosionshæmmende effektivitet af hver af de i eksemplerne 1-3 fremstillede partikler angives i tabel 1.

TABEL 1

Korrosionshæmmende effektivitet af
kationbyttede uorganiske oxidpartikler

5	<u>Eksempel</u>	<u>Kation</u>	<u>Uorganisk oxid</u>	<u>Korrosionshæmmende effektivitet</u>
	1	La ³⁺	siliciumdioxid	98
	2	Ce ³⁺	siliciumdioxid	97
	3	Y ³⁺	siliciumdioxid	96
	Sammenlig. *)	Ca ²⁺	siliciumdioxid	77

10

*) Sammenligningsforbindelse kendt fra EP 46.057.

Resultaterne indikerer, at partiklerne har gode korrosionshæmmende egenskaber, og er bedre end sammenligningsforbindelsen kendt fra EP
 15 46.057.

EKSEMPEL 8

Malingsformulationer baseret på en olierig alkydharpiks inkorpore-
 rende kationbyttet uorganisk oxid

20

En serie af malinger baseret på en olierig alkydharpiks fremstilledes indeholdende de i eksemplerne 1-4 fremstillede korrosionshæmmende partikler. Sammensætningerne af malingsformulationerne angives i tabel 2. Malingerne indeholdt metaltørremidler og skindhæmmende
 25 midler i de mængder, der anbefales af producenten. Pigmentvolumenkoncentration og tørstofvolumen for hver formulation angives ligeledes i tabel 2. Malingerne fremstilledes ved at lade harpiksen danne gel med den thixotrope i et hurtigtgående dispergeringsapparat og derefter formale denne sammen med de andre komponenter i en
 30 kuglemølle i 16 timer.

Malingerne påførtes på affedtede, polerede plader af blødt stål (f.eks. Pyrene Chemical Service Limited), hvilke plader målte ca. 152 mm x 101 mm, og pladerne hærdnedes i 7 dage ved omgivelsestemperatur. Pladerne blev derefter ridset igennem til det bare metal og udsat for accelereret vejrpåvirkning i saltsprøjtetesten ASTM B117-73 i 350 timer. Rustdannelsen på pladerne vurderedes ifølge ASTM 610-68, hvilket er en visuel test af prøver, ved hvilken der tildeles værdier på en skala fra 0 til 10, hvor 10 er et godt
 35

resultat, og 0 er et dårligt resultat. Resultaterne fra denne vurdering angives i tabel 3. Maximal "cut back", dvs. den maximale spredning af underfilmkorrosion fra ridsen angives ligeledes i tabel 3.

5

En plade, der var belagt med en maling baseret på den samme olierige alkydharpiks, men som ikke indeholdt et korrosionshæmmende middel ifølge opfindelsen blev ligeledes udsat for ASTM B117-73 i 350 timer, og resultaterne opnået med denne plade angives i tabel 3 til sammenligning.

10

Det fremgår af resultaterne, at hver af de malinger, der indeholdt korrosionshæmmende middel ifølge opfindelsen, klarede sig godt i den accelererede vejrpåvirkningstest, og at malingerne klarede sig bedre end den alkydmaling, der ikke indeholdt korrosionshæmmende middel.

15

20

25

30

35

TABEL 2
Malingsformulationer

Komponent	Formulationer (g)						
	1	2	3	4	5	6	7
Olierig alkydharpiks, Synolac 76W, f.eks. Cray Valley Products Limited.		91,52				57,82	
Sojalecithin (f.eks. BOCM Silcock)		1,32				0,81	
Thixomen (fortykningsmiddel) (f.eks. ICI)		-				0,74	
Titandioxid (RCRZ, f.eks. BTP Tioxide)		20,14				-	
Jernoxid		-				14,24	
Microdol Extra (findelt dolomit (calciummagnesiumcarbonat)- fyldstof) (f.eks. Norwegian Talc)		-				11,65	
Baryter (bariumsulfat af mineralsk oprindelse) (f.eks. H.Haeffner & Company)		50,11				31,55	
Calciumcarbonat (Calfort-s f.eks. John E.Sturge)		23,69				-	
Calciumcarbonat (Whiting, f.eks. H.Haeffner)		-				4,43	
Mineralsk terpentin		43,47				15,0	
Lanthanionbyttet sili- ciumdioxid (eksempel 1)	38,36	-	-	-	-	-	-
Ceriumionbyttet sili- ciumdioxid (eksempel 2)	-	38,36	-	-	19,5	-	-
Yttriumionbyttet silicium- dioxid (eksempel 3)	-	-	38,36	-	-	19,5	-
Siliciumdioxid ionbyttet med blandede lanthanider (eksempel 4)	-	-	-	38,36	-	-	19,5
Pigmentvolumen- koncentration (%)		48				46	
Tørstofvolumen (%)		48				54	

TABEL 3

Saltsprøjtetest ASTM B117-73

5	<u>Formulation</u>	Gennemsnit- lig belægnings- tykkelse (μm)	<u>ASTM 610-68</u>		Maksimal "cut back" (mm)
			<u>overalt</u>	<u>underfilm</u>	
10	1	43	8	7	5
	2	48	10	9	4
	3	49	9	8	10
	4	47	9	9	10
	5	69	10	9	2
	6	71	10	8	2,5
	7	70	9	9	2,5
Maling baseret på					
15	Synolac 76W uden korrosionshæm- mende middel.	73	8	4	25

EKSEMPEL 920 Malingsformulationer baseret på en oliefattig alkydharpiks

Der fremstilledes en serie malinger baseret på en oliefattig alkyd-
harpiks indeholdende de i eksemplerne 2, 4, 5 og 6 fremstillede
korrosionshæmmende partikler. Sammensætningerne af malingsformulati-
onerne angives i tabel 4. Malingerne indeholdt også metaltørremidler
25 og skindhæmmende midler i de mængder, der anbefales af producenter-
ne. Pigmentvolumenkonzentrationen og tørstofvolumenet angives
ligeledes i tabel 4. Malingerne fremstilledes ved at lade harpiksen
danne gel med Thixomen i et hurtigtgående dispergeringsapparat, og
30 derefter formale denne blanding med de andre komponenter i en
kuglemølle i ca. 16 timer.

Malingerne påførtes plader af blødt stål, som udsattes for ac-
celereret vejrpåvirkning i saltsprøjtetesten ASTM B-117-73 i 350 ti-
35 mer ligesom malingerne i eksempel 8. Resultatet fra den test angives
i tabel 5. En plade, som var belagt med en maling baseret på samme
oliefattige alkydharpiks, men uden korrosionshæmmende middel ifølge
opfindelsen, udsattes ligeledes for ASTM B117-73 testen i 350 timer,
og de resultater, der opnåedes fra denne plade, angives i tabel 5

til sammenligning. Endvidere er der til sammenligningsformål angivet resutater for et produkt baseret på Ca^{2+} /siliciumdioxid ifølge EP 46.057.

- 5 Resultaterne viser, at alle malinger indeholdende korrosionshæmmende partikler klarede sig godt i den accelererede vejrpåvirkningsprøve ASTM B-117-73, og de klarede sig alle bedre end den maling, der er baseret på oliefattig alkydharpiks, og som ikke indeholder korrosionshæmmende middel, og end det produkt, der er kendt fra EP 46.057.

10

15

20

25

30

35

TABEL 4

Komponent	Malingsformulationer			
	Formulationer (g)			
	8	9	10	11
Oliefattig alkydharpiks, Synolac 9090X, Cray Valley Products Limited.		58,14		
Thixomen (fortykningsmiddel) (f.eks. ICI)		0,65		
Jernoxid		8,19		
Microdol Extra (findelt dolomit (calciummagnesiumcarbonat)-fyldstof) (f.eks. Norwegian Talc)		7,37		
Baryter (bariumsulfat af mineralisk oprindelse) (f.eks. H.Haeffner)		18,49		
Calciumcarbonat (Whiting, f.eks. H.Haeffner)		7,01		
Xylen		20,96		
Ceriumionbyttet sili- ciumdioxid (eksempel 2)	10,53	-	-	-
Siliciumdioxid ionbyttet med blandede lanthanider (eksempel 4)	-	10,53	-	-
Yttriumionbyttet silicium- dioxid (eksempel 5)	-	-	10,53	-
Lanthanionbyttet sili- ciumdioxid (eksempel 6)	-	-	-	10,53
Pigmentvolumen- koncentration (%)		40		
Tørstofvolumen (%)		42,5		

TABEL 5

Saltsprøjtetest ASTM B117-73

5	<u>Formulation</u>	Gennemsnit- lig belægnings- tykkelse (μm)	<u>ASTM 610-68</u>		Maksimal "cut back" (mm)
			<u>overalt</u>	<u>underfilm</u>	
	8	58	10	8	0,5
	9	56	10	9	0,5
	10	50	10	9	0,5
10	11	53	10	9	0,5
	Maling baseret på Synolac 9090X uden korrosionshæmmende mid- del.	37	7	7	8
15	Sammenligning ^{*)}	50	10	8,5	5

^{*)} Produkt baseret på Ca^{2+} /siliciumdioxid og kendt fra EP 46.057.

20

25

30

35

P a t e n t k r a v .

1. Korrosionshæmmende middel omfattende partikler af et uorganisk oxid med kationer kemisk bundet til partiklerne ved ionbytning, 5 hvilke kationer frigives ved yderligere ionbytning, k e n d e t e g n e t ved, at kationerne er kationer af yttrium eller kationer af et eller flere metaller fra lanthanidgruppen.
2. Korrosionshæmmende middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t 10 ved, at det uorganiske oxid er siliciumdioxid.
3. Korrosionshæmmende middel ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at BET-overfladearealet af det uorganiske oxid er over $100 \text{ m}^2/\text{g}$. 15
4. Korrosionshæmmende middel ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at BET-overfladearealet af det uorganiske oxid er over $250 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 20 5. Korrosionshæmmende middel ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at BET-overfladearealet af det uorganiske oxid er over $500 \text{ m}^2/\text{g}$.
6. Korrosionshæmmende middel ifølge et hvilket som helst af 25 kravene 1 til 5, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske oxid indeholder fra 0,01 til 0,5 mmol/g kationer.
7. Korrosionshæmmende middel ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske oxid indeholder fra 0,05 til 0,5 mmol/g 30 kationer.
8. Korrosionshæmmende middel ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 7, k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne af det uorganiske oxid har en diameter på mindre end $25 \mu\text{m}$. 35
9. Fremgangsmåde til fremstilling af korrosionshæmmende middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at et uorganisk oxid med overfladehydroxylgrupper kontaktes med en vandig opløsning indeholdende kationer af yttrium eller kationer af et eller flere metaller i

lanthanidgruppen ved en begyndelses-pH-værdi i området fra 3,5 til 7, hvilken pH-værdi er tilstrækkelig høj til at protoner i hydroxyl-grupperne kan erstattes med kationer af yttrium eller lanthanidmetallet eller -metallerne, men hvilken pH-værdi ikke er så høj, at den forårsager præcipitation af kationhydroxidet eller det vandige oxid, og at pH-værdien derefter holdes i området fra 3,5 til 7, idet pH-værdien styres ved til opløsningen at tilsætte et basisk salt.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at opløsningen er en opløsning af et nitrat af yttrium eller af et eller flere metaller i lanthanidgruppen.

11. Fremgangsmåde til fremstilling af korrosionshæmmende middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at partikler af et uorganisk oxid med overfladehydroxylgrupper kontaktes med en vandig opløsning af et alkalimetalsalt ved en pH-værdi tilstrækkelig over 7 til at protonerne i hydroxylgrupperne erstattes med alkalimetalkationer, og at de alkalimetalionbyttede uorganiske oxidpartikler derefter kontaktes med en opløsning indeholdende yttriumkationer eller kationer af et eller flere metaller i lanthanidgruppen, således at alkalimetalkationerne erstattes med kationer af yttrium eller lanthanidmetallet eller -metallerne.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, k e n d e t e g n e t ved, at alkalimetalsaltet er et natriumsalt.

13. Beskyttende belægning indeholdende korrosionshæmmende middel ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 8 eller fremstillet ved en fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 9 til 12.

30

14. Beskyttende belægning ifølge krav 13, k e n d e t e g n e t ved, at belægningen indeholder op til 80 vægt% korrosionshæmmende partikler baseret på tørvægten af filmen.

15. Beskyttende belægning ifølge krav 14, k e n d e t e g n e t ved, at belægningen indeholder fra 30 til 80 vægt% korrosionshæmmende partikler baseret på tørvægten af filmen.

16. Beskyttende belægning ifølge et hvilket som helst af kravene 13

til 15, k e n d e t e g n e t ved, at belægningen er en maling
baseret på epoxyharpiks, vinylharpiks, alkydharpiks, chloreret gummi
eller cykliseret gummi.

5

10

15

20

25

30

35