NORGE
(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 161380

(51) Int. Cl.⁴ C 09 D 5/08, C 23 F 11/00

(83)

(21) Patentsøknad nr. 800242
(22) Inngivelsesdag 31.01.80
(24) Løpedag 31.01.80
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Int. inngivelsesdag og int. søknads nr. -

(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 04.08.80
(44) Utlegningsdag 02.05.89

(71)(73) Søker/Patenthaver THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED,
Britannic House, Moor Lane,
London, EC2Y 9BU,
England.

(72) Oppfinner DAVID ALAN PIPPARD,
Hampton Hill,
Middlesex,
England.

(74) Fullmektig Siv.ing. Lars Brevig,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 03.02.79, GB, nr. 7903860.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **KORROSJONSHINDRENDE MALING INNEHOLDENDE ALUMINIUMOKSYDPARTIKLER OG FREMGANGSMÅTE FOR FREMSTILLING AV DENNE MALING.**

(57) Sammendrag

Korrosjonsinhiberende partikler omfattende et uorganisk oksyd, spesielt aluminiumoksyd, med korrosjonsinhiberende anioner, spesielt fosfat-, kromat- eller benzoat-anioner, kjemisk bundet til nevnte partikler. De kan fremstilles ved å bringe et oksyd, inneholdende hydroksylgrupper, i kontakt med en sur oppløsning, inneholdende anionene, ved omgivelsestemperaturer.

Partiklene kan inkorporeres i beskyttende belegg, f.eks. malinger basert på epoksy-harpikser, alkyl-harpikser eller klorert kautsjuk i mengder på opptil 80 vekt-% basert på tørr filmvekt, hvilket gir belegg med opptil 4,0% korrosjonsinhiberende anioner.

Frigjøringen av anionene foregår ved ioneutveksling med andre anioner, f.eks. klorid-anionene i sjøvann eller saltsprut, og avhenger ikke av vannoppløselighet, slik forholdet er med andre korrosjonsinhiberende belegg.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) alment tilgjengelig patentsøknad nr. 781948 (C09D),
Britisk (GB) patent nr. 1503153 (C 09D 5/08),
USA (US) patent nr.3899624 (428-327).
Chemical Ab-stracts, vol. 76 (1972), abstr. nr. 120888, HU 3327.

161380

Foreliggende oppfinnelse vedrører en korrosjonshindrende maling inneholdende aluminiumoksydpartikler og en fremgangsmåte for fremstilling av en slik maling.

Det er velkjent at visse anioner, f.eks. fosfat-, kromat- og benzoatanioner har korrosjonsinhiberende egenskaper, og at forbindelser inneholdende slike grupper kan inkluderes i beskyttende belegg. Forbindelsene foreligger vanligvis i form av salter som er tungt oppløselige i vann. Beleggene har i seg selv en begrenset permeabilitet overfor vann, og det antas at mekanismen med korrosjonsinhibering innebærer gradvis oppløsning av forbindelsene i vann, hvilket frigjør anionene som de aktive inhibitorer. For at slike systemer skal være effektive over et langt tidsrom er oppløseligheten av forbindelsen av særlig viktighet. Dersom forbindelsen er for oppløselig, kan det oppstå blæredannelse i belegget, og forbindelsen vil hurtig oppbrukes; dersom den er utilstrekkelig oppløselig, vil forbindelsen være ineffektiv.

Foreliggende oppfinnelse angår korrosjonsinhibitorer som for sin effektivitet er avhengig av ioneutveksling i stedet for oppløselighet.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en maling inneholdende en korrosjonsinhibitor som innbefatter partikler hvortil korrosjonsinhiberende anioner er kjemisk bundet ved ioneutveksling, kjennetegnet ved at partiklene består av aluminiumoksyd inneholdende hydroksylgrupper, og at partiklene har en diameter på opptil 100 mikrometer, idet de tilstedeværende anioner bare kan frigjøres fra partiklene ved ytterligere ioneutveksling.

Videre er det ifølge oppfinnelsen tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av en slik maling, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at aluminiumoksydet bringes i kontakt med en sur oppløsning inneholdende fosfat-, kromat- eller benzoatanioner ved omgivelsestemperatur.

De foretrukne korrosjonsinhiberende anioner er de som er nevnt ovenfor, dvs. fosfat-, kromat- og benzoatanioner, men andre kjente korrosjonsinhiberende anioner kan også benyttes forutsatt at de, som omtalt i det nedenstående, er stabile i sure media.

Det anvendte uorganiske oksyd er som nevnt aluminiumoksyd. Som kjent kan det fremstilles partikler av aluminiumoksyd hvilke har en andel av hydroksylgrupper på deres overflate, f.eks. de såkalte aktiverte aluminiumoksyder som kommersielt bl.a. anvendes som pakningsmaterialer for kromatografiske søyler.

Det er funnet at hydroksylgruppene kan erstattes ved å bringe oksydet (aluminiumoksyd) i kontakt med en sur oppløsning inneholdende fosfat-, kromat- eller benzoatanioner. Opptaket av anioner har tendens til å øke ettersom pH-verdien minskes under pH 7, og ved en relativ lav pH-verdi (f.eks. ved pH 2-5) vil opptak skje relativt hurtig ved omgivelsestemperatur (kontakttid på f.eks. opptil 5 timer). Forhøyede temperaturer er imidlertid ikke skadelige, og kan anvendes om nødvendig, f.eks. med benzoesyre for å øke dens oppløselighet i vann. Opptaket av anioner på oksydet kan måles ved hjelp av standard analytiske metoder, f.eks. røntgenstrålefluorescens for fosfat- eller kromatanioner, og karbonanalyse for benzoatanioner. Minimumopptaket vil være avhengig av andelen av hydroksylgrupper som kan erstattes, og oksyder med en høy andel av slike grupper er klart foretrukne. Eksempler på egnede aluminiumoksyder som selges under betegnelsen "Camag" og definert til å ha en Brockman-aktivitet I for kromatografi, samt "F1"-aluminiumoksyder.

Avhengig av andelen av hydroksylgrupper på det uorganiske oksyd er det funnet at opptil 5 vekt-% anion kan kombineres med oksydet (dvs. opptil 0,7 millimol/g). Siden, som angitt ovenfor, teknikken med ioneutveksling er relativt enkel, kan valget av foretrukne uorganiske oksyder og behandlingene som skal til for å gi maksimalt opptak av korrosjonsinhiberende

anioner, bestemmes ved enkle sammenligningsforsøk. Den foretrukne nedre grense er 1 vekt-%.

Foreliggende maling kan spesielt være grunnmaling basert på epoksyharpikser, vinylharpikser, alkydharpikser eller klorerte gummier.

De korrosjonsinhiberende partikler kan virke som et fyllstoff for belegget og kan inkluderes i relativt stor mengde på opptil 40 vekt-% på den sammensetning som skal påføres, og opptil 80 vekt-% basert på filmens tørrvekt.

M.h.t. mengden av anioner som kan kombineres med oksydet, som omtalt ovenfor, vil det forstås at beleggene kan inneholde opptil 4 vekt-% korrosjonsinhiberende anioner basert på filmens tørrvekt.

Mengden av korrosjonsinhiberende anioner befinner seg fortrinnsvis ved den øvre ende av området, idet foretrukne mengder av partikler er 30-80 vekt-% basert på filmens tørrvekt, hvilket gir fra 1,5 opptil 4,0 vekt-% korrosjonsinhiberende anioner.

Når partiklene benyttes i beskyttende belegg, bør de være passende små for å forbli i suspensjon i sammensetningen før påføring, og slik at de ikke i vesentlig grad påvirker den lette påføring eller glattheten av det tørre belegg. Egnede partikkelstørrelser kan være opptil diameter på 100 mikrometer.

De korrosjonsinhiberende partikler virker slik at de frigjør anionet i oppløsning ved ioneutveksling med et anion som befinner seg i omgivelsene hvori partiklene anvendes. Oppfinnelsen er således særlig nyttig for beskyttelse av konstruksjoner som befinner seg i eller over sjøen, idet vannet her tilveiebringer kloridanioner for utveksling med de korrosjonsinhiberende anioner. Konstruksjonene vil normalt være av metall, og de korrosjonsinhiberende partikler er i et beskyttende belegg. Til forskjell fra eksisterende

malinger som virker ved oppløseliggjøring av korrosjonsinhiberende salter, er det permeabiliteten til de anioner som utveksles, snarere enn permeabiliteten for vann som regulerer frigjøringshastigheten for de korrosjonsinhiberende ioner. De korrosjonsinhiberende anioner vil således bli selektivt frigjort fra aluminiumoksydet i de områder hvor de ønskede barriere-egenskaper hos belegget er svakest.

Spesielle konstruksjoner som kan beskyttes, er skrog og overbygg på skip og rigger og plattformer som benyttes for olje- eller gassleting eller -produksjon.

Oppfinnelsen kan imidlertid anvendes for beskyttelse av konstruksjoner på land hvor potensielle korroderende anioner kan være til stede i atmosfæren, f.eks. konstruksjoner som er utsatt for atmosfærer med relativt høye konsentrasjoner av $SO_2$, $SO_3$ eller $Cl^-$.

I tillegg til reguleringen av frigjøringen av de korrosjonsinhiberende anioner ved regulering av ione-permeabiliteten hos det beskyttende belegg, kan regulering også utøves av typen av anion og typen av oksyd.

Under ellers identiske forhold er det således funnet at fosfatanioner frigjøres mindre lett enn kromatanioner, som igjen frigjøres mindre lett enn benzoatanioner. Det kan også være forskjeller i frigjøringshastigheten mellom forskjellige typer av aluminiumoksyd.

Følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksempel 1

Fremstilling av ioneutvekslede aluminiumoksyder

De benyttede aluminiumoksyder var aktiverte aluminiumoksyder med varebetegnelsen "Fl" og "CAMAG" M.F.C. Brockmann aktivitet

1 (nøytral). Den samme behandling ble gitt til begge aluminiumoksyder. "F1"-aluminiumoksydet var i form av 14-28 mesh granuler og "CAMAG"-aluminiumoksydet var også i lignende granulform. Kromat-, fosfat- og benzoatanioner ble kombinert med aluminiumoksydene som følger:

1. 500 g av det aktiverte aluminiumoksyd ble behandlet med 1 liter av en vandig oppløsning av 40 g $K_2CrO_4$ ved 25°C. Konsentrert salpetersyre (omtrent 40 ml) ble tilsatt slik at det ble oppnådd en pH-verdi på 3,5 etter 2 timers omrøring. Aluminiumoksydet ble deretter separert på en sikt og vasket grundig med destillert vann.

2. 500 g av det aktiverte aluminiumoksyd ble behandlet med 1 liter vann og omtrent 50 ml ortofosforsyre (90%) ved 25°C for oppnåelse av en pH-verdi på 3,2 etter 3 timers omrøring. Aluminiumoksydet ble deretter fraskilt på en sikt og vasket grundig med destillert vann.

3. 500 g av det aktiverte aluminiumoksyd ble behandlet med 1 liter av en 70:30 vann:isopropanol-oppløsning inneholdende 42 g benzoesyre i 2 timer ved 25°C. Aluminiumoksydet ble deretter fraskilt på en sikt og vasket grundig, først med 70:30 vann:isopropanol og til slutt med destillert vann.

4. Aluminiumoksydet som ble benyttet som en blindprøve, ble bare vasket grundig med destillert vann.

Mengdene av anion inkorporert i disse forsøk var 0,3 mmol/g kromat, 0,7 mmol/g fosfat og 0,4 mmol/g benzoat for "F1"-aluminiumoksydet. For "Camag"-aluminiumoksydet var verdiene 0,2 mmol/g kromat og 0,6 mmol/g fosfat. Benzoatanioninnholdet ble ikke målt, men ble beregnet til 0,3 mmol/g.

Eksempel 2
Fremstilling og testing av malinger

Det kromatutvekslede "CAMAG"-aluminiumoksyd i eksempel 1 som hadde en maksimum partikkelstørrelse på 100 mikron (etter tørrmaling i en porselenskulemølle i 9 timer) ble inkorporert i en maling ved kulemaling i 15 min. Ubehandlet aluminiumoksyd ble også inkorporert, i samme mengde, i en annen prøve av samme maling som blindprøve.

Malingens sammensetning var:

| | |
|---|---|
| "Alloprene" R10 | 15 g |
| "Cereclor" 70 | 10 g |
| "Cereclor" 42 | 5 g |
| Aluminiumoksyd | 30 g |
| Xylene | 25 g |
| White spirit | 6 g |

"Alloprene" R10 er en klorert gummi, og "Ceroclor" 70 og "Ceroclor" 42 er klorerte paraffiner.

Malinger 2a (kromatutvekslet aluminiumoksyd) og 2b (ikke-utvekslet aluminiumoksyd) ble påført med en pensel på plater av polert, bløtt stål (dimensjon 15 cm x 10 cm) i en tykkelse på 80µm. Når malingen var tørr, ble hver malingsfilm gjennomrisset til metallet med diagonale linjer, og hver maling ble testet ved nedsenking av platene i saltvann i 384 timer og ved anbringelse av platene i saltbesprutningskammer ifølge ASTM B117/73 i 360 timer.

Etter testing ble hver malingfilm bedømt visuelt for korrosjon under anvendelse av en skala fra 1 (= lite korrosjon) til 5 (= kraftig korrosjon). Resultatene er vist i tabell 1 nedenfor.

Tabell 1

| Maling | Saltvann-neddypping | Salt-besprutning |
|---|---|---|
| 2a | 1 | 1 |
| 2b | 2 | 2 |

Det fremgår at malingen inneholdende kromatanioner hadde bedre korrosjonsinhiberende egenskaper enn malingen inneholdende ikke-utvekslet aluminiumoksyd.

Eksempel 3

Kromat-, fosfat-, benzoat og ikke-utvekslet "F1"-aluminiumoksyd som beskrives i eksempel 1, ble fremstilt for inkorporering i malinger ved maling i destillert vann i en porselenskulemølle i 6 timer og tørking i 16 timer ved 100°C under vakuum. Den maksimale partikkelstørrelse var 10 µm. De oppmalte partikler ble inkorporert i malinger ved behandling i en kulemølle i 16 timer. Malingenes sammensetning var:

| | |
|---|---|
| "Synolac 76W" | 30 g |
| 36% blyoktoat | 0,25 g |
| 12% koboltoktoat | 0,75 g |
| "Nuodex Exkin"2 | 0,15 g |
| Soya lecitin | 0,04 g |
| Aluminiumoksyd (hver av prøver a) til d) | 21,1 g |
| "Microdol" Extra | 7,2 g |
| White spirit | 5,0 g |

"Synolac 76W" er en langkjedet oljealkyl-oppløsning i white spirit; bly- og koboltoktoatene er tørkemidler; "Nuodex Exkin" 2 er et anti-skummiddel; soya lecitin er et pigment-dispergeringsmiddel, og "Microdol" Extra en mikronisert talk.

Malinger 3a (kromatutvekslet aluminiumoksyd), 3b (fosfat-utvekslet aluminiumoksyd), 3c (benzoatutvekslet aluminium-oksyd) og 3d (ikke-utvekslet aluminiumoksyd), ble påført med pensel på plater av polert bløtt stål (dimensjon 15 cm x 10 cm) i en tykkelse på omtrent 35 µm. Platene fikk tørke en uke ved romtemperatur før testing ved anbringelse av platene i et saltbesprøytningskammer (ifølge ASTM B117-73) i 336 timer.

Etter hver testing ble hver plate bedømt visuelt for korrosjon slik som i eksempel 2. Resultatene er vist i nedenstående tabell.

Tabell 2

| Maling | Saltbesprøytning |
|---|---|
| 3a | 1 |
| 3b | 1 |
| 3c | 2 |
| 3d | 5 |

Det fremgår at malingene inneholdende ioneutvekslet aluminium-oksyd hadde bedre korrosjonsinhiberende egenskaper enn malingene inneholdende ikke-utvekslet aluminiumoksyd.

Patentkrav

1. Maling inneholdende en korrosjonsinhibitor som innbefatter partikler hvortil korrosjonsinhiberende anioner er kjemisk bundet ved ioneutveksling, k a r a k t e r i s e r t v e d at partiklene består av aluminiumoksyd inneholdende hydroksylgrupper, og at partiklene har en diameter på opptil 100 mikrometer, idet de tilstedeværende anioner bare kan frigjøres fra partiklene ved ytterligere ioneutveksling.

2. Maling ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at partiklenes diameter er opptil 10 mikrometer.

3. Maling ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at partiklene inneholder 1-5 vekt-% anioner.

4. Fremgangsmåte for fremstilling av en maling omfattende korrosjonsinhibitorer ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminiumoksydet bringes i kontakt med en sur oppløsning inneholdende fosfat-, kromat- eller benzoatanioner ved omgivelsestemperatur.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at pH-verdien til den sure oppløsningen bringes til fra 2 til 5.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 4 eller 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminiumoksydet som bringes i kontakt med oppløsningen, deretter vaskes med vann.