



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8601717

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 Deklaagsamenstelling en werkwijze voor de bescherming van een oppervlak tegen corrosie.
- ⑤1 Int.Cl⁴: C09D 5/08, C08L 67/08, C08L 11/00, C08L 15/02, C08K 3/22.
- ⑦1 Aanvrager: NL Chemicals, Inc. te New York, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8601717.
- ②2 Ingediend 1 juli 1986.
- ③2 Voorrang vanaf 10 juli 1985.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 753456 .
- ⑥2 - -

- ④3 Ter inzage gelegd 2 februari 1987.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Deklaagsamenstelling en werkwijze voor de bescherming van een oppervlak tegen corrosie.

ACHTERGROND VAN DE UITVINDING

Toepassingsgebied

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een deklaagsamenstelling die een niet-pigmentair corrosiewerend middel bevat dat een oppervlak tegen corrosie beschermt alsmede op een werkwijze voor de toepassing van die samenstelling.

Stand van de techniek

In de techniek zijn materialen voor deklaagsamenstellingen die oppervlakken die met de samenstellingen zijn bekleed corrosiewerend maken bekend. In het Amerikaanse octrooischrift 3.846.148 worden bijvoorbeeld samengestelde pigmenten geopenbaard die uitstekende corrosiewerende en tannine absorberende eigenschappen zouden hebben. De samengestelde pigmenten omvatten een inert basispigment van een silicaatmineraal, aan de deeltjes waarvan tenminste een toegevoegde verbinding die een basisch of gehydrateerd metaalfosfaat, -fosfiet, -boraat of -chromaat kan zijn, is gehecht en innig daarmee verbonden is.

Een ander type corrosieremmend pigment dat in een corrosiewerende verf kan worden gebruikt wordt uiteengezet in het Amerikaanse octrooischrift 4.140.538. Dit type pigment omvat ongeveer 50 tot 70 mol.% van een oxide van tenminste een van de metalen magnesium, calcium en zink, ongeveer 70 tot 30 mol.% Fe_2O_3 en ten hoogste 20 mol.% Cr_2O_3 en wordt gevormd door calcineren van de metaalhoudende verbindingen van materialen die bij calcineren de metaaloxiden opleveren. Andere illustraties van op ijzeroxide gebaseerde corrosiewerende pigmenten zijn te vinden in het Amerikaanse octrooischrift 3.904.421, de Duitse octrooischriften 2.560.072, 2.560.073, 2.642.049 en 2.815.306 en in de Japanse ter inzage gelegde octrooiaanvragen 49-93414, 49-100107 en 50-12600.

Corrosiewerende pigmenten worden ook beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.156.613. Deze pigmenten omvatten:

(a) ongeveer 30 tot 70 mol.% van tenminste een van de oxiden MgO , ZnO en CaO en

(b) ongeveer 70 tot 30 mol.% Me_2O_3 , waarin Me_2O_3 bij benadering de volgende samenstelling heeft: Fe_2O_3 0-100 mol.%, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ 0-100 mol.% en Cr_2O_3 0-20 mol.%.

Een corrosiewerende verf wordt ook beschreven in het Franse octrooischrift 2.475.565. Deze verf bevat 15 delen magnesiumoxide met 100 delen van een 15-procents dispersie polybutadien in water als ac-

tieve bestanddelen.

Een muurverf voor binnen en buiten wordt beschreven in het Franse octrooischrift 1.506.784. De muurverf bevat kooldioxidevrij dolomiet, silicagel, magnesiumoxide en natriumchloride.

- 5 Hoewel geen betrekking hebbend op deklaagsamenstellingen wordt in het Amerikaanse octrooischrift 4.360.624 een gecalcineerde vaste oplossing van zinkoxide en magnesiumoxide en/of calciumoxide welke als rooken/of brandwerend middel aan een kunststofsamenstelling wordt toegevoegd, beschreven.

10 DOELEINDEN EN SAMENVATTING VAN DE UITVINDING

Een algemeen doel van de uitvinding is het verschaffen van een nieuwe deklaagsamenstelling waarmee de corrosieweerstand van een oppervlak waarop deze wordt aangebracht wordt verhoogd.

- 15 Meer in het bijzonder is een doel van de onderhavige uitvinding het verschaffen van een deklaagsamenstelling die een oppervlak een uitstekende bescherming tegen corrosie geeft zoals bepaald door middel van tests met zoute nevel en met blootstelling buitenshuis.

- 20 Een volgend doel van de uitvinding is het verschaffen van een corrosiewerende deklaagsamenstelling die een uitstekende houdbaarheid in voorraad en thermische stabiliteit heeft.

Een verder doel van de uitvinding is het verschaffen van een deklaagsamenstelling die een oppervlak corrosiewerend maakt en een uitstekende bladdervastheid en filmintegriteit vertoont.

- 25 Een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een deklaagsamenstelling die een uitstekende hechting aan een oppervlak vertoont.

Een volgend doel van de uitvinding is het verschaffen van een deklaagsamenstelling die een niet-pigmentair corrosiewerend middel dat een geringe olie-absorptie vertoont, bevat.

- 30 Een verder doel van de uitvinding is het verschaffen van een deklaagsamenstelling die een niet-pigmentair corrosiewerend middel waarvan ijzeroxide niet noodzakelijk een wezenlijk bestanddeel vormt, bevat.

Weer een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een werkwijze om een oppervlak corrosiewerend te maken.

- 35 Enerzijds verschaft de onderhavige uitvinding een deklaagsamenstelling voor de bescherming van een oppervlak tegen corrosie. De samenstelling omvat:

a) een deklaagmateriaal; en

b) een niet-pigmentair corrosiewerend middel dat wordt gevormd

- 40 door een gecalcineerd mengsel dat in hoofdzaak bestaat uit on-

geveer 5 tot ongeveer 95 gew.% magnesiumoxide en ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.% zinkoxide.

Anderzijds verschaft de uitvinding een deklaagsamenstelling voor de bescherming van een oppervlak tegen corrosie. Deze samenstelling omvat:

- a) een deklaagmateriaal; en
- b) een niet-pigmentair corrosiewerend middel dat wordt gevormd door een gecalcineerd mengsel dat in hoofdzaak bestaat uit
 - i) ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.% magnesiumoxide en ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.% zinkoxide welke percentages betrokken zijn op de totale hoeveelheid van i), en
 - ii) calciumoxide

waarin de hoeveelheid van i) uiteenloopt van ongeveer 10 tot ongeveer 99 gew.% en die van ii) uiteenloopt van ongeveer 1 tot ongeveer 90 gew.% en de som van i) en ii) gelijk is aan 100 gew.%.

Verder verschaft de uitvinding een werkwijze voor de bescherming van een oppervlak tegen corrosie.

Verdere voordelen en kenmerken van de uitvinding alsmede de strekking, de aard en de bruikbaarheid van de uitvinding worden de deskundigen uit de onderstaande beschrijving van de voorkeursuitvoeringsvormen van de uitvinding duidelijk.

BESCHRIJVING VAN DE VOORKEURSUITVOERINGSVORMEN

Zoals hierboven aangegeven heeft een aspect van de uitvinding betrekking op een deklaagsamenstelling die de corrosiebestendigheid van een oppervlak moet verhogen, waarbij de deklaagsamenstelling (die oorspronkelijk in de vloeibare toestand is) een deklaagmateriaal en een niet-pigmentair corrosiewerend middel (d.w.z. een middel dat de samenstelling corrosiewerende eigenschappen geeft) omvat.

Het deklaagmateriaal is in de samenstelling aanwezig in een hoeveelheid uiteenlopend van ongeveer 30 tot ongeveer 99 gew.%, bij voorkeur van ongeveer 50 tot ongeveer 90 gew.% van de volledige deklaagsamenstelling in de vloeibare toestand. Het deklaagmateriaal kan elk bekend op een organisch oplosmiddel gebaseerd materiaal zijn dat geen schade ondervindt van de aanwezigheid van het corrosiewerende middel. Typerende deklaagmaterialen zijn onder meer verven op alkydbasis, op olie/alkyd-basis, op vinylbasis, op chloorrubberbasis, epoxyharsen, silicaten, polyurethanen, acrylharsen, fenolharsen, polyesters en mengsels daarvan. Een verdere bespreking van illustratieve deklaagmaterialen waarvan diverse in de handel verkrijgbaar zijn is te vinden in de

40 Federation Series on Coatings Technology.

860 17 17

Deklaagmaterialen die de voorkeur hebben zijn olie-harssystemen, bijvoorbeeld olie/alkydsystemen en chloorrubbersystemen. Olie/alkydsystemen zijn in het algemeen gebaseerd op een combinatie van een drogende olie en een alkydhars die het reactieproduct is van een veelbasisch
5 zuur, een veelwaardige alcohol en een eenbasisch vetzuur of olie. Chloorrubbersystemen zijn gebaseerd op een combinatie van een organisch oplosmiddel zoals xyleen en het reactieproduct van rubber en chloor. Het deklaagmateriaal dat de meeste voorkeur heeft is een verf op olie/alkydbasis, in het bijzonder wanneer de gewichtsverhouding olie
10 tot alkydhars 1:1 is.

Zoals in de techniek goed bekend is, neemt het gewicht van de deklaagmaterialen bij drogen af als gevolg van het verdampen van het organische oplosmiddel. Het gewichtsverlies van het volledig gedroogde materiaal bedraagt doorgaans ongeveer 10 tot ongeveer 25% van het oorspronkelijke gewicht.
15

Het bij de uitvinding gebruikte niet-pigmentaire corrosiewerende middel is aanwezig in een hoeveelheid die uiteenloopt van ongeveer 1 tot ongeveer 70 gew.%, bij voorkeur van ongeveer 10 tot ongeveer 50 gew.% van de vloeibare deklaagsamenstelling. In een aspect van de uitvinding is het corrosiewerende middel een gecalcineerd mengsel dat
20 hoofdzakelijk bestaat uit magnesiumoxide en zinkoxide. In een ander aspect van de uitvinding is het corrosiewerende middel een gecalcineerd mengsel dat hoofdzakelijk bestaat uit magnesiumoxide, zinkoxide en calciumoxide.

Het niet-pigmentaire corrosiewerende middel volgens de onderhavige uitvinding kan tegenover in de techniek bekende corrosiewerende pigmenten worden geplaatst. Dergelijke pigmenten zoals CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 en ZnFe_2O_4 worden gekenmerkt door een hoog dekkend vermogen en een hoge kleursterkte en zijn sterk gekleurd. Het niet-pigmentaire corrosiewerende middel volgens de uitvinding wordt daarentegen
30 gekenmerkt door een laag dekkend vermogen en een lage kleursterkte en is vrijwel wit. Het niet-pigmentaire corrosiewerende middel volgens de uitvinding zal bijvoorbeeld doorgaans een kleursterkte van minder dan ongeveer 10% (b.v. van 5 tot 10%) van de kleursterkte van titaandioxide hebben zoals bepaald volgens de ASTM methode D2745-0602.
35

Dankzij het niet-pigmentkarakter van het corrosiewerende middel behoeven geen extra kleurstoffen aan de samenstelling te worden toegevoegd om de kleur van het corrosiewerende middel te maskeren. Hierdoor worden de kosten van de samenstelling verlaagd en kunnen hogere concentraties van het corrosiewerende middel in de samenstelling worden toe-
40

gepast. Het corrosiewerende middel volgens de onderhavige uitvinding bevat dus vrijwel geen hoeveelheden ijzeroxide en andere materialen die de pigmentaire en corrosiewerende eigenschappen van het middel wezenlijk aantasten.

5 Van het totale gewicht aan magnesiumoxide en zinkoxide in het gecalcineerde mengsel is ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.% magnesiumoxide en ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.% zinkoxide. Bij voorkeur is ongeveer 20 tot ongeveer 80 gew.% magnesiumoxide en ongeveer 20 tot ongeveer 80 gew.% zinkoxide en in het bijzonder ongeveer 50 tot ongeveer 70 gew.%
10 magnesiumoxide en ongeveer 30 tot ongeveer 50 gew.% zinkoxide.

Indien ook calciumoxide met het magnesiumoxide en zinkoxide is gecalcineerd, bedraagt de hoeveelheid magnesiumoxide en zinkoxide tezamen ongeveer 10 tot ongeveer 99 gew.% en de hoeveelheid calciumoxide ongeveer 1 tot ongeveer 90 gew.%. De hoeveelheden van deze oxiden die de
15 voorkeur hebben zijn in het algemeen afhankelijk van de deklaagsamenstelling waarin deze worden gebruikt. In olieharssystemen is de som van de hoeveelheden magnesiumoxide en zinkoxide bijvoorbeeld bij voorkeur 90 tot 98 gew.% en de hoeveelheid calciumoxide 2 tot 10 gew.%. In
chloorrubbersystemen bedraagt de hoeveelheid magnesiumoxide en zinkoxide
20 de in totaal ongeveer 25 tot ongeveer 94 gew.% en de hoeveelheid calciumoxide ongeveer 6 tot ongeveer 75 gew.%.

Ter illustratie volgen enige mogelijke samenstellingen van corrosiewerende middelen volgens de onderhavige uitvinding:

- (a) 95 gew.% MgO en 5 gew.% ZnO
- 25 (b) 80 gew.% MgO en 20 gew.% ZnO
- (c) 60 gew.% MgO en 40 gew.% ZnO
- (d) 57 gew.% MgO, 38 gew.% ZnO en 5 gew.% CaO
- (e) 35 gew.% MgO, 15 gew.% ZnO en 50 gew.% CaO
- (f) 15 gew.% MgO, 10 gew.% ZnO en 75 gew.% CaO.

30 Van de totale hoeveelheid magnesiumoxide, zinkoxide en, indien aanwezig, calciumoxide kan tot ongeveer 10 gew.% (b.v. van ongeveer 1 tot ongeveer 10 gew.%) van tenminste een van deze bestanddelen in het gecalcineerde mengsel worden vervangen door molybdeentrioxide, bariumoxide of strontiumoxide of combinaties daarvan. Zo kan bijvoorbeeld van
35 100 kg corrosiewerend middel met samenstelling (e) tot ongeveer 3,5 kg MgO, tot ongeveer 1,5 kg ZnO en/of tot ongeveer 5,0 kg CaO worden vervangen door tenminste een van de drie oxiden molybdeentrioxide, bariumoxide en strontiumoxide.

Het corrosiewerende middel kan worden bereid door zinkoxide en
40 eventueel calciumoxide in een waterige suspensie van magnesiumhydroxide

of magnesiumoxide te mengen, zodanig dat het verkregen mengsel ongeveer 10 tot ongeveer 50 gew.% vaste stof bevat. Het mengsel kan ook worden bereid door het magnesiumoxide, het zinkoxide en eventueel het calciumoxide in een willekeurige volgorde in water te mengen. Het mengsel
5 wordt gefiltreerd, bij voorkeur bij een iets verhoogde temperatuur tussen ongeveer 50 en ongeveer 90°C waarna de filterkoek kan worden gebroken en vervolgens gecalcineerd bij een zodanige temperatuur en zolang dat het gewenste mengsel wordt verkregen. Het mengsel kan ook worden bereid door droog mengen van de bestanddelen.

10 Hoewel temperaturen tot ongeveer 1200°C mogelijk zijn, geschiedt het calcineren meestal bij temperaturen tussen ongeveer 400 en ongeveer 1100°C, bij voorkeur van ongeveer 900 tot ongeveer 1000°C voor een duur uiteenlopend van een 1/2 tot 8 uur. De omstandigheden van het calcineren worden zodanig gekozen dat de corrosiewerende eigenschappen van het
15 verkregen corrosiewerende middel beter zijn dan die van het niet gecalcineerde mengsel. De filterkoek of het droge mengsel kunnen bijvoorbeeld gedurende ongeveer 2 uur bij ongeveer 950°C worden gecalcineerd teneinde een geschikt produkt te verkrijgen. Vervolgens kan het produkt worden gemalen, bijvoorbeeld in een hamermolen, teneinde deeltjes te
20 verkrijgen met een gemiddelde diameter van ongeveer 0,2 tot ongeveer 25 micrometer, bij voorkeur van ongeveer 1 tot ongeveer 10 micrometer.

Uiteraard kunnen ook andere metaalhoudende verbindingen, zoals metaalhydroxiden, metaalcarbonaten en metaalzouten die in het gecalcineerde mengsel oxiden opleveren eveneens worden gebruikt. Zo kunnen
25 bijvoorbeeld kalksteen of gebluste kalk worden gebruikt als bron van calciumoxide. Evenzo kunnen magnesiumcarbonaat of magnesiumhydroxide worden gebruikt als bron van magnesiumoxide en zinkhydroxide of basisch zinkcarbonaat als bron van zinkoxide. Een verdere bespreking van voor de bereiding van het gecalcineerde mengsel bruikbare technieken is te
30 vinden in het eerdergenoemde Amerikaanse octrooischrift 4.360.624.

Het gecalcineerde corrosiewerende middel volgens de onderhavige uitvinding vertoont veel betere corrosiewerende, verf- en verflaageigenschappen dan die welke worden verkregen door het mengen van dezelfde oxiden in dezelfde verhoudingen maar zonder verhitten (d.w.z.
35 calcineren). Hoewel de aanvragers zich niet aan een bepaalde theorie willen binden wordt verondersteld dat het zinkoxide in het magnesiumoxide oplost en een vaste oplossing vormt. Op moleculair niveau kan dit worden beschreven als een wederzijdse indringing van de kristalroosters van magnesiumoxide en zinkoxide. Aanwijzingen hiervoor worden geleverd
40 door röntgendiffractiepatronen van mengsels die boven ongeveer 900°C

zijn gecalcineerd waaruit een afname van de intensiteit van de pieken als gevolg van zinkoxide en een verschuiving in de atomaire afstanden van het magnesiumoxiderooster blijken, hetgeen wijst op de aanwezigheid van een vaste oplossing van zinkoxide en magnesiumoxide. Verondersteld
 5 wordt verder dat indien calciumoxide aanwezig is, dit in de magnesiumoxide- en zinkoxideroosters dringt en ook het magnesiumoxide en zinkoxide in het calciumoxiderooster terechtkomen. Hoewel röntgendiffractiepatronen van mengsels die bij lagere temperaturen (b.v. ongeveer 450°C) zijn gecalcineerd dit verschijnsel niet duidelijk vertonen,
 10 treedt het waarschijnlijk ook dan op, zij het in geringere mate.

Naast het deklaagmateriaal en het corrosiewerende middel kan de deklaagsamenstelling daarnaast tenminste nog een verbinding gevormd door een twee-, drie- of vierwaardig metaalkation en een van de anionen fosfaat, fosfiet, boraat, borofosfaat, borofosfiet of mengsels daarvan
 15 bevatten. Verbindingen die de voorkeur hebben zijn calciumfosfaat, calciumboraat, calciumfosfiet, zinkfosfiet, zinkfosfaat, zinkboraat, magnesiumfosfaat en mengsels daarvan. De verbinding die de meeste voorkeur heeft is kristallijn calciumfosfiet. De aanwezigheid van deze niet gecalcineerde verbindingen verbetert de corrosiewerende werking van de
 20 deklaagsamenstelling en draagt in het bijzonder bij tot het onderdrukken van puntroest.

De verbinding is een vervangingsmiddel voor van ongeveer 1 tot ongeveer 40%, bij voorkeur van ongeveer 10 tot ongeveer 25% van het gecalcineerde corrosiewerende middel. Zo kan bijvoorbeeld in 100 kg van
 25 een dekkende samenstelling die 40 kg van het gecalcineerde corrosiewerende middel bevat tot ongeveer 16 kg van het gecalcineerde corrosiewerende middel worden vervangen door tenminste een van de omschreven verbindingen. In een ander voorbeeld kan het corrosiewerende middel een gecalcineerd mengsel van 95 gew.dln magnesiumoxide (60%) en zinkoxide
 30 (40%) en 5 gew.dln calciumoxide zijn dat met kristallijn calciumfosfiet in een verhouding van 4:1 wordt gebruikt. Dezelfde verhouding kan worden aangehouden met een soortgelijk corrosiewerend middel dat is bereid uit dezelfde percentages magnesium- en zinkoxide zonder aanwezigheid van calciumoxide.

35 De verbinding kan rechtstreeks in de deklaagsamenstelling worden opgenomen of eerst droog met het corrosiewerende middel worden gemengd, waarna het mengsel aan de deklaagsamenstelling wordt toegevoegd.

Verder kan nog tot ongeveer 10 gew.% (b.v. van ongeveer 1 tot ongeveer 10 gew.%) van het corrosiewerende middel worden vervangen door
 40 tenminste een van de verbindingen strontiumoxide, bariumoxide en cal-

ciumoxide in de niet gecalcineerde toestand.

Aan de deklaagsamenstelling kunnen ook vulstoffen worden toegevoegd die al of niet pigmenteigenschappen hebben. Dergelijke vulstoffen zijn bijvoorbeeld talk, siliciumoxide, bariumsulfaat, calciumsulfaat, calciumcarbonaat, calciumsilicaat, titaandioxide, ijzeroxiden, mica, aluminiumsilicaat, klei en mengsels daarvan. Vulstoffen die de voorkeur hebben zijn calciumcarbonaat, ijzeroxiden, titaandioxide, talk en mengsels daarvan.

De vulstoffen zijn aanwezig in een hoeveelheid uiteenlopend van ongeveer 1 tot ongeveer 69 gew.%, bij voorkeur van ongeveer 15 tot ongeveer 35 gew.% van de vloeibare deklaagsamenstelling met dien verstande dat de totale hoeveelheid van het corrosiewerende middel, de ongecalcineerde verbinding die voor een deel het corrosiewerende middel kan vervangen en de vulstof niet meer dan ongeveer 70% van de gehele samenstelling mag uitmaken. In de hoeveelheid van deze vulstof is echter niet de hoeveelheid vulstof begrepen die wellicht reeds aanwezig is in het deklaagmateriaal zoals dat in de handel verkrijgbaar is.

De vulstoffen kunnen afzonderlijk aan de deklaagsamenstelling worden toegevoegd danwel nat of droog met het corrosiewerende middel worden gemengd voordat dat aan de samenstelling wordt toegevoegd, danwel nat of droog met de bestanddelen van het corrosiewerende middel worden gemengd voordat deze door calcineren worden geactiveerd. Er mogen echter, zoals boven aangegeven, tijdens het calcineren van de bestanddelen die het corrosiewerende middel vormen geen grote hoeveelheden ijzeroxiden of andere materialen die van aanzienlijke invloed zijn op de niet-pigmentaire en corrosiewerende eigenschappen van het middel aanwezig zijn.

De deklaagsamenstelling volgens de uitvinding kan verder andere bekende stoffen zoals droogmiddelen, antioxidanten, geleermiddelen, oplosmiddelen, schimmelbestrijdingsmiddelen e.d. in bekende, voor de bedoelde functie geschikte hoeveelheden bevatten. Zo kan bijvoorbeeld een organisch zout (b.v. een octoaat of naftenaat) van een metaal (b.v. kobalt, calcium, zirkonium, mangaan, lood, bismut of antimoon) dat bij Nuodex Corporation onder de naam "Nuxtra" verkrijgbaar is als droogmiddel worden gebruikt om de oxidatieve polymerisatie van onverzadigde prepolymeren te katalyseren. Evenzo kan een antioxidant zoals methyl-ethylketoxim dat bij Nuodex Corporation onder de naam "Eskin No. 2" verkrijgbaar is, worden toegevoegd om oppervlakte-oxidatie in de deklaagsamenstelling te voorkomen.

Voor de bereiding van de deklaagsamenstelling kan het corrosiewe-

rende middel eerst gedurende een voldoende tijd (b.v. tot ongeveer 2 uur) nat (d.w.z. met een kleine hoeveelheid organisch oplosmiddel) of droog met andere materialen (b.v. de vulstof en/of toegevoegde verbinding en/of andere conventionele bestanddelen) worden gemengd en kan dit mengsel vervolgens met het deklaagmateriaal worden gemengd. Een andere mogelijkheid is het corrosiewerende middel en de andere bestanddelen in een willekeurige volgorde aan het deklaagmateriaal toe te voegen.

De oppervlakken waarop de deklaagsamenstelling kan worden aangebracht kunnen zijn samengesteld uit elk materiaal of elke combinatie van materialen die worden onderworpen aan een milieu waarin zij uiteindelijk corroderen. Kenmerkende materialen zijn onder meer metaaloppervlakken, in het bijzonder ijzerhoudende metaaloppervlakken zoals bijvoorbeeld warm gewalst staal, koud gewalst staal, gegalvaniseerd ijzer en mengsels daarvan. Dergelijke materialen worden veel gebruikt in de buitenlucht waar zij worden blootgesteld aan regen, wind en zon en, indien in de buurt van zout water, ook aan besproeiing met zout water. Soortgelijke zeer vochtige of anderszins agressieve atmosferen kunnen ook in bepaalde binnenmilieus worden aangetroffen.

Men brengt de deklaagsamenstellingen volgens de onderhavige uitvinding op de bovengenoemde oppervlakken aan en laat ze drogen zodat een dikte in de orde van ongeveer 0,01 mm tot ongeveer 0,5 mm, bij voorkeur van ongeveer 0,025 mm tot ongeveer 0,25 mm wordt verkregen. Dankzij de aanwezigheid van het corrosiewerende middel verschaft de gedroogde deklaag een uitstekende corrosiebescherming voor de oppervlakken wanneer deze worden blootgesteld aan zoute nevels en andere blootstellingsproeven buitenshuis. Bovendien hebben de corrosiewerende middelen een geringe olie-absorptie en kunnen daarom in grote hoeveelheden aan de samenstelling worden toegevoegd en in voldoende kleine deeltjesgrootte worden bereid om door middel van standaard mengtechnieken vlot in de deklaagmaterialen te worden opgenomen. De aldus gevormde samenstellingen blijken lang in voorraad houdbaar te zijn en hebben een uitstekende stabiliteit tegenover warmte. De deklaagsamenstellingen vertonen daarnaast een uitstekende blaarvastheid en filmintegriteit.

De mate van corrosiewerende werking van de deklaagsamenstelling volgens de uitvinding kan worden gemeten volgens twee standaard ASTM-methoden, te weten ASTM D610-68 getiteld "Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces" en ASTM D714-56 getiteld "Evaluating Degree of Blistering of Paints". De deklaagsamenstelling kan ook worden beproefd overeenkomstig ASTM-methode B117-73 getiteld "Method of Salt Spray (Fog) Testing" waarin de samenstelling wordt aangebracht op sta-

len panelen die worden bekrast en aan zoute nevel worden onderworpen. Het krassen geschiedt door met een snijwerktuig van wolfraamcarbide door de deklaag heen tot op het kale staal een "X" aan te brengen. De hoeveelheid corrosie op de kras wordt gewaardeerd op een schaal van 1 tot 10 waarbij 10 geen corrosie is en 1 overeenkomt met volledige corrosie zodanig dat het hele gebied rond de kras aan het roesten is. Uitkomsten van 5 en hoger zijn aanvaardbaar voor corrosiewerende samenstellingen. Een olie/alkyddeklaag die geen corrosiewerend middel bevat vervalt binnen 300 uur blootstelling aan zoutnevel tot een waardering 1.

Ook op het onbekraste gedeelte van het beklede paneel kan een roestwaardering worden gedaan.

Blaarvorming op de deklagen wordt bepaald overeenkomstig ASTM D714-56. Bij deze methode wordt de blaargrootte beschreven met de cijfers 2, 4, 6, 8 en 10, waarbij 2 een grote blaar is met een doorsnede van 64 mm of meer, 8 een kleine blaar met een doorsnede van minder dan 16 mm en 10 het afwezig zijn van blaren. De blaardichtheid wordt beschreven als D = dicht, MD = matig dicht, M = matig en F = gering. Een blaarwaardering van slechter dan 6F wordt algemeen onaanvaardbaar geacht voor corrosiewerende samenstellingen.

De olie-absorptie wordt gemeten overeenkomstig ASTM 281-31 getiteld "Oil Absorption of Pigments by Spatula Rub-Out". Corrosiewerende middelen met een hoge olie-absorptie hebben meer olie nodig om een bepaald gewicht aan corrosiewerend middel te bevochtigen. Corrosiewerende middelen met een lage olie-absorptie kunnen in grotere hoeveelheden aan de deklaagsamenstelling worden toegevoegd dan middelen met een hoge olie-absorptie.

De hechting wordt gemeten volgens ASTM D3359-83 getiteld "Measuring Adhesion by Tape Test". Men stelt de deklaagsamenstelling met corrosiewerend middel overeenkomstig ASTM B117-73 400 uur lang aan een zoute nevel bloot en laat vervolgens drogen. In de tape-hechttest (methode B) is een perfecte waardering 5 op een schaal van 0 tot 5, waarbij 0 = volledige delaminering en 5 = geen delaminering.

De thermische stabiliteit kan worden onderzocht volgens ASTM-methode D1849-74 getiteld "Package Stability of Paint". Volgens deze methode wordt de deklaagsamenstelling twee weken lang bij 60°C bewaard en onderzocht om te bepalen of er een duidelijke viscositeitsverhoging of pigmentafzetting optreedt. Een olie/alkydsamenstelling die 50 gew.% van het corrosiewerende middel bevat vertoont bijvoorbeeld een stijging van 6% in de Stormer-viscositeit (ASTM D562-81 getiteld "Consistency of

Paints Using the Stormer Viscometer") wat moet worden vergeleken met een stijging van 6% in Stormer-viscositeit voor een olie/alkydsamenstelling die 50 gew.% magnesiumsilicaat als inerte vulstof bevat en een stijging van 7% in Stormer-viscositeit voor een olie/alkydsamenstelling die 50 gew.% calciumborosilicaat als corrosiewerend middel bevat. Evenzo blijkt uit opslag bij kamertemperatuur (21°C) gedurende 3 maanden (bepaling van de opslagstabiliteit) dat dezelfde deklaagsamenstelling in verpakte vorm een goede stabiliteit heeft met een stijging van 3% in Stormer-viscositeit in vergelijking met een stijging van 3% voor magnesiumsilicaat en 4% voor calciumborosilicaat.

Na deze beschrijving volgen hieronder enige voorbeelden van de onderhavige uitvinding, die echter geen beperking inhouden.

Voorbeeld I

Een reactievat van roestvrij staal, dat is voorzien van een mechanische roerder, wordt gevuld met 2200 g water. Hieraan worden 600 g magnesiumoxide en 400 g zinkoxide bij kamertemperatuur toegevoegd. Nadat de brij 30 minuten bij kamertemperatuur is geroerd, worden de vaste stoffen onder verminderde druk afgefiltreerd. De filterkoek wordt 18 uur in een oven bij 120°C gedroogd. De gedroogde filterkoek wordt gebroken en op een keramische schaal 2 uur in een oven op 950°C gecalcineerd. Na afkoeling wordt de vaste-stofoplossing in een hamermolen gemalen en door een zeef van 0,5 mm gezeefd om de klonten te verkleinen.

Het gemalen corrosiewerende middel wordt aan een standaard 1:1 olie/alkyd-verfsamenstelling toegevoegd en met dit middel wordt een zoute-nevelbepaling (ASTM-methode B117-73) uitgevoerd om de corrosiewerende eigenschappen aan te tonen. De resultaten zijn samengevat in tabel A.

In deze zoutnevelproeven wordt de 1:1 olie/alkyd-verfsamenstelling bereid volgens het volgende schema:

860 17 17

1:1 olie/alkyd witte grondverf

<u>Bestanddeel</u>	<u>Soortnaam</u>	<u>Fabrikant</u>	<u>Samenstelling (gew.dln)</u>
Aroplaz 1266M70 (70% vaste stof)	alkydhars	Spencer Kellogg	221,0
Ligroïne (lakbenzine)	oplosmiddel	Ashland	127,0
Corrosiewerend middel			200,0
Titanox 2101	titaandioxide	NL Industries	250,0
Nyral 300	talk	R.T. Vanderbilt	273,0
BENTONER SD-1	organofiele klei	NL Industries	7,0
Ruwe lijnolie	ruwe lijnolie	Spencer Kellogg	165,5
6% Zirkonium Nuxtra	droogmiddel	Nuodex	8,5
6% Mangaan Nuxtra	droogmiddel	Nuodex	2,3
6% Kobalt Nuxtra	droogmiddel	Nuodex	1,5
Eskin No. 2	middel tegen velvorming	Nuodex	1,5

Voorbeeld II

Het in voorbeeld I gebruikte reactievat wordt gevuld met 2200 g water. Hieraan worden bij kamertemperatuur 600 g magnesiumoxide en 400 g zinkoxide toegevoegd. Nadat de brij 30 minuten bij kamertemperatuur is geroerd, wordt de vaste stof onder verminderde druk afgefiltreerd. De filterkoek wordt 18 uur in een oven bij 120°C gedroogd. De gedroogde filterkoek wordt gebroken en op een keramische schaal 2 uur in een oven bij 450°C gecalcineerd. Na afkoelen wordt de vaste-stofoplossing in een hamermolen gemalen en door een zeef van 0,5 mm gezeefd om de klonten te verkleinen.

Het corrosiewerende middel wordt aan de boven beschreven standaard 1:1 olie/alkyd-verfsamenstelling toegevoegd en er wordt een zoutnevelbepaling uitgevoerd. De resultaten zijn samengevat in tabel A.

Vergelijkingsvoorbeeld A

Het in voorbeeld I gebruikte reactievat wordt gevuld met 2200 g water. Hieraan worden bij kamertemperatuur 600 g magnesiumoxide en 400 g zinkoxide toegevoegd. Nadat de brij 30 minuten bij kamertemperatuur is geroerd, wordt de vaste stof onder verminderde druk afgefiltreerd. De filterkoek wordt 18 uur in een oven bij 120°C gedroogd. De gedroogde filterkoek wordt gebroken en in een hamermolen gemalen en door een zeef van 0,5 mm gezeefd om de klonten te verkleinen.

Dit vergelijkende corrosiewerende middel wordt aan de boven beschreven standaard 1:1 olie/alkyd-verfsamenstelling toegevoegd en er wordt een zoutnevelbepaling uitgevoerd. De resultaten zijn samengevat in tabel A.

Voorbeeld III

3 kg magnesiumoxide en 2 kg zinkoxide worden in een Patterson-Kelly-menger grondig gemengd. Zowel het zinkoxide als het magnesiumoxide worden als droog poeder ingebracht. Het mengsel wordt in een draaiende calcineertrommel gebracht en gedurende de gehele calcineringsstap langzaam rondgewenteld. Het mengsel wordt tot 950°C verwarmd en 2 uur bij die temperatuur gecalcineerd. Na het calcineren wordt het mengsel in staat gesteld af te koelen en wordt het gebroken en in een hamermolen gemalen en door een zeef van 0,5 mm gezeefd om de klonten te verkleinen.

Het corrosiewerende middel wordt aan de boven beschreven standaard 1:1 olie/alkyd-verfsamenstelling toegevoegd en er wordt een zoutnevelbepaling uitgevoerd. De resultaten zijn samengevat in tabel A.

Voorbeeld IV

Een reactievat van roestvrij staal dat is voorzien van een me-

chanische roerder wordt gevuld met 2000 ml water en 1,5 g Tamol 731, een bij de firma Rohm and Haas verkrijgbaar dispergeermiddel dat een natriumzout van een polymeer carbonzuur is. Aan dit homogene mengsel worden bij kamertemperatuur 338,4 g magnesiumoxide, 225,6 g zinkoxide en 64,1 g calciumcarbonaat toegevoegd. Nadat de brij 30 minuten bij kamertemperatuur is geroerd, wordt de vaste stof onder verminderde druk afgefiltreerd. De filterkoek wordt 18 uur in een oven bij 120°C gedroogd. De gedroogde filterkoek wordt gebroken en op een keramische schaal 2,5 uur in een oven bij 950°C gecalcineerd. Na afkoelen wordt de vaste-stofoplossing in een hamermolen gemalen en door een zeef van 0,5 mm gezeefd om de klonten te verkleinen.

180 g van het corrosiewerende middel wordt droog gemengd met 120 g pigmentkwaliteit calciumcarbonaat zodat de uiteindelijke samenstelling 40% vulstof bevat.

Het corrosiewerende middel wordt aan de boven beschreven standaard 1:1 olie/alkyd-verfsamenstelling toegevoegd en met dit produkt wordt een zoutnevelbepaling uitgevoerd om de corrosiewerende eigenschappen aan te tonen. De resultaten zijn samengevat in tabel A.

Voorbeeld V

Het in voorbeeld IV gebruikte reactievat wordt gevuld met 2000 ml water en 2,5 g Tamol 731. Aan dit homogene mengsel worden bij kamertemperatuur 600 g magnesiumoxide en 400 g zinkoxide toegevoegd. Nadat de brij 30 minuten bij kamertemperatuur is geroerd, wordt de vaste stof onder verminderde druk afgefiltreerd. De filterkoek wordt 18 uur in een oven bij 120°C gedroogd. De gedroogde filterkoek wordt gebroken en op een keramische schaal 2,5 uur in een oven bij 950°C gecalcineerd. Na afkoeling wordt de vaste-stofoplossing in een hamermolen gemalen en door een zeef van 0,5 mm gezeefd om de klonten te verkleinen.

180 g corrosiewerend middel wordt droog gemengd met 60 g pigmentkwaliteit calciumcarbonaat en 60 g fijngemalen calciumfosfiet zodat het gehalte aan vulstof en zout respectievelijk 20 en 20% bedraagt.

Het corrosiewerende middel wordt aan de boven beschreven standaard 1:1 olie/alkyd-verfsamenstelling toegevoegd en er wordt met dit produkt een zoutnevelbepaling uitgevoerd om de corrosiewerende en andere eigenschappen aan te tonen. De resultaten zijn samengevat in de tabellen A-1 en A-2.

Tabel A-1
RESULTATEN BLOOTSTELLING ZOUTNEVEL (575 UUR)

5	Monster	<u>Blaren</u>		<u>Roest</u>		<u>Hechting</u>
		<u>kras</u>	<u>paneel</u>	<u>kras</u>	<u>paneel</u>	
	voorbeeld I	10	10	5	10	5
	voorbeeld II	10	10	5	10	5
	vergelijkend voorbeeld A	8F	10	5	10	3
10	voorbeeld III	8F	10	5	10	5
	voorbeeld IV	8F	8F	7	9	5
	voorbeeld V	6F	8F	7	10	5
	Halox CW-291*	8F	8M	6	10	4
	NALZIN ^{R2} **	2D	8D	3	10	3

15

Tabel A-2

20	Monster	<u>Olie-</u>	<u>Begin-</u>	<u>Warmte-</u>	<u>Voorraad-</u>
		<u>absorp-</u>	<u>viscosi-</u>	<u>stabili-</u>	<u>stabiliteit</u>
		<u>tie</u>	<u>teit</u>	<u>teit</u>	<u>(3 maanden)</u>
	voorbeeld I	25,0	100 KU	102 KU	104 KU
	voorbeeld II	28,7	100 KU	100 KU	103 KU
	vergelijkend voorbeeld A	22,4	85 KU	88 KU	89 KU
25	voorbeeld III	24,0	100 KU	102 KU	103 KU
	voorbeeld IV	14,9	70 KU	75 KU	72 KU
	voorbeeld V	16,8	70 KU	74 KU	72 KU
	Halox CW-291*	25,0	80 KU	93 KU	86 KU
	NALZIN ^{R2} **	16,0	82 KU	84 KU	82 KU

30

* Halox CW-291 is een corrosiewerend middel op basis van calciumboro-silicaat dat verkrijgbaar is bij de Halox Pigments Division of Hammond Lead Products, Inc.

35 ** Nalzin 2 is een corrosiewerend middel op basis van zinkhydroxyfosfietcomplex dat verkrijgbaar is bij NL Industries.

Voorbeeld VI

Er worden twee 1:1 olie/alkyd-onderhoudsgrondverfsamenstellingen
 40 bereid. Samenstelling 1 wordt bereid met de in tabel B vermelde be-

8601717

standdelen die in de aldaar aangegeven volgorde worden gemengd. Het in deze samenstelling gebruikte corrosiewerende pigment is $[(\text{MgO}(56,4)/\text{ZnO}(37,6)/\text{CaO}(6))]$ dat 2,5 uur bij 950°C is gecalcineerd. Het corrosiewerende middel wordt met calciumcarbonaat in een gewichts-
 5 verhouding van 60:40 gevuld en bereid overeenkomstig de methode van voorbeeld IV.

Samenstelling 2 is op dezelfde wijze bereid als samenstelling 1 behalve dat het gebruikte corrosiewerende pigment Halox CW-291 is. Samenstelling 2 wordt bereid voor vergelijkingsdoeleinden.

10 De eigenschappen van de samenstellingen 1 en 2 worden beproefd volgens de volgende procedures:

<u>Test</u>	<u>ASTM-methode</u>
Maalfijnheid	D1210-78
15 Blootstelling aan zoutnevel	B117-73
Roesten	D610-68
Blaarvorming	D716-56
Stabiliteit	D1849-74*

20 *In deze test gebruikte tijdsduur is 10 dagen bij 60°C .

De met de samenstellingen 1 en 2 volgens de bovengenoemde testmethoden verkregen resultaten zijn vermeld in tabel C.

Tabel B
1:1 olie/alkyd rode grondverf

Bestanddeel	Soortnaam	Fabrikant	Samenstelling	
			(1) gew.dln	(2) gew.dln
Aroplaz 1266M70	alkydhars	Spencer Kellogg	210,0	210,0
AMSCO 66/3	ligroïne	Union Oil	26,0	26,0
Halox CW-291	corrosiewerend pigment	Halox	--	524,0
	corrosiewerend middel		524,0	--
Nytal 300	talk	R.T. Vanderbilt	146,0	--
Pfizer 2899	rood ijzeroxide	Pfizer	116,0	116,0
BENTONE SD-1 R/A	organofiele klei	NL Industries	12,0	12,0

15 minuten dispergeren bij hoge snelheid tot 4 N.S.

Ruwe lijnolie	ruwe lijnolie	Spencer Kellogg	147,0	147,0
Amsco 66/3	ligroïne	Union Oil	127,0	127,0
6% Kobalt Nuxtra	droogmiddel	Nuodex	2,6	2,6
6% Calcium Nuxtra	droogmiddel	Nuodex	14,0	14,0
6% Zirkonium Nuxtra	droogmiddel	Nuodex	9,4	9,4
Eskin No. 2	middel tegen velvorming	Nuodex	1,8	1,8

Tabel C
1:1 olie/alkyd rode grondverf

5	<u>Verfeigenschap</u>	<u>Samenstelling</u>	
		<u>(1)</u>	<u>(2)</u>
	Beginviscositeit	74 KU	83 KU
	Maalfijnheid	4A	4,5A
	Warmtestabiliteit	78 KU	94 KU
10	Resultaten blootstelling zoutnevel (750 uur)		
	Roesten	8	3
	Blaarvorming	6F	4M

Voorbeeld VII

- 15 Twee grondverfsamenstellingen van chloorrubber worden bereid. Samenstelling 1 wordt bereid met de in tabel D vermelde bestanddelen die in de aangegeven volgorde worden gemengd. Het in deze samenstelling gebruikte corrosiewerende pigment is $[(\text{MgO}(56,4)/\text{ZnO}(37,6)/\text{CaO}(6))]$ dat 2,5 uur bij 950°C is gecalcineerd. Het corrosiewerende middel wordt met
- 20 calciumcarbonaat in een gewichtsverhouding 60:40 gevuld en overeenkomstig de werkwijze van voorbeeld IV bereid.

Samenstelling 2 wordt op dezelfde wijze bereid als samenstelling 1 behalve dat het gebruikte corrosiewerende pigment een mengsel van zinkfosfaat en zinkoxide is.

- 25 Samenstelling 2 wordt bereid voor vergelijkingsdoeleinden.

De eigenschappen van de samenstellingen 1 en 2 worden volgens de volgende procedures beproefd:

<u>Test</u>	<u>ASTM-methode</u>
30 Maalfijnheid	D1210-78
Blootstelling aan zoutnevel	B117-73
Roesten	D610-68
Blaarvorming	D716-56
Stabiliteit	D1849-74*

35

*In deze test gebruikte tijdsduur is 10 dagen bij 60°C.

De met de bovengenoemde testmethoden met de samenstellingen 1 en 2 verkregen resultaten zijn vermeld in tabel E.

Tabel D

Bestanddeel	Soortnaam	Fabrikant	Samenstelling	
			1	2
			<u>gew.dln</u>	<u>gew.dln</u>
De oplossing van chloorrubber wordt afzonderlijk bereid door bij hoge snelheid te mengen:				
Xyleen		Exxon Corporation	542,0	542,0
PARLON S10	chloorrubber	Hercules	180,0	180,0
IN AANGEGEVEN VOLGORDE TOEVOEGEN:				
Als boven	oplossing chloorrubber	--	330,0	330,0
CERECOLOR 70L	weekmaker	I.C.I.	30,0	30,0
CERECOLOR 42P	weekmaker	I.C.I.	60,0	60,0
BENTONE 34 Additive	rheologisch additief	NL Industries	4,0	4,0
THIXATROL ST Additive	rheologisch additief	NL Industries	3,0	3,0
<u>Mengen:</u>				
95/5 Methanol/water	polaire activator	Ashland	1,3	1,3

Tabel D (vervolg)

Bestanddeel	Soortnaam	Fabrikant	Samenstelling	
			1	2
			gew.dln	gew.dln
<u>Mengen:</u>				
NUOSPERSE 700	bevochtigingsmiddel	NUODEX	8,0	8,0
AZO 3%	zinkoxide	ASARLO		100,0
Zinkfosfaat	zinkfosfaat	BASF		100,0
EA2038 (1612-77)	corrosiewerend middel		200,0	
NYTAL 300	talk, 5,5u	RT Vanderbilt	20,0	20,0
Rood ijzeroxide R5098	rood ijzeroxide, 5,5u	Phusen	60,0	60,0
BARIMITE	baryt, 4,5u	Thibout-Walker	70,9	97,8
325 Water Ground Mica	mica, 25,0u	English Mica	40,0	40,0
DISPERGEREN, 15 MINUTEN OP 43°C TOT 51°C HOUDEN EN DAN TOEVOEGEN:				
AROPLAZ 1271	alkydhars	Spencer Kellogg	30,0	30,0
6% Zr NUXTRA	droogmiddel	NUODEX	2,0	2,0
6% Co NUXTRA	droogmiddel	NUODEX	0,5	0,5
Als boven	oplossing chloorrubber		302,0	302,0
Propyleenoxide	propyleenoxide	Union Carbide	1,0	1,0
			1162,7	1189,6

Tabel ERode grondverf van gechlloreerde rubber

5 Verfeigenschap	<u>Samenstelling</u>	
	<u>(1)</u>	<u>(2)</u>
Beginviscositeit	78	78
Maalfijnheid	4A	4A
Warmtestabiliteit	85	82
10 Resultaten blootstelling zoutnevel (1000 uur)		
Roesten	10	8
Blaarvorming	8F	6M

Conclusies

1. Deklaagsamenstelling voor de bescherming van een oppervlak tegen corrosie omvattende:
 - a) een deklaagmateriaal; en
 - 5 b) een niet-pigmentair corrosiewerend middel omvattende een gecalcineerd mengsel dat hoofdzakelijk bestaat uit ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.% magnesiumoxide en ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.% zinkoxide.
2. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
 10 het deklaagmateriaal een olieharssysteem of een chloorrubbersysteem is.
3. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het deklaagmateriaal een olie/alkydverf is.
4. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
 15 het deklaagmateriaal aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer 30 tot ongeveer 99 gew.% van de deklaagsamenstelling.
5. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het deklaagmateriaal aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer 50 tot ongeveer 90 gew.% van de samenstelling.
- 20 6. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het niet-pigmentaire corrosiewerende middel aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer 1 tot ongeveer 70 gew.% van de samenstelling.
7. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het niet-pigmentaire corrosiewerende middel aanwezig is in een hoeveel-
 25 heid van ongeveer 10 tot ongeveer 50 gew.% van de deklaagsamenstelling.
8. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat tot ongeveer 10 gew.% van tenminste een van de oxiden magnesiumoxide en zinkoxide vervangen is door tenminste een van de oxiden molybdeentri-
 30 oxide, bariumoxide en strontiumoxide.
9. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het gecalcineerde mengsel hoofdzakelijk bestaat uit ongeveer 20 tot ongeveer 80 gew.% magnesiumoxide en ongeveer 20 tot ongeveer 80 gew.% zinkoxide.
- 35 10. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het gecalcineerde mengsel bestaat uit ongeveer 50 tot ongeveer 70 gew.% magnesiumoxide en ongeveer 30 tot ongeveer 50 gew.% zinkoxide.
11. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat ongeveer 10 tot ongeveer 25 gew.% van het niet-pigmentaire corrosiewe-
 40 rende middel vervangen is door tenminste een verbinding die wordt ge-

vormd door een twee-, drie- of vierwaardig metaalkation en een van de anionen fosfaat, fosfiet, boraat, borofosfaat, borofosfiet of mengsels daarvan.

12. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 11, met het kenmerk,
5 dat de verbinding calciumfosfaat, calciumboraat, calciumfosfiet, calciumoxide, zinkfosfiet, zinkfosfaat, zinkboraat of magnesiumfosfiet of een mengsel daarvan is.

13. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de verbinding kristallijn calciumfosfiet is.

10 14. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze verder van ongeveer 1 tot ongeveer 69 gew.% van een vulstof bevat en de totale hoeveelheid corrosiewerend middel en vulstof minder dan ongeveer 70 gew.% van de deklaagsamenstelling bedraagt.

15 15. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de vulstof talk, siliciumoxide, bariumsulfaat, calciumsulfaat, calciumcarbonaat, calciumsilicaat, titaandioxide, een ijzeroxide, mica, aluminiumsilicaat, klei of een mengsel daarvan is.

16. Deklaagsamenstelling die dient ter verhoging van de corrosie-weerstand van een oppervlak, welke samenstelling omvat:

20 a) een deklaagmateriaal; en
b) een corrosiewerend middel omvattende een gecalcineerd mengsel dat hoofdzakelijk bestaat uit

i) ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.% magnesiumoxide en ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.% zinkoxide welke percentages
25 betrekking hebben op de totale hoeveelheid i), en

ii) calciumoxide,

waarbij de hoeveelheid i) ongeveer 25 tot ongeveer 99 gew.% en de hoeveelheid van ii) ongeveer 1 tot ongeveer 75 gew.% van het totaal van de hoeveelheden i) en ii) is.

30 17. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat het deklaagmateriaal aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer 30 tot ongeveer 99 gew.% van de deklaagsamenstelling.

18. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat het deklaagmateriaal aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer 50
35 tot ongeveer 90 gew.% van de samenstelling.

19. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat het deklaagmateriaal een olieharssysteem of een chloorrubbersysteem is.

20. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 19, met het kenmerk,
40 dat het deklaagmateriaal een olieharssysteem is en het gecalcineerde

mengsel hoofdzakelijk bestaat uit ongeveer 90 tot ongeveer 98 gew.% i) en ongeveer 2 tot ongeveer 10 gew.% ii).

21. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat het deklaagmateriaal een olie/alkydverf is.

5 22. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat het deklaagmateriaal een chloorrubbersysteem is en het gecalcineerde mengsel hoofdzakelijk bestaat uit ongeveer 25 tot ongeveer 94 gew.% i) en ongeveer 6 tot ongeveer 75 gew.% ii).

23. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 16, met het kenmerk,
10 dat het niet-pigmentaire corrosiewerende middel aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer 1 tot ongeveer 70 gew.% van de deklaagsamenstelling.

24. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat het niet-pigmentaire corrosiewerende middel aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer 10 tot ongeveer 50 gew.% van de deklaagsamenstelling.
15

25. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat tot ongeveer 10 gew.% van tenminste een van de oxiden magnesiumoxide en zinkoxide vervangen is door tenminste een van de oxiden molybdeentrioxide, bariumoxide en strontiumoxide.
20

26. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat het gecalcineerde mengsel hoofdzakelijk bestaat uit ongeveer 20 tot ongeveer 80 gew.% magnesiumoxide en ongeveer 20 tot ongeveer 80 gew.% zinkoxide.

25 27. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat het gecalcineerde mengsel bestaat uit ongeveer 50 tot ongeveer 70 gew.% magnesiumoxide en ongeveer 30 tot ongeveer 50 gew.% zinkoxide.

28. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat ongeveer 10 tot ongeveer 25 gew.% van het niet-pigmentaire corrosiewerende middel vervangen is door tenminste een verbinding die wordt gevormd door een twee-, drie- of vierwaardig metaalkation en een van de anionen fosfaat, fosfiet, boraat, borofosfaat, borofosfiet of een mengsel daarvan.
30

29. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 28, met het kenmerk,
35 dat de verbinding calciumfosfaat, calciumboraat, calciumfosfiet, calciumoxide, zinkfosfiet, zinkfosfaat, zinkboraat, magnesiumfosfiet of een mengsel daarvan is.

30. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 29, met het kenmerk, dat de verbinding kristallijn calciumfosfiet is.

40 31. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 16, met het kenmerk,

dat de deklaagsamenstelling verder ongeveer 1 tot ongeveer 69 gew.% van een vulstof omvat en de totale hoeveelheid corrosiewerend middel en vulstof minder dan ongeveer 70 gew.% van de deklaagsamenstelling is.

32. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 31, met het kenmerk,
5 dat de vulstof talk, siliciumoxide, bariumsulfaat, calciumsulfaat, calciumcarbonaat, calciumsilicaat, titaandioxide, een ijzeroxide, mica, aluminiumsilicaat, klei of een mengsel daarvan is.

33. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 32, met het kenmerk,
dat de vulstof calciumcarbonaat is.

10 34. Deklaagsamenstelling volgens conclusie 16, met het kenmerk,
dat van ongeveer 1 tot ongeveer 10 gew.% van het corrosiewerende middel is vervangen door niet gecalcineerd strontiumoxide, bariumoxide, calciumoxide of een mengsel daarvan.

35. Werkwijze voor de bescherming van een oppervlak tegen corrosie
15 omvattende:

a) het bekleden van het oppervlak met een deklaagsamenstelling welke omvat

i) een deklaagmateriaal; en

20 ii) een niet-pigmentair corrosiewerend middel dat wordt gevormd door een gecalcineerd mengsel dat hoofdzakelijk bestaat uit van ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.% magnesiumoxide en van ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.% zinkoxide; en

b) het laten drogen van de deklaagsamenstelling.

25 36. Werkwijze volgens conclusie 35, met het kenmerk, dat de gedroogde deklaagsamenstelling een dikte van ongeveer 0,01-0,5 mm heeft.

37. Werkwijze volgens conclusie 36, met het kenmerk, dat de gedroogde deklaagsamenstelling een dikte van ongeveer 0,025-0,25 mm heeft.

30 38. Werkwijze volgens conclusie 35, met het kenmerk, dat de deklaagsamenstelling bij drogen een gewichtsverlies van ongeveer 10-25% heeft.

39. Werkwijze voor het beschermen van een oppervlak tegen corrosie omvattende:

35 a) het bekleden van het oppervlak met een deklaagsamenstelling welke omvat

i) een deklaagmateriaal; en

ii) een corrosiewerend middel dat wordt gevormd door een gecalcineerd mengsel dat hoofdzakelijk bestaat uit

40 1) ongeveer 5 tot ongeveer 95 gew.% magnesiumoxide en on-

geveer 5 tot ongeveer 95 gew.% zinkoxide welke percentages betrekking hebben op de totale hoeveelheid 1), en 2) calciumoxide,

5 waarbij de hoeveelheid van 1) ongeveer 25 tot ongeveer 99 gew.% en de hoeveelheid van 2) ongeveer 1 tot ongeveer 75 gew.% van de totale hoeveelheid van 1) en 2) bedraagt; en

b) het laten drogen van de deklaagsamenstelling.

40. Werkwijze volgens conclusie 39, met het kenmerk, dat de gedroogde deklaagsamenstelling een dikte van ongeveer 0,01-0,5 mm heeft.

10 41. Werkwijze volgens conclusie 40, met het kenmerk, dat de gedroogde deklaagsamenstelling een dikte van ongeveer 0,025-0,25 mm heeft.

15 42. Werkwijze volgens conclusie 39, met het kenmerk, dat de deklaagsamenstelling bij drogen een gewichtsverlies van ongeveer 10-25% heeft.

+++++++