(19) DANMARK

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **164881 B**

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2440/85

(22) Indleveringsdag: 31 maj 1985

(41) Alm. tilgængelig: 03 dec 1985

(44) Fremlagt: 31 aug 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 02 jun 1984 GB 8414125

(51) Int.Cl.5 C 23 F 11/18
C 09 D 5/08

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

(72) Opfinder: Roger James *Howes; GB, David George *Othen; GB

(74) Fuldmægtig: Lehmann & Ree A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af korrosionshæmmende partikler samt korrosionshæmmende belægningsmateriale indeholdende partiklerne

(56) Fremdragne publikationer

---

(57) Sammendrag: 2440-85

Korrosionshæmmende partikler fremstilles ved at korrosionshæmmende kationer ved ionbytning bindes til siliciumoxid- eller aluminiumoxidpartikler, der fortrinsvis har et BET-overfladeareal på mindst 500 m^2/g, til dannelse af kationbyttede partikler, fra hvilke cationerne kan frigøres ved yderligere ionbytning, og at BET-overfladearealet af de kationbyttede partikler reduceres, fortrinsvis til mindre end 150 m^2/g, ved at udsætte de kationbyttede partikler for en varmebehandling, ved hvilken partiklerne opvarmes til en temperatur på fra 50 til 120°C samtidig med, at partiklernes vandindhold holdes på mere end 15 vægtprocent, og efterfølges af en opvarmning under fjernelse af vand til tørring af partiklerne.

Ved en udførelsesform for opfindelsen, opvarmes en opslæmning af de kationbyttede partikler og tørres derefter, f.eks. ved spraytørring.

DK 164881 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af korrosionshæmmende partikler, ved hvilken fremgangsmåde korrosionshæmmende kationer ved ionbytning bindes til partikler af siliciumdioxid eller aluminiumoxid til dannelse af kationbyttede partikler, samt et korrosionshæmmende belægningsmateriale baseret på en filmdannende polymer eller harpiks.

Korrosionsinhibitorer, der omfatter partikler, af et uorganisk oxid, som har korrosionshæmmende kationer, der ved ionbytning er bundet til overfladen af oxidpartiklerne, er kendte. I beskrivelsen til EP patentansøgning nr. 46.057, beskrives korrosionshæmmende partikler, der omfatter et uorganisk oxid, som enten er siliciumdioxid eller aluminiumoxid, og som har korrosionshæmmende kationer, der kemisk er bundet til partiklerne. De specifikt beskrevne kationer er kationer af calcium, zink, cobalt, bly, strontium, lithium, barium og magnesium. I EP patentansøgning nr. 89.810 beskrives korrosionsinhibitorer, der omfatter et uorganisk oxid, som har kationer af ytrium eller kationer af et eller flere af metallerne fra lanthangruppen bundet kemisk til oxidpartiklerne.

I beskrivelserne til ovennævnte patentansøgninger beskrives også fremgangsmåder til fremstilling af de korrosionsinhibitorer, der omfatter uorganiske oxidpartikler, som har korrosionshæmmende kationer bundet til oxidets overflade. Basalt omfatter disse fremgangsmåder en kontaktning af det uorganiske oxid med en opløsning, der indeholder de påkrævede korrosionshæmmende ioner, og en styring af pH med henblik på at udvirke ionbytning af de hydroxylgrupper, der forekommer på oxidets overflade, med de korrosionshæmmende kationer. De ionbyttede partikler kan derpå vaskes, om nødvendigt formales til partikler med lille størrelse og tørres. I EP offentliggørelsesskrift nr. 122.781 beskrives endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af korrosionsinhibitorer, hvilken fremgangsmåde omfatter, at en vandig suspension af siliciumdioxid- eller aluminiumoxidpartikler med en middelpartikeldiameter på mindre end 25 mm under omrøring omsættes med en kilde til korrosionshæmmende kationer ved en temperatur på eller under 15°C.

Fortrinsvis har det til fremstilling af korrosionsinhibitorerne benyttede uorganiske oxid et BET-overfladeareal på mere end 100

m^2/g, mere fortrinsvis på mere end 250 m^2/g og mest fortrinsvis på mere end 500 m^2/g.

BET-overfladearealet er overfladearealet, som bestemt ved den af Brunauer, Emmett og Teller i J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938) beskrevne fremgangsmåde.

Det foretrukne forholdsvis store overfladeareal af det uorganiske oxid fremmer ionbytningsreaktionen. Det har imidlertid nu vist sig, at den korrosionshæmmende virkning for visse af de i ovennævnte ansøgningers beskrivelser beskrevne korrosionshæmmende partikler påvirkes af partiklernes overfladeareal.

Overfladearealets indvirkning på den korrosionshæmmende virkning af partiklerne kan bedømmes ved omrøring af en prøve af de korrosionshæmmende partikler i en vanddig natriumchloridopløsning, og bestemme omfanget af korrosionshæmmende kationer, der frigøres i løbet af et vist tidsrum. Et stort omfang frigjorte kationer indicerer, at partiklerne ville tilvejebringe en forholdsvis høj grad af beskyttelse over en forholdsvis kort tidsperiode, medens et lille frigørelsesomfang indicerer, at partiklerne ville tilvejebringe en noget mindre beskyttelsesgrad over en forholdsvis lang tidsperiode. Det ville derfor være nyttigt at kunne regulere de korrosionshæmmende partiklers overfladeareal med henblik på at optimalisere de korrosionshæmmende egenskaber.

Ionbytningsreaktionen resulterer almindeligvis i nogen reduktion af overfladearealet af de uorganiske oxidpartikler, men der er nu blevet opfundet en fremgangsmåde, som muliggør, at overfladearealet reduceres med et yderligere, styret omfang. Fremgangsmåden muliggør derfor, at de korrosionshæmmende partiklers overfladeareal kan reguleres på styrbar måde.

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes der en fremgangsmåde til fremstilling af korrosionshæmmende partikler, ved hvilken fremgangsmåde korrosionshæmmende kationer ved ionbytning bindes til partikler af siliciumdioxid eller aluminiumoxid til dannelse af kationbyttede partikler, hvorfra kationerne kan frigøres ved yderligere ionbytning, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig

ved, at BET-overfladearealet af de kationbyttede partikler reduceres ved at underkaste de kationbyttede partikler for en varmebehandling, ved hvilken partiklerne opvarmes til en temperatur på fra 50 til 120°C, samtidig med at vandindholdet i partiklerne holdes på mere end 15 vægtprocent, og at vand derefter fjernes ved opvarmning til tørring af partiklerne.

Fortrinsvis har de til fremstilling af de kationbyttede partikler benyttede siliciumdioxid eller aluminiumoxidpartikler et BET-overfladeareal på mindst 500 m^2/g, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen reducerer fortrinsvis BET-overfladearealet af de kationbyttede partikler til mindre end 150 m^2/g.

Varmebehandlingen omfatter fortrinsvis en opvarmning af de kationbyttede partikler til en temperatur på fra 70 til 100°C, mere fortrinsvis fra 80 til 95°C.

De kationbyttede partikler kan fremstilles ved en hvilken som helst egnet fremgangsmåde, såsom de i beskrivelsen til ovennævnte patentansøgninger beskrevne fremgangsmåder. De kationbyttede partikler kan f.eks. fremstilles ved, at siliciumdioxid- eller aluminiumoxidpartikler med overfladehydroxylgrupper kontaktes med en opløsning, der indeholder korrosionshæmmende kationer, og at blandingens pH styres således, at ionbytning mellem de korrosionshæmmende kationer og hydroxylgrupperne udvirkes. Alternativt kan siliciumdioxid- eller aluminiumoxidpartiklerne med overfladehydroxylgrupper kontaktes med en vandig opløsning af et alkalimetalsalt ved et pH, der ligger tilstrækkeligt over 7 til at hydroxylgruppernes protoner erstattes med alkalimetalkationer, og at det alkalimetaludbyttede siliciumdioxid eller aluminiumoxid derefter kontaktes med en opløsning, der indeholder de påkrævede korrosionshæmmende kationer, således at alkalimetalkationerne erstattes med de påkrævede korrosionshæmmende kationer.

De i beskrivelserne til ovennævnte patentansøgninger beskrevne fremgangsmåder frembringer de kationbyttede partikler i form af opslæmninger, fra hvilke vandet må fjernes.

Opvarmningen af de kationbyttede partikler må ved fremgangsmåden

ifølge den foreliggende opfindelse udføres i nærværelse af mere end 15 vægtprocent vand. En opslæmning af de kationbyttede partikler indeholder en forholdsvis stor mængde vand. Partiklerne opvarmes derfor hensigtsmæssigt, medens de foreligger i form af en opslæmning. Partiklerne kan imidlertid også underkastes varmebehandlingen ifølge den foreliggende opfindelse, efter at de er blevet adskilt fra hovedmængden af vand i opslæmningen.

Ifølge en udførselsform for opfindelsen, udføres varmebehandlingen, som den er defineret ovenfor, på en opslæmning, der indeholder de kationbyttede partikler, opslæmningen filtreres, og filterkagen tørres i en ovn. Filterkagen kan vaskes én eller flere gange inden tørringen. Ifølge en yderligere udførelsesform for opfindelsen, udføres varmebehandlingen, som den er defineret ovenfor, på en filterkage. En filterkage indeholder typisk 40 til 60 vægtprocent vand, som det bestemmes ved måling af vægttabet for en prøve af filterkagen, der tørres ved $100^{o}C$ ved tryk på 0,5 atmosfære (50,7 kNm^{2}) i 16 timer. Vandindholdet i filterkagen inden opvarmning kan være tilstrækkelig til opnåelse af den ønskede reduktion af overfladearealet ved opvarmningen ifølge fremgangsmåden. Mere vand kan tilføres inden eller under opvarmningen.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan omfatte varmebehandling af en filterkage ved opvarmning i en ovn uden fjernelse af vand eller under fjernelse af vand i styret omfang, således at vandindholdet i de kationbyttede partikler holdes på mere end 15 vægtprocent, efterfulgt af tørring af partiklerne ved opvarmning i en ovn under fjernelse af vandet.

Det endelige overfladeareal af de kationbyttede partikler, der fremstilles ved denne to-trins fremgangsmåde kan reguleres ved at regulere varigheden af varmebehandlingstrinet.

Kationbyttede partikler, som allerede er blevet tørret, kan underkastes fremgangsmåden ifølge opfindelsen med henblik på at reducere deres overfladeareal, forudsat at partiklerne først genbefugtes. Det er spild af energi først at tørre og derpå genindføre vand, og partiklerne reduceres derfor fortrinsvist til det ønskede overfladeareal ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen inden partiklerne

tørres.

Vandindholdet i de kationbyttede partikler inden opvarmningen ifølge den foreliggende opfindelse bør være på mere end 15 vægtprocent, som det bestemmes ved måling af vægttabet af en prøve, der opvarmes ved $100^{o}C$ i 16 timer ved et tryk på 0,5 atmosfære (50,7 kNm^{-2}). Fortrinsvis er partiklerne associeret med en forholdsvis stor mængde vand, f.eks. på mere end 30 vægtprocent.

Den tid, i hvilken de kationbyttede partikler underkastes varmebehandling ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, afhænger blandt andet af den temperatur, ved hvilken varmebehandlingstrinet udføres, mængden af forekommende vand, partikelformen, f.eks. en filterkages størrelse, det efterfølgende tørringstrin og det omfang, hvormed BET-overfladearealet skal reduceres. Den tid, der kræves i forbindelse med et specifikt sæt af omstændigheder, kan let bestemmes gennem forsøg.

Det har vist sig, at der kun indtræder lille eller ingen reduktion af BET-overfladearealet af kationbyttede partikler, når de tørres meget hurtigt, f.eks. i en spray-tørrer. Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er særligt egnet til brug i kombination med en hurtig tørringsproces. Fortrinsvis udføres varmebehandlingen på en opslæmning, inden denne tørres i f.eks. en spray-tørrer.

Den tid, i hvilken en opslæmning af kationbyttede partikler udsættes for varmebehandling ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse inden hurtig tørring i f.eks. en spray-tørrer, afhænger blandt andet af den temperatur, ved hvilken opvarmningstrinet udføres og af det omfang, hvormed BET-overfladearealet skal reduceres. Eftersom varmebehandlingen udføres på en opslæmning, har vandindholdet ingen indvirkning på varigheden af den nødvendige varmebehandling.

BET-overfladearealet af de siliciumdioxid- eller aluminiumoxidpartikler, der benyttes til fremstilling af de kationbyttede partikler, er fortrinsvis mindst 500 m^2/g.

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse har vist sig at

være særligt anvendelig til regulering af BET-overfladearealet af kationbyttede siliciumdioxidpartikler.

Kommercielt opnåelig siliciumdioxid, der er egnet til brug ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, omfatter følgende:

Siliciumdioxid	Middel-partikel-størrelse (mm)	Middel-pore-diameter (A)	BET-overflade-areal (m^2/g)
British Ceca Co. Ltd			
"Cecagel"	2000-1000	21	692
Joseph Cosfield			
Gasil® WP1	12	33	1080
Gasil® 200	4,5	21	750
Gasil® GM2	10	21	750
Sorbsil® A	250-125	21	720
Grace Chemicals			
Syloid® AL-1	8	-	780
BDH			
Silicagel	250-125	-	500

De korrosionshæmmende kationer kan f.eks. være kationer af calcium, zink, cobalt, bly, strontium, lithium, barium, mangan eller yttrium eller én eller flere af kationerne fra lanthanserien, der omfatter metallerne med atomnumrene fra 57 til 71, inklusive.

Fremgangsmåden har vist sig at være særligt anvendelig til fremstilling af korrosionshæmmende partikler, der omfatter siliciumdioxidpartikler, som ved ionbytning har fået calciumkationer bundet til siliciumdioxidens overflade. Når disse calciumbyttede siliciumdioxidpartikler anvendes i visse beskyttende belæninger, f.eks. alkydmalinger, har det overraskende vist sig, at selv om omfanget af

frigjorte calciumioner aftager med aftagende BET-overfladeareal, øges de korrosionshæmmende egenskaber med aftagende BET-overfladeareal. Fortrinsvis er BET-overfladearealet af calciumbyttede siliciumdioxidpartikler til brug i beskyttende belægninger mindre end 100 m^2/g, og fortrinsvis mindre end 50 m^2/g. Den foreliggende opfindelse tilvejebringer en fremgangsmåde til regulering af overfladearealet af partiklerne til optimering af partiklernes korrosionshæmmende egenskaber til et hvilket som helst specifikt formål.

De ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse fremstillede korrosionshæmmende partikler kan typisk indeholde op til 2,5 mmol/g af den korrosionshæmmende kation i afhængighed af blandt andet den specifikke kation og det specifikt benyttede siliciumdioxid eller aluminiumoxid. Den nedre grænse for omfanget af korrosionshæmmende kation, kan være 0,01 mmol/g, men er fortrinsvis 0,05 mmol/g.

De ved den ovenfor beskrevne fremgangsmåde fremstillede korrosionshæmmende partikler kan inkorporeres i belægningsmaterialer, og den foreliggende opfindelse angår som nævnt også belægningsmaterialer, baseret på en filmdannende polymer eller harpiks, og de er ejendommelige ved, at de indeholder de ved den omhandlede fremgangsmåde fremstillede korrosionshæmmende partikler. Belægningsmaterialerne kan være af en hvilken som helst kendt type af belægningsmateriale, der er baseret på filmdannende polymerer eller harpikser, f.eks. malinger, ferniser og lakker. Det kan især være forbehandlingsmalinger (primer-malinger), baseret på epoxyharpikser, vinylharpikser, alkydharpikser, chlorerede gummier eller cycliserede gummier.

De korrosionshæmmende partikler kan virke som et fyldstof i belægningsmaterialet, og kan være medtaget i mængder på op til 40 vægtprocent baseret på den komposition, der skal påføres, og i op til 80 vægtprocent baseret på vægten af den tørre film. Belægningsmaterialet kan bibringes korrosionshæmmende egenskaber med forholdsvis små mængder korrosionshæmmende partikler, f.eks. 10 vægtprocent, i afhængighed af de korrosionshæmmende partiklers indhold af korrosionshæmmende kation.

En metalprimer til generelle formål kan typisk indeholde ca. 12%

vægt/vægt korrosionshæmmende kationbyttede siliciumdioxidpartikler, dvs. ca. 40% af det totale rumfang pigment. En sådan primer vil have en korrosionshæmmende kationkoncentration i den tørre film på ca. $1,2 \times 10^{-3}$ til 3×10^{-1} mmol/g.

Anvendt i belægningsmaterialerne bør partiklerne være passende små, således at de forbliver suspenderet i sammensætningen inden påføring, og således at de ikke væsentligt påvirker påføringsegnetheden eller den tørre belægnings glathed. Egnede partikler er mindre end 40 mikrometer i diameter, mere fortrinsvis mindre end 25 mikrometer. Partikler med en lille partikelstørrelse kan således ionbyttes. Alternativt kan større partikler ionbyttes og derefter formales til en mindre størrelse uden skadelig virkning. Brugen af større partikler reducerer ikke den totale ionoptagelse væsentligt. Den efterfølgende størrelsesreduktion udføres hensigtsmæssigt ved våd formaling inden tørring af partiklerne, men formaling af tørrede partikler er også hensigtsmæssigt. Størrelsesreduktionstrinet kan ligge før eller efter varmebehandlingen.

De korrosionshæmmende partikler virker ved frigørelse af korrosionshæmmende kationer ved ionbytning med en ion, der forekommer i de omgivelser, hvori artiklerne benyttes. I modsætning til belægningsmateriale indeholdende i vand tungtopløselige salte, som virker ved solubilisering af de korrosionshæmmende salte, frigøres kationerne fra de korrosionsinhibitorer, der fremstilles ifølge den foreliggende opfindelse, overvejende fra det uorganiske oxid i de områder, hvor de ønskede barriereegenskaber af belægningen er svagest.

Opfindelsen illustreres yderligere af de efterfølgende eksempler.

Eksempel 1

100 g Silicagel med et BET-overfladeareal på 1080 m^2/g (Gasil® WP1 fra Joseph Grosfield) blev sat til 200 cm^3 destilleret vand. Calciumhydroxidpulver blev over en periode på 10 minutter sat til siliciumdioxid/vand-opslæmningen under omrøring indtil pH forblev konstant på 9,5. pH Fik ikke lov til at stige til over 10,5 under tilsætningen af calciumhydroxidet. Efter yderligere 30 minutters omrøring, blev blandingen filtreret og vasket med destilleret vand indtil den elektriske ledningsevne af en opslæmning af de ionbyttede

partikler var mindre end 100 m ohm/cm. De kationbyttede partikler indeholdt 5 vægtprocent calcium.

Halvdelen af filterkagen blev tørret i en ovn ved 90°C i 16 timer ved et tryk på 0,5 atmosfære (50,7 kNm^{-2}). Det partielle vakuum sikrede fjernelse af vandet fra ovnen. BET-overfladearealet af de tørrede partikler var 260 m^2/g.

Den anden halvdel af filterkagen blev opvarmet i en ovn ved 90°C og atmosfæretryk i 16 timer uden fjernelse af vand fra ovnen, og blev dernæst opvarmet i yderligere 16 timer ved 90°C under et partielt vakuum på 0,5 atmosfære til fjernelse af vandet. BET-overfladearealet af de tørrede partikler var 97 m^2/g.

Resultaterne viser, at BET-overfladearealet af de calciumbyttede siliciumdioxidpartikler, kan reduceres yderligere til mindre end 150 m^2/g ved opvarmning af de våde partikler ved 90°C uden fjernelse af vand og efterfulgt af tørring af partiklerne.

Eksempel 2

Eksempel 1 blev gentaget med undtagelse af, at den benyttede siliciumdioxidgel var Syloid® AL-1 fra Grace Chemicals. Siliciumdioxidet havde indledningsvis et stort BET-overfladeareal på 780 m^2/g.

Det calciumbyttede siliciumdioxid, der blev opvarmet uden fjernelse af vand og derpå tørret, havde et BET-overfladeareal på 31 m^2/g.

Resultaterne viser igen, at opvarmning af filterkagen i nærværelse af vand inden tørring reducerer produktets BET-overfladeareal væsentligt.

Eksempel 3

400 Liter demineraliseret vand blev afkølet til 10°C under omrøring. 95 kg Siliciumdioxid med en middelpartikelstørrelse på 2,75 mm og et BET-overfladeareal på 740 m^2/g blev tilsat vandet under frembringelse af en opslæmning med et pH på 2,5. Til opslæmningen blev der over en periode på 12 minutter sat 7,5 kg calciumhydroxyd, idet pH blev holdt på ca. 9 og ikke fik lov til at stige til over 10. Temperaturen blev holdt på ca. 10°C og fik ikke lov til at stige til

over 15°C.

Det ionbyttede siliciumdioxid blev vasket med demineraliseret vand. En del af opslæmningen blev opvarmet til 90°C og holdt ved denne temperatur i 5 minutter. Denne del af opslæmningen fik lov til at køle af over en periode på 12 timer til 50°C, inden den blev spray-tørret. En anden del blev spray-tørret uden forudgående varmebehandling. BET-Overfladearealet af de korrosionshæmmende partikler, der blev frembragt ved spray-tørring uden varmebehandling ifølge opfindelsen, var 300 m^2/g. De korrosionshæmmende partikler, der blev frembragt ved varmebehandling af opslæmningen inden spray-tørring, fik reduceret BET-overfladearealet til 115 m^2/g.

Eksempel 4

En opslæmning af calciumbyttet siliciumdioxid blev fremstillet i alt væsentligt, som beskrevet i eksempel 1. Det benyttede siliciumdioxid var leveret af Grace Chemicals Limited under handelsnavnet "SP4" og havde et BET-overfladeareal på 660 m^2/g og en middelpartikelstørrelse på 4 mm.

Opslæmningen blev opvarmet til 100°C over en periode på 15 minutter og blev derpå holdt ved denne temperatur. Prøver af opslæmningen blev udtaget, (A), da temperaturen nåede 100°C, (B), efter at opslæmningen var blevet varmebehandlet ved 100°C i én time, og (C) efter at opslæmningen var blevet varmebehandlet ved 100°C i fire timer. Prøverne blev afkølet og derpå spray-tørret. BET-overfladearealerne af de tre prøver var som følger:

A = 87 m^2/g, B = 72 m^2/g, og C = 53 m^2/g

Disse resultater viser, hvorledes varmebehandlingens varighed påvirker produktets overfladeareal.

Eksempel 5

Portioner af calciumbyttet siliciumdioxid blev fremstillet med forskellige BET-overfladearealer. De korrosionshæmmende partikler blev alle fremstillet under anvendelse af 11 g $Ca(OH)_2$ per 100 g forud formalet siliciumdioxid.

Portionerne af de calciumbyttede siliciumdioxidpartikler blev underkastet en specielt designet prøve til bedømmelse af calciumionernes frigørelsesevne. Ved prøven benyttedes en "Orin Research Microprocessor/Ionanalyzer 901" med en calciumion-elektrode og en enkelt forbindelsesreferenceelektrode med en 4M KCl-opløsning mættet med Ag^+. Apparatet blev kalibreret med 25°C, og elektrodeparret blev anbragt i 200 cm^3 af en vandig, 5 vægtprocentig NaCl-opløsning. 1 g af de calciumbyttede siliciumdioxidpartikler, der skulle afprøves, blev tilsat NaCl-opløsningen. Prøveopløsningen blev omrørt kontinuerligt, og koncentrationen af calciumioner i opløsningen blev målt efter 10 minutter $(Ca^{2+})_{10}$. Frigørelsen af de calciumbyttede siliciumdioxidpartiklers calciumioner udtrykkes som mængden af calciumioner i opløningen efter 10 minutter i procent af den totale mængde calcium i partiklerne, dvs.:

$$\frac{(Ca^{2+})_{10}}{(Ca)_{Total}} \times 100$$

De i tabel 1 angivne resultater indicerer, at calciumionernes frigørelse aftager med aftagende BET-overfladeareal.

Tabel 1

Overfladeareal af de calciumbyttede siliciumdioxidpartikler (m^2/g)	Calciumionernes frigørelse $\frac{(Ca^{2+})_{10}}{(Ca)_{Total}} \times 100$
276	51,4
250	52,3
140	32,4
72	25,9
30	16,2

Eksempel 6

25 kg Calciumbyttet siliciumdioxid blev fremstillet i alt væsentligt, som beskrevet i eksempel 3 under anvendelse af et kommercielt opnåeligt siliciumdioxid, der sælges af Joseph Crosfield under

handelsnavnet Gasil® 200. Partiklerne havde et calciumindhold på 5,4 vægtprocent. Efter vask blev en del af opslæmningen, der indeholdt de calciumbyttede siliciumdioxidpartikler, spray-tørret. En anden del af opslæmningen blev spray-tørret, efter at den var blevet opvarmet til 90°C i 30 minutter, og en tredie del af opslæmningen blev spray-tørret, efter at den var blevet opvarmet til 90°C i 24 timer. BET-Overfladearealet og omfanget af frigjort calcium, der blev bestemt som angivet i eksempel 5, er anført i tabel 2. Resultaterne viser igen, at calciumionernes frigørelse aftager med aftagende BET-overfladeareal.

Tabel 2

Varigheden af varmebehandlingen af opslæmningen ved 90°C (timer)	BET-overflade-arealet af det calcium-byttede silica (m^2/g)	Calciumionernes frigørelse $\frac{(Ca^{2+})_{10}}{(Ca)_{Total}} \times 100$
0	287	60
0,5	31	14,8
24	12	4,3

Eksempel 7

To portioner calciumbyttede siliciumdioxidpartikler blev fremstillet i alt væsentligt, som beskrevet i eksempel 1; den ene havde et BET-overfladeareal på 30 m^2/g og den anden et BET-overfladeareal på 250 m^2/g. Calciumionernes frigørelse i de to portioner var, som bestemt i eksempel 5, 16,2 for 30 m^2/g-partiklerne og 52,3 for 250 m^2/g-materialet.

De calciumbyttede siliciumdioxid-korrosionsinhibitorer blev benyttet til fremstilling af to malinger, der hver havde følgende sammensætning:

Komponent	Mængde (vægtprocent)
"Synolac 76 W"	34,30
"Thixomen"	0,30
Jernoxid	8,84
"Microdol Extra"	7,26
Baryt	19,70
Hvidtekalk	2,76
Ca/siliciumdioxid-korrosionsinhibitor	12,10
Mineralsk terpentin	13,60
Soyalecithin	0,52
Blynaphtant (24%)	0,42
Kobaltoctoat (10%)	0,10
Methylethylketoxim	0,10
	100,00

Kompositionen havde en beregnet volumenkoncentration af pigment på 47%, et faststofvolumen på 50% og en densitet på 1,39 ml/g.

"Synolac 76W" er en olierig alkydopløsning i mineralsk terpentin, solgt af Cray Valley Products Ltd. "Thixomen" er et fortykkelsesmiddel, solgt af ICI. "Microdol Extra" er mikroniseret talk, solgt af A/S Norwegian Talc. Soyalecithin er et pigmentdispergeringsmiddel, solgt af BOCM Silcox.

Malingerne blev fremstillet ved formaling af alle komponenterne med undtagelse af jernoxidet i en kuglemølle i 16 timer. Jernoxidet blev derpå iblandet malingskompositionen i en horisontal Eiger-kuglemølle.

Malingerne blev ved spindebelægning påført affedtede, polerede plader af blødt stål (fra Pyrene Chemical Services Ltd.) og hærdet i 7 dage ved omgivelsestemperatur (ca. 20°C). De belagte plader blev derpå ridset igennem til det nøgne metal og underkastet salt-på-sprøjtningsprøven ifølge ASTM B117-73 i 350 timer, og rustdannelsen blev bedømt ifølge ATSM 610-68 før og efter fjernelse af malingsfilmen.

De plader, der var belagt med maling fremstillet med calciumbyttet siliciumdioxid-korrosionsinhibitor med et BET-overfladeareal på 30

m^2/g udviste mindre blæredannelse i belægningen, mindre rust og mindre krybning, dvs. rust under filmen rundt om ridser, i sammenligning med plader, der var belagt med maling, som indeholdt korrosionsinhibitoren med stort overfladeareal. Ved sammenligning af resultater for plader, der var belagt med forskellig tykkelse af de to malinger, blev det konstateret, at filmtykkelsen af en belægning, der indeholdt korrosionsinhibitoren med stort overfladeareal, skulle være 20-25% tykkere end en belægning, der indeholdt korrosionsinhibitoren med et BET-overfladeareal på 30 m^2/g, for at tilvejebringe samme virkningsniveau.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af korrosionshæmmende partikler, ved hvilken fremgangsmåde korrosionshæmmende kationer ved ionbytning bindes til partikler af siliciumdioxid eller aluminiumoxid til dannelse af kationbyttede partikler, hvorfra kationerne kan frigøres ved yderligere ionbytning, kendetegnet ved, at BET-overfladearealet af de kationbyttede partikler reduceres ved at underkaste de kationbyttede partikler for en varmebehandling, der omfatter opvarmning af partiklerne til en temperatur på fra 50 til 120°C samtidig med, at partiklernes vandindhold holdes på mere end 15 vægtprocent, og efterfølges af opvarmning under fjernelse af vand til tørring af partiklerne.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at siliciumdioxid- eller aluminiumoxidpartiklerne inden ionbytning har et BET-overfladeareal på mindst 500 m^2/g, og at BET-overfladearealet af de kationbyttede partikler reduceres til mindre end 150 m^2/g.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, kendetegnet ved, at varmebehandlingen omfatter opvarmning af en opslæmning af de kationbyttede partikler i vand inden tørring af partiklerne.

4. Fremgansmåde ifølge krav 3, kendetegnet ved, at partiklerne tørres ved spray-tørring.

5. Fremgansmåde ifølge krav 1 eller 2, kendetegnet ved, at varmebehandlingen omfatter opvarmning af en filterkage i en ovn uden fjernelse af vanddamp efterfulgt af et tørringstrin, der omfatter opvarmning under fjernelse af vanddamp fra ovnen.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, kendetegnet ved, at filterkagen har et vandindhold på fra 40 til 60 vægtprocent.

7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6, kendetegnet ved, at de kationbyttede partikler er siliciumdioxidpartikler med calciumioner, der ved ionbytning er bundet til siliciumdioxidoverfladen.

8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7, k e n d e t e g n e t ved, at varmebehandlingen udføres ved en temperatur på fra 80 til 95°C.

9. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at BET-overfladearealet af de kationbyttede partikler reduceres til mindre end 100 m^2/g.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at BET-overfladearealet reduceres til mindre end 50 m^2/g.

11. Korrosionshæmmende belægningsmateriale baseret på en filmdannende polymer eller harpiks, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder de ved fremgangsmåden ifølge krav 1-10 fremstillede korrosionshæmmende partikler.