



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 161074

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> C 09 D 5/08, C 23 F 11/18

(83)

(21) Patentsoknad nr. 812687

(22) Inngivelsesdag 07.08.81

(24) Løpedag 07.08.81

(62) Avdelt/utskilt fra soknad nr.

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

(85) Videreføringsdag --

(41) Alment tilgjengelig fra 09.02.82

(44) Utlegningsdag 20.03.89

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

(72) Opptinner RICHARD ARTHUR CAYLESS,  
Clapham, London,  
DAVID ALAN PIPPARD,  
Hampton Hill, Middlesex,  
England.

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

(30) Prioritet begjært 09.08.80, GB, nr. 8026031.

(54) Oppfinnelsens benevnelse KORROSJONSHINDRENDE BELEGNINGSMIDDEL, FREMGANGSMÅTE FOR  
FREMSTILLING AV BELEGNINGSMIDDELET, SAMT KORROSJONS-  
INHIBITORER EGNET FOR INKORPORERING I BESKYTTENDE BELEGG.

(57) Sammendrag

Korrosjonsinhiberende partikler omfatter et uorganisk oksyd som er silisiumdioksyd eller aluminiumoksyd, som har korrosjonsinhiberende kationer, spesielt kalsium- eller sinkkationer, kjemisk bundet til partiklene. De kan fremstilles ved å bringe et silisiumdioksyd eller aluminiumoksyd inneholdende hydroksylgrupper i kontakt med en alkalisk oppløsning inneholdende kationene, ved omgivelsestemperatur.

De korrosjonsinhiberende partiklene kan inkorporeres i beskyttende belegg, f.eks. malinger basert på epoksyharpikser, alkydharpikser, vinylharpikser eller klorerte gummier, i mengder på opptil 80 vekt-% basert på tørrvekten av filmen, hvorved det oppnås belegg med opptil 7,2 vekt-% korrosjonsinhiberende kationer.

Frigjøring av kationene foregår ved ioneveksling med andre kationer, f.eks. alkalimetallkationene i sjøvann, og avhenger ikke som normalt er ved korrosjonsinhiberende belegg, av vannoppløseligheten til korrosjonsinhibitoren.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) off.skrift nr. 3001882 (C23F 11/00),  
Britisk (GB) patent nr. 1503153 (C09D 5/08),  
USA (US) patent nr. 3899624 (428-327).

Foreliggende oppfinnelse vedrører korrosjonshindrende belegningsmiddel, fremgangsmåte for fremstilling av belegningsmiddelet, samt korrosjonsinhibitorer egnet for inkorporering i beskyttende belegg, f.eks. malinger.

5 Det er kjent at visse kationer, f.eks. kalsium- og sinkkationer, har korrosjonsinhiberende egenskaper og at forbindelser inneholdende slike kan inkluderes i beskyttende belegg. Forbindelsene er vanligvis i form av tungt vannoppløselige salter. Selve beleggene har en begrenset permeabilitet overfor vann og det antas at mekanismen for korrosjonsinhibering innebærer en gradvis oppløsning av forbindelsene i vann under frigjøring av kationene som de aktive inhibitorer. For at slike systemer skal være effektive over et lengre tidsrom, er forbindelsens oppløselighet spesielt viktig. Hvis 10 forbindelsen er for oppløselig, kan blæredannelse i belegget oppstå og forbindelsen vil hurtig oppbrukes; dersom den er utilstrekkelig oppløselig vil forbindelsen være ineffektiv.

Foreliggende oppfinnelse angår korrosjonsinhibitorer som for deres effektivitet avhenger av ioneutveksling istedenfor oppløselighet. 20

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt et korrosjonshindrende belegningsmiddel som angitt i krav 1, en fremgangsmåte for fremstilling av belegningsmiddelet som angitt i krav 3, samt en korrosjonsinhibitor som angitt i krav 6.

25 Foreliggende korrosjonsinhibitor omfatter partikler av et uorganisk oksyd som er silisiumdioksyd eller aluminiumoksyd med korrosjonsinhiberende kationer kjemisk bundet til partiklene.

De foretrukne kationer er kalsium ( $\text{Ca}^{2+}$ )- eller sink ( $\text{Zn}^{2+}$ )-kationer, men andre egnede kationer kan være kobolt ( $\text{Co}^{2+}$ ), bly ( $\text{Pb}^{2+}$ ), strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ), litium ( $\text{Li}^+$ ), barium ( $\text{Ba}^{2+}$ ) og magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ). 30

Som kjent kan det fremstilles partikler av silisiumdioksyd, aluminiumoksyd og andre oksyder som har en andel hydroksylgrupper på deres overflate, f.eks. de såkalte 35 kommersielt tilgjengelige aktiverte aluminiumoksyder som bl.a. anvendes som pakking i kromatografiske kolonner og silisiumdioksyder som benyttes for tørking.

Det er funnet at protonene i hydroksylgruppene kan erstattes ved å bringe oksydet (silisiumdioksyd eller aluminiumoksyd) i kontakt med en oppløsning inneholdende de nødvendige kationer. For å utføre utveksling kan oksydet (silisiumdioksyd eller aluminiumoksyd) omrøres i vann ved romtemperatur og pH-verdien overvåkes av et apparat. Deretter blir materialet som skal utveksles (f.eks. kalsiumhydroksyd eller basisk sinkkarbonat) tilsatt langsomt mens pH-verdien ikke får stige over 10,5 for silisiumdioksyd eller 12 for aluminiumoksyd. En oppløsning av et meget oppløselig salt (f.eks. nitrat) av kationen anvendes fortrinnsvis for å tilveiebringe en høy konsentrasjon av kationene som undertrykker den hurtige oppløsning av materialet som skal utveksles (f.eks. kalsiumhydroksyd eller basisk sinkkarbonat) for å regulere hastigheten på stigningen av pH-verdien. pH-verdien må være høy nok for å fjerne protoner, men ikke så høy at det uorganiske oksyd oppløses. Opptaket kan følges ved å observere fallet i pH-verdi over et tidsrom etter tilsetningen av basen. Når pH-verdien ikke lenger faller, så er utveksling fullstendig og silisiumdioksydet eller aluminiumoksydet kan males, om nødvendig, vaskes og tørkes under vakuum. Opptaket av kationer i oksydet kan måles ved XRF-spektroskopi.

Silisiumdioksydet eller aluminiumoksydet har fortrinnsvis et BET-overflateareal på over  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  og mer spesielt over  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Som angitt i det følgende bør partiklene ha en relativt liten størrelse når de inkorporeres i beskyttende belegg, men det er funnet at større partikkelstørrelser kan ionutveksles og deretter males til en mindre størrelse uten skadelig innvirkning. De større partikkelstørrelser reduserer ikke opptaket av ioner og den etterfølgende maling ødelegger ikke den kjemiske bindingen.

Egnede silisiumdioksyd er følgende:

	BSS mesh- størrelse	BET overflate- areal (m <sup>2</sup> /g)	Typisk kation- opptak (milli- mol/g)	
5	Silisiumdioksydgel (eks. BDH)	60-120	500	1,3-2,5
	"Cecagel"	8-16	692	0,7-2,4
	"Gasil 200"	-	719	1,3
10	"Sorbsil A"	60-120	578	0,7

Et egnet aluminiumoksyd er "Alcoa F1".

Avhengig av andelen av hydroksylgrupper på det uor-  
 15 ganiske oksyd, er det funnet at opptil 2,5 millimol/g kation  
 kan kombineres med oksydet. Siden, som indikert ovenfor,  
 teknikken med ioneutveksling er relativt enkelt, kan valget  
 av foretrukne uorganiske oksyder og behandlingene for opp-  
 nåelse av maksimalt opptak av korrosjonsinhiberende kationer,  
 20 bestemmes ved hjelp av enkle sammenligningsforsøk. Den fore-  
 trukne nedre grense er 0,2 millimol/g.

De korrosjonsinhiberende partikler kan inkluderes i  
 beskyttende belegg og foreliggende oppfinnelse omfatter be-  
 skyttende belegg inneholdende korrosjonsinhiberende partikler  
 25 som beskrevet ovenfor. De beskyttende belegg kan være hvilke  
 som helst av de kjente typer av beskyttende belegg basert på  
 filmdannende polymerer av harpikser, f.eks. malinger, fernisser  
 og lakk. Det kan spesielt være grunnmalinger basert på  
 epoksyharpikser, vinylharpikser, alkydharpikser, klorerte  
 30 gummier eller cyklokautsjuk.

De korrosjonsinhiberende partiklene kan virke som et  
 fyllstoff for belegget og kan inkluderes i relativt store  
 mengder på opptil 40 vekt-%, basert på den sammensetning som  
 skal påføres og opptil 80 vekt-% basert på den tørre film-  
 35 vekt.

Med hensyn til mengden av kationer som kan kombineres  
 med oksydet som omtalt ovenfor, vil det fremgå at belegget  
 kan inneholde opptil 2 millimol/g korrosjonsinhiberende

kationer basert på vekten av den tørre film.

Mengden av korrosjonsinhiberende kationer er fortrinnsvis den øvre enden av området, idet foretrukne mengder av partikler er 30-80 vekt-% basert på vekten av tørr film.

5 Ved bruk i beskyttende belegg bør partiklene være hensiktsmessig små slik at de forblir i suspensjon i sammen-  
setningen før påføringen og slik at de ikke vesentlig på-  
virker den lette påføring eller det tørre beleggs glatthet.  
Egnede partikkelstørrelser kan være opptil 40  $\mu\text{m}$  i diameter.

10 De korrosjonsinhiberende partikler virker slik at de frigjør kationene i oppløsning ved ioneveksling med et ion  
som eksisterer i miljøet hvori partiklene anvendes. Opp-  
finnelsen er således spesielt egnet for beskyttelse av kon-  
struksjoner i eller over sjøen, idet sjøvannet tilveiebringer  
15 alkalimetallkationer for utveksling med de korrosjonsinhi-  
berende kationer. Konstruksjonen vil normalt være metall-  
konstruksjoner og de korrosjonsinhiberende partikler vil  
normalt være i et beskyttende belegg. Til forskjell fra nå-  
værende malinger som virker ved oppløseliggjøring av korro-  
20 sjonsinhiberende salter, er det permeabiliteten til de ut-  
vekslende ioner snarere enn permeabiliteten til vann som  
regulerer frigjøringshastigheten for de korrosjonsinhiberende  
ioner. De korrosjonsinhiberende ioner vil således frigjøres  
selektivt fra det uorganiske oksyd i de områder hvor de  
25 ønskede barriereegenskaper hos belegget er svakest.

Spesielle konstruksjoner som kan beskyttes er skrog  
og overbygninger på skip, samt rigger og plattformer benyttet  
for olje- eller gassundersøkelse eller -produksjon.

30 Oppfinnelsen kan imidlertid anvendes for beskyttelse  
av konstruksjoner på land hvor potensielle korroderende ioner  
kan være tilstede i atmosfæren, f.eks. konstruksjoner som er  
utsatt for atmosfærer med relativt høye konsentrasjoner av  
alkaliske komponenter, f.eks.  $\text{NH}_3$ .

Oppfinnelsen illustreres ved følgende eksempler.

35 Eksempler 1-4

Det ble fremstilt en rekke pigmenter inneholdende  
silisiumdioksyd utvekslet med forskjellige mengder kalsium-  
hydroksyd.

- 1 100 g silisiumdioksyd 0 g  $\text{Ca(OH)}_2$
- 2 100 g silisiumdioksyd 5 g  $\text{Ca(OH)}_2$
- 3 100 g silisiumdioksyd 10 g  $\text{Ca(OH)}_2$
- 4 100 g silisiumdioksyd 15 g  $\text{Ca(OH)}_2$

5 Utvekslingen ble utført ved omrøring av granulater av silisiumdioksydgel i vann ved romtemperatur. Den nødvendige vekt av kalsiumhydroksyd ble langsomt tilsatt og pH-verdien ble overvåket slik at tilsetningshastigheten var slik at pH-verdien ikke steg over 9. Silisiumdioksydet var B.D.H. silisiumdioksydgel. Produktet ble vasket, malt til en partikkelstørrelse på under 20  $\mu\text{m}$  i vann, tørket og inkorporert i en 50:50 blanding, beregnet etter volum, med titandioksydpigment i en rekke alkydmalinger basert på "Synolac 76W"-harpiks ved en 38% pigmentvolumkonsentrasjon. Disse malinger ble påført på stålplater som på forhånd var rensset i et ultralydbad og eksponert for britisk standard (BS 3900: F2) fuktighetsforsøk (10 dager 100% fuktighet svingende mellom 42 og 48°C). Resultatene ble angitt på en korrosjonsmålestokk omfattende verdier fra 0 til 5, hvor 5 er et dårlig resultat og 0 betyr ingen synlig korrosjon. Malingen basert på:

- 1 ovenfor fikk verdien 5
- 2 ovenfor fikk verdien 1
- 3 ovenfor fikk verdien 0
- 4 ovenfor fikk verdien 0,

25 og viser således den anti-korroderende virkning for den kalsium-utvekslede silisiumdioksyd.

#### Eksempel 5 - Kalsiumutvekslet silisiumdioksyd

En omtrentlig en molar oppløsning av kalsiumnitrat ble fremstilt ved å oppløse 118 g  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i 500 ml destillert vann. 80 g silisiumdioksyd ("Cecagel") ble tilsatt til denne oppløsning under kraftig omrøring. Kalsiumhydroksyd ble deretter langsomt tilsatt slik at pH-verdien ikke steg over 9,5. Når først pH-verdien var stabil ved 9,0  $\pm$  0,05 i mer enn 5 minutter, ble det ikke tilsatt ytterligere kalsiumhydroksyd. Totalvekten av tilsatt kalsiumhydroksyd var 16 g.

Den kalsiumutvekslede silisiumdioksyd ble deretter filtrert, vasket, malt i vann til en partikkelstørrelse på

under 35  $\mu\text{m}$  og tørket, Røntgenstråle-fluorescensanalyse av produktet indikerte et kalsiuminnhold på 8,7 vekt-%.

Eksempel 6 - Strontiumutvekslet silisiumdioksyd

En omtrentlig en molar oppløsning av strontiumnitrat  
5 ble fremstilt av oppløsning av 53 g  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  i 250 ml  
destillert vann. Til dette ble det tilsatt 75 g "Cecagel"-  
silisiumdioksyd under kraftig omrøring. Strontiumhydroksyd  
ble deretter langsomt tilsatt slik at pH-verdien ikke steg  
over 9,0-9,5. Når først pH-verdien var stabil ved  $\text{pH } 9,0 \pm$   
10  $0,05$  i mer enn 5 minutter, ble det ikke tilsatt ytterligere  
strontiumhydroksyd. Totalvekten av  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  tilsatt var  
21 g.

Den strontiumutvekslede silisiumdioksydgel ble der-  
etter filtrert, vasket, malt i vann til en partikkelstørrelse  
15 på under 35  $\mu\text{m}$  og tørket. Røntgenstråle-fluorescensanalyse  
av produktet viste et strontiuminnhold på 6 vekt-%.

Eksempel 7 - Bariumutvekslet silisiumdioksyd

En omtrentlig molar oppløsning av bariumnitrat ble  
fremstilt ved oppløsning av 65,3 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  i 250 ml destil-  
20 lert vann. Til dette ble det tilsatt 75 g "Cecagel"-  
silisiumdioksyd under kraftig omrøring. Bariumhydroksyd ble  
deretter langsomt tilsatt slik at pH-verdien ikke steg over  
9,0-9,5. Når først pH-verdien var stabil ved  $\text{pH } 9,0 \pm 0,05$   
i mer enn 5 minutter, ble det ikke tilsatt ytterligere barium-  
25 hydroksyd. Totalvekten av  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  tilsatt var 18 g.

Den bariumutvekslede silisiumdioksydgel ble der-  
etter filtrert, vasket, malt i vann til en partikkelstørrelse  
på under 35  $\mu\text{m}$  og tørket. Røntgenstråle-fluorescensanalyse  
av produktet viste et bariuminnhold på 14 vekt-%.

30 Eksempel 8 - Magnesiumutvekslet silisiumdioksyd

En omtrentlig molaroppløsning av magnesiumnitrat ble  
fremstilt ved oppløsning av 46,1 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  i 250 ml destillert  
vann. Til dette ble det tilsatt 50 g "Cecagel"-silisiumdioksyd  
under kraftig omrøring. Magnesiumhydroksyd ble deretter lang-  
35 somt tilsatt slik at pH-verdien ikke steg over 8,5-9,0. Når  
først pH-verdien var stabil ved  $8,5 \pm 0,05$  i mer enn 5  
minutter, ble det ikke tilsatt ytterligere magnesiumhydroksyd.  
Totalvekten av tilsatt  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  var 8,8 g.

Den magnesiumutvekslede silisiumdioksydgel ble deretter filtrert og vasket. En grov sikt ble benyttet slik at den uoppløste  $Mg(OH)_2$  kunne passere gjennom. Silisiumdioksydgel ble deretter malt i vann til en partikkelstørrelse på  
5 under  $35 \mu m$  og tørket. Røntgenstråle-fluorescensanalyse av produktet viste et magnesiuminnhold på 2 vekt-%.

Eksempel 9 - Litiumutvekslet silisiumdioksyd

En omtrentlig molar oppløsning av litiumnitrat ble fremstilt ved å oppløse 31 g  $LiNO_3 \cdot 3H_2O$  i 250 ml destillert  
10 vann. Til dette ble det tilsatt 75 g "Cecagel"-silisiumdioksyd under kraftig omrøring. Litiumhydroksyd ble deretter langsomt tilsatt slik at pH-verdien ikke steg over 9,5-10,5. Når først pH-verdien var stabil ved  $pH 10 \pm 0,05$  i mer enn 5 minutter, ble det ikke tilsatt ytterligere litiumhydroksyd.  
15 Totalvekten av tilsatt  $LiOH \cdot H_2O$  var 6 g.

Den litiumutvekslede silisiumdioksydgel ble deretter filtrert, vasket, malt i vann til en partikkelstørrelse på mindre enn  $35 \mu m$  og tørket. Spektroskopisk analyse ved atomabsorpsjon av produktet viste et litiuminnhold på 1,3 vekt-%.

Eksempel 10 - Kalsiumutvekslet silisiumdioksyd

En omtrentlig molar oppløsning av kalsiumnitrat ble fremstilt ved å oppløse 118 g  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  i 500 ml destillert vann. Til dette ble det tilsatt 200 g "Sorbsil" "A"-kvalitet silisiumdioksydgel, 60-120 mesh, under kraftig om-  
25 røring. Kalsiumhydroksyd ble deretter langsomt tilsatt slik at pH-verdien ikke steg over 9,0-9,5. Når først pH-verdien var stabil ved  $pH 9,0 \pm 0,05$  i mer enn 5 minutter, ble det ikke tilsatt ytterligere kalsiumhydroksyd. Totalvekten av tilsatt kalsiumhydroksyd var 20,5 g.

30 Den utvekslede silisiumdioksydgel ble deretter filtrert, vasket, malt i vann til en partikkelstørrelse på under  $35 \mu m$  og tørket. Røntgenstråle-fluorescensanalyse av produktet viste et kalsiuminnhold på 2,4 vekt-%.

Eksempel 11 - Kalsiumutvekslet silisiumdioksyd

35 En omtrentlig molar oppløsning av kalsiumnitrat ble fremstilt ved å oppløse 118 g  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  i 500 ml destillert vann. Til dette ble det tilsatt 200 g "Gasil 200"-silisiumdioksyd under kraftig omrøring. Kalsiumhydroksyd ble



deretter langsomt tilsatt slik at pH-verdien ikke steg over 8,5-9,0. Når først pH-verdien var stabil ved  $8,5 \pm 0,05$  i mer enn 5 minutter, ble det ikke tilsatt ytterligere kalsiumhydroksyd. Totalvekten av tilsatt  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  var 16 g.

5 Den utvekslede silisiumdioksydgel ble deretter filtrert, vasket, malt i vann til en partikkelstørrelse på under  $35 \mu\text{m}$  og tørket. Røntgenstråle-fluorescensanalyse av produktet viste et kalsiuminnhold på 4,3 vekt-%.

#### Eksempel 12 - Kalsiumutvekslet aluminiumoksyd

10 100 g "Alcoa F1"-aluminiumoksyd ble kraftig omrørt i 400 ml destillert vann. pH-verdien var omtrent 10. Kalsiumhydroksyd ble deretter langsomt tilsatt slik at pH-verdien ikke steg over 12. Når først pH-verdien var stabil ved  $12 \pm 0,05$  i en time, ble det ikke tilsatt ytterligere kalsium-

15 hydroksyd.

Kalsiumnitrat ble ikke benyttet fordi regulering av hastigheten for stigningen av pH-verdien ikke er så kritisk for aluminiumoksyd som for silisiumdioksyd.

Den utvekslede aluminiumoksyd ble filtrert og vasket.

20 En grov sikt ble benyttet for at uoppløst  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  skulle passere gjennom. Aluminiumoksyden ble deretter malt i vann til en partikkelstørrelse på under  $30 \mu\text{m}$  og tørket. Røntgenstråle-fluorescensanalyse av produktet viste et kalsiuminnhold på 1,44 vekt-%.

#### 25 Eksempel 13 - Anti-korrosjonsegenskaper for kationutvekslet silisiumdioksyd

De kationutvekslede silisiumdioksydmaterialer fremstilt i eksemplene 5-9 ble testet for å bestemme deres korrosjonssinhiberende egenskaper. På forhånd veide sandblåste

30 stålplater ble anbragt i 3,5 vekt-% natriumkloridoppløsninger inneholdende 10 g av den kationutvekslede silisiumdioksyd pr. 100 ml av saltoppløsningen. Oppløsningene ble omrørt og beluftet ved spyling av luft gjennom blandingene i 7 dager. Platene ble deretter fjernet fra oppløsningene, rust ble

35 fjernet med ammoniakkalsk acetylacetonat, hvorefter vasking, tørking og veiing på nytt ble foretatt. Tapet i vekt hos en plate er et direkte mål på de anti-korroderende egenskaper til de kationutvekslede silisiumdioksydmaterialer. Resultatene

er vist i tabell 1 og er uttrykt som prosent tap i vekt i forhold til vekttapet hos en plate nedsenket i saltoppløsningen uten noen korrosjonsinhibitor tilstede. Resultatene indikerte at korrosjonsinhibitorene reduserer mengden av korrosjon med mer enn halvparten.

Tabell 1 - Anti-korroderende egenskaper til kationutvekslede silisiumdioksydmaterialer

Kationutvekslet silisiumdioksyd	% vekttap i forhold til vekttap av kontrollprøve
Kalsiumutvekslet silisiumdioksyd (eksempel 5)	32
Strontionutvekslet silisiumdioksyd (eksempel 6)	48
Bariumutvekslet silisiumdioksyd (eksempel 7)	15
Magnesiumutvekslet silisiumdioksyd (eksempel 8)	46
Litiumutvekslet silisiumdioksyd (eksempel 9)	43

Eksempel 14 - Malingblandinger inneholdende kationutvekslet silisiumdioksyd

Det ble fremstilt en rekke malinger inneholdende kalsiumutvekslet silisiumdioksyd, som fremstilt i eksemplene 5, 10 og 11, som en korrosjonsinhibitor. Sammensetningen til malingene er gitt i tabell 2. Metall-tørkemidler og anti-skinmidler ble også inkludert i blandingene 1-3 i de av produsentene anbefalte mengder. Pigmentvolumkonsentrasjonen for hver blanding er også gitt i tabell 2.

Komponentene i blandingene 1 og 4 ble sammenblandet og fullstendig blandet i en "mini motormølle" i 5 minutter. Komponentene i blandingene 2 og 3 ble sammenblandet og fullstendig blandet i en kulemølle i 24 timer.

Kjente tykkelser av malingblandingen ble påført på avfattede, polerte plater av bløtt stål og herdet i 7 dager ved romtemperatur. De belagte platene ble deretter skrapet gjennom til det bare metallet og utsatt for saltsprøyte-testen ifølge ASTM B117-73 og rustdannelse ble bestemt ifølge

ASTM 610-68. Resultatene er gitt i tabell 3 sammen med resultatene for en alkydmaling uten innhold av utvekslet silisiumdioksyd.

5 Rustbedømmelsestesten ASTM 610-68 er en visuell test av prøvene hvorved det gis verdier i en målestokk fra 0 til 10, hvor 10 er et godt resultat og 0 er et dårlig resultat. Hver av blandingene inneholdende kalsiumutvekslet silisiumdioksyd som korrosjonsinhibitor fungerte bedre enn alkydmalingen uten noen korrosjonsinhibitor.

10 Blanding 1 ble også påført som et 75  $\mu$ m belegg på en 6,3 mm sandblåst stålplate og eksponert i 9 måneder ved et sted langs kysten. Ved slutten av denne periode viste belegget ingen tegn på nedbrytning og var synlig bedre enn kommersiell sinkfosfat- og sinkkromat-anti-korrosjonsgrunnmalinger som  
15 ble testet sammen med blanding 1.

20

25

30

35

Tabell 2Malingblandinger inneholdende kationutvekslet silisiumdioksyd

Komponent	Blandinger			
	1	2	3	4
Langkjedet olje-alkyd ("Synolac 76W") (g)	100	100	100	
60% oppløsning "Epikote 1001" i epoksytynnere (g)				100
Soya-lecitin (g)	0,5	0,5	0,5	
Kalsiumutvekslet silisiumdioksyd (Eksempel 5) (Eksempel 10) (Eksempel 11) (g)	45	45	45	38
"Microdol ekstra" (Norsk talk) (g)	40	45	45	50
Jernoksyd (g)	25			
Titandioksyd ("RCR2") (g)		28	28	19
White-spirit (g)	15	15	15	
Epoksytynner (g)				10
60% oppløsning av herdemiddel i epoksytynner ("Versamid 115") (g)				50
Pigmentvolumkonsentrasjon (%)	45	45	45	35

30

35

Tabell 3

Resultater fra saltsprøytetest ifølge ASTM B117-73 på malingbelegg inneholdende kationutvekslede silisiumdioksydmaterialer.

Blanding	Beleggtykkelse ( $\mu\text{m}$ )	ASTM B117-73 saltsprøytetest		
		ASTM D610-68 rustbedømmelse		
		Uten blæredannelse	Med blæredannelse	% rustet
1	70	10	9	9
2	100	10	8	8
3	120	10	8	8
4	75	10	9	9
Alkyd-maling uten innhold av kationutvekslet silisiumdioksyd	90	7	4	2

P a t e n t k r a v

1. Korrosjonshindrende belegningsmiddel på basis av en filmdannende harpiks, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder korrosjonsinhiberende partikler av et uorganisk oksyd valgt fra silisiumdioksyd og aluminiumoksyd, hvor partiklene har fått korrosjonsinhiberende metallkationer kjemisk bundet til deres overflate ved ioneutveksling med protoner fra hydroksylgrupper på partiklenes overflate, hvorved kationene bundet til partiklene bare kan frigjøres ved ytterligere ioneutveksling.
2. Korrosjonshindrende belegningsmiddel ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at belegget inneholder 30-80 vekt-% korrosjonsinhiberende partikler basert på filmens tørrvekt.
3. Fremgangsmåte for fremstilling av et korrosjonshindrende belegningsmiddel som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man ved omgivelsestemperatur bringer silisiumdioksyd- eller aluminiumoksydpartikler, respektivt, i kontakt med en alkalisk oppløsning inneholdende korrosjonsinhiberende kationer, hvorved pH-verdien til den alkaliske oppløsning er tilstrekkelig høy til å fjerne protoner fra hydroksylgrupper og bevirke utveksling ved overflaten til partiklene, idet pH-verdien ikke får stige over 10,5 for silisiumdioksyd, eller over 12 for aluminiumoksyd, hvorefter partiklene blandes med en filmdannende harpiks.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det uorganiske oksydet bringes i kontakt med en alkalisk oppløsning inneholdende korrosjonsinhiberende kationer i nærvær av en oppløsning av et meget oppløselig salt av kationet.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det oppløselige saltet er et nitrat.

6. Korrosjonsinhibitor, k a r a k t e r i -  
s e r t v e d at den innbefatter partikler av et  
uorganisk oksyd valgt fra silisiumdioksyd og aluminiumoksyd,  
hvor partiklene har fått korrosjonsinhiberende metall-  
5 kationer kjemisk bundet til deres overflate ved ione-  
utveksling med protoner fra hydroksylgrupper på partiklenes  
overflate, hvorved kationene bundet til partiklene bare  
kan frigjøres ved ytterligere ioneutveksling.
- 10 7. Korrosjonsinhibitor ifølge krav 6, k a r a k t e -  
r i s e r t v e d at de korrosjonsinhiberende kat-  
ionene er valgt fra kalsium-, sink-, kobolt-, bly-, strontium-,  
litium-, barium- og magnesiumkationer.
- 15 8. Korrosjonsinhibitor ifølge krav 6 og 7,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at silisiumdioksydet  
eller aluminiumoksydet har et BET-overflateareal på over  
250 m<sup>2</sup>/g, fortrinnsvis over 500 m<sup>2</sup>/g.
- 20 9. Korrosjonsinhibitor ifølge krav 6 og 7, k a r a k t e -  
r i s e r t v e d at det uorganiske oksydet inneholder  
0,2-2,5 millimol/g kationer.
- 25 10. Korrosjonsinhibitor ifølge krav 6 og 7, k a r a k -  
t e r i s e r t v e d at partiklene har en diameter på  
opptil 40 μm.
- 30
- 35