(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 933503 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 933503

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C09D 1/00
C09D 7/12
C09D 7/02
C09D 5/10
C09D 5/24

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **09.08.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **09.08.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.02.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

11.08.1992 DE 4226546

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Hüls Aktiengesellschaft,** Paul-Baumann-Strasse 1, 45764 Marl, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Fliedner, Christine,** BRD, SAKSA, (DE)
2 • **Schnippering, Friedhelm,** Germany, SAKSA, (DE)
3 • **Rödder, Karl-Martin,** BRD, SAKSA, (DE)
4 • **Matthes, Reinhard,** BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Varastointikelpoisen päällystysmassan sideaine
Bindemedel för lagringsbar beskiktningsmassa

Varastointikelpoisen päällystemassan sideaine

Keksintö koskee varastointikelpoisten päällystysmassojen (pinnoitemassojen) sideaineita, joiden perustana on piihappoestereiden, liuottimien, kovettimien ja saostumisen estoaineen muodostama seos, jonka leimahduspiste on yli 21 °C.

Kiintoainehiukkasten sideaineet, jotka perustuvat piihappoestereiden hydrolysaatteihin tai piihappogeeleihin, ovat tunnetut. Tällaisia sideaineita käytetään maaliteollisuudessa. Pigmentoimalla tällaiset sideaineet, esim. sinkkipölyllä, saadaan maaleja (sinkkipölymaaleja) metallien, erityisesti raudan ja teräksen, korroosiota kestäväksi pinnoittamiseksi. Kovettuneilla pinnoitteilla on suuri pintakovuus ja siten erinomainen kulumiskestävyys, hyvä liuotin- ja lämpötilakestävyys sekä sähkönjohtokyky.

Piihappogeeleihin perustuvien sinkkipölymaalien kehittelysarjan alussa olivat kaksikomponettisysteemit: yksinkertaisimmassa tapauksessa toinen komponentti on sideaineena toimiva etyylisilikaatin hydrolysaatti alkoholisessa liuoksessa, toinen on sinkkipöly. Molemmat komponentit sekoitetaan vasta välittömästi ennen käyttöä, koska sinkkipölyn sekoittamisen jälkeen pinnoitemassa kovettuu muutaman tunnin kuluessa (US-patenttijulkaisu 3 056 684). Seuraavaksi kehittelyssä käytettiin hyväksi erilaisten lisäaineiden vaikutusta maalien käsittelyominaisuuksiin ja laatuun, esim. lisäämällä polyvinyylibutyraalia (US-patenttijulkaisu 392 130), boorihappoestereitä (US-patenttijulkaisu 3 392 036), alkyylititanaatteja (US-patenttijulkaisu 3 442 824, US-patenttijulkaisu 3 546 155) tai trialkyylifosfaatteja (DE-patenttijulkaisu 2 00 199). Sideaineen leimahduspisteen korottamiseksi etyylisilikaatti esteröitiin uudestaan korkeammilla alkoholeilla (US-patenttijulkaisu 3 730 743). Kaksikomponentti-sinkkipölymaaleilla on kuitenkin niiden käytön suhteen muutamia

haittoja. Sideaineen ja sinkkipölyn erillisestä varastoinnista muodostuu haittoja varastonpidon kannalta. Kerran valmistetut seokset täytyy käyttää muutaman tunnin kuluessa viipymättä ja kokonaan. Edelleen hydrolysaatin vanheneminen varastoinnin kuluessa muuttaa tärkeitä käyttöteknisiä parametreja, kuten käsittelyominaisuuksia (esim. viskositeettia) ja reaktiivisuutta (vaikutus kovettumisnopeuteen) niin, että sinkkipölymaaleja käytettäessä eri-ikäisten sideaineiden käyttö voi aiheuttaa eri aikoina melkoisia vaikeuksia.

Mainittujen haittojen vuoksi kehiteltiin vastaisuudessa niin sanottuja yksikomponenttisysteemejä. Näiden tarkoituksena oli parantaa erityisesti sideaineen, pigmentin ja täyteaineiden muodostaman seoksen stabiilisuutta astiassa. Koska sinkillä on suuri tiheys ja alkyylisilikaatilla alhainen viskositeetti, varastoitaessa tällaisissa suljetuissa astioissa sinkkipöly saostui pohjaan niin, ettei muodostuneita sakkoja saatu enää sekoitettua tai ne olivat vain vaikeasti sekoitettavissa. Käyttämällä tiettyjä reologisia lisäaineita, kuten esim. *BENTONE*:a tai pyrogeenista piihappoa, oli mahdollista valmistaa yksikomponenttisia sinkkipölymaaleja, jotka useammankin kuukauden kuluttua olivat vaikeuksitta käytettävissä. Kysymyksessä ovat valmisteet, jotka sisältävät hydrolysoimattomia piihappoestereitä, jotka vasta ilman kosteuden vaikutuksesta hydrolysoitumalla ja kondensoitumalla reagoivat yhä enemmän haarautuneeksi SiO_2-geeliksi (US-patenttijulkaisu 3 859 101, DE-patenttijulkaisu 26 54 036). Alkalisesti reagoivat aineet, esimerkiksi amiinit tai alkoholaatit, katalysoivat hydrolyysi- ja kondensaatioreaktiota.

Koska alkoholeja, ketoneja, eettereitä ja alempikarboksyylihappojen alkyyliestereitä käytetään liuottimina tai liuotinseoksina tunnetuissa sideaineissa, niiden leimahduspiste on usein alle 21 °C. Kun sinkkipölymaalia käytettäessä hydrolyysi vapauttaa pienet alkoholimäärät, on

vaikeata etyylisilikaattia sisältävillä sideaineilla saavuttaa leimahduspiste, joka on yli 21 °C. Tämä pitää paikkansa myös silloin, kun käytetään liuottimia tai liuotinseoksia, joilla leimahduspiste alunperin on olennaisesti yli 21 °C. Käytettäessä ksylolia liuottimena, sideaineen leimahduspiste on 23 °C:ssa (EP-patenttijulkaisu 0 039 008). Käytettäessä propyyli- tai butyylisilikaatteja muodostuu myös systeemejä, joilla on korkeammat leimahduspisteet. Molemmissa tapauksissa kuitenkin liuottimen (ksylolin tai muodostuvien alkoholien) hitaammasta haihtumisesta ja esteröityjen piihapporyhmien muuttuneesta hydrolyysikäyttäytymisestä johtuen maalien alkukovettuminen hidastuu.

Täten on olemassa ongelma löytää mainituista haitoista vapaat sideaineet, jotka perustuvat piihappoestereiden, liuottimien, kovettimien ja pohjaansaostumisen estoaineen seokseen, jonka leimahduspiste on yli 21 °C.

Tämä ongelma ratkesi n-butyyliasetaattilisäyksellä.

Keksinnön mukaisilla sideaineilla on tavanomaisiin piihappoestereihin perustuviin sideaineisiin verrattuna korotettu leimahduspiste. Niillä on lisäksi hyvät reologiset ominaisuudet. Reologisesti tehokas saostumisen tai laskeutumisen estoaine liukenee hyvin keksinnön mukaisesti käytettyihin liuottimiin. Keksinnön mukainen sideaine muodostaa yhden komponentin pinnoitemassojen valmistamiseksi. Se tuottaa sinkkipölyn tai sinkkipölyseosten kanssa sinkkipölymaaleina tunnettuja pinnoitemassoja. Mutta myös muut tavanomaiset, epäorgaaniset pigmentit tai täyteaineet ovat yhteensopivia keksinnön mukaisen sideaineen kanssa, kuten esim. rautaoksidi, kromioksidi, titaanidioksisi, hematiitti, bariumsulfaatti, kaoliini, talkki, kiille tai mulliitti. Kaikki maalit säilyvät suljetuissa astioissa pidemmän aikaa. Varastoinnin aikana mahdollisesti pohjaan saostuneet

pigmentit tai pigmenttiseokset ovat helposti sekoitettevissa tasaiseksi suspensioksi. Tavanomaisen maalausajan kuluessa pigmentit eivät saostu pohjaan, t.s. lisäsekoittamista ei tarvita. Maalit voidaan hyvin käyttää tavalliseen tapaan, esim. ruiskuttamalla tai sivelemällä, ja saadaan nopeasti kovettuvat (kuivuvat) pinnoitteet, joilla on erinomainen korroosiosuoja. Pinnoitteiden kovuus Erichsen-koesauvan mukaan on kahden tunnin kuluttua yli 150 ja neljän tunnin kuluttua 250-300. Lisäksi keksinnön mukaisilla sideaineilla valmistetut maalit ovat yhteensopivat suuren joukon kanssa peitepinnoitteita, jotka perustuvat orgaanisiin hartseihin.

Keksinnön mukaisessa sideaineessa käytetyt piihappoesterit ovat monomeerisia piihappoestereitä tai oligomeerisia piihappoestereitä, joissa on 2-10 Si-atomia. Monomeerisilla piihappoestereillä on kokonaiskaava $Si(OR')_4$, jossa R' tarkoittaa 2-4 hiiliatomia sisältävää alkyylitähdettä. Piihappoesterit ovat keksinnön mukaisessa sideaineessa hydrolysoitumattomassa muodossa. Edullisia piihappoestereitä ovat oligomeeriset etyylisilikaatit, joissa SiO_2-pitoisuus on 18-50 paino-%, mieluimmin 24-40 paino-%.

Liuottimina keksinnön mukaisiin sideaineisiin käytetään mieluimmin estereitä ja aromaattisia hiilivetyjä. Tällöin joka tapauksessa niihin sisältyy n-butyyliasetaattia. Liuotin voi olla pelkästään n-butyyliasetaatti. Mieluimmin n-butyyliasetaatin pitoisuus laskettuna sideaineen kokonaispainosta on 6-60 paino-%. Mainitut liuottimet lisätään piihappoesteriin mieluimmin liuotinseoksena. Erityisen edullinen on seos, jossa on n-butyyliasetaattia ja aromaattisia liuottimia - jolloin viimeksi mainitut ovat saatavissa kauppanimellä *SOLVESSO 100* - painosuhteessa 1:5 - 5:1. Tämä painosuhde on keksinnön mukaisessa, toisessa edullisessa suoritusmuodossa 2:1 - 3:1. Keksinnön mukaisen sideaineen liuotinpitoisuus on mieluimmin 40-70 paino-% laskettuna sideaineen kokonaispainosta.

Keksinnön mukaisissa sideaineissa reologisesti tehokkaiksi pohjaansaostumisen estoaineiksi ovat osoittautuneet styreenikopolymeerit. Edullisesti käytetään styreeni/akrylaatti-kopolymeereja tai polymeraatteja, joiden perustana ovat metakryylihappoesterit tai iso-butyylimetakrylaatti. Näillä on hyvä liukoisuus edellä mainittuihin liuottimiin ja ne ovat erittäin hyvin yhteensopivia sinkkipölymaalin muiden aineosien kanssa. Pohjaansaostumisen estoainetta lisätään noin 1-20 paino-% laskettuna käytettyjen piihappoestereiden määrästä. Mieluimmin niitä lisätään noin 8-15 paino-%.

Kovettumisreaktion jouduttamiseksi keksinnnön mukaiseen sideaineeseen voidaan lisätä tunnettuja katalyyttejä. Tälläisiksi kovetuskatalyyteiksi sopivat erityisesti alkanoliamiinit, kuten monoetanoliamiini, trietanoliamiini, propanoliamiini. Niitä lisätään mahdollisesti noin 0,5-25 paino-% laskettuna käytettyjen piihappoestereiden määrästä.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä.

Esimerkki 1:

Sekoitetaan

448 paino-osaa etyylisilikaattia (saatavissa kauppanimellä *DYNASIL 40*),
467 paino-osaa n-butyyliasetaattia,
180 paino-osaa aromaattiseosta (saatavissa kauppanimellä *SOLVESSO 100*),
60 paino-osaa styreeniakrylaattia,
45 paino-osaa di-isopropanoliamiinia.

Tähän sideaineeseen sekoitetetaan 4800 paino-osaa maalisinkkipölyä. Sinkkipölyn keskimääräinen hiukkaskoko on 6-7 mikronia ja se sisältää kiillettä, kromioksidia ja talkkia, yhteensä 5 paino-%.

Seos on varastointikelpoinen yli 6 kuukauden ajan sen ominaisuuksien muuttumatta.

Tällä seoksella tehty pinnoite, jonka kerrospaksuus on 60-70 mikronia, on 60 %:n suhteellisessa ilman kosteudessa ja 20 °C:n lämpötilassa pölykuiva 6-8 minuutissa ja saavuttaa kahden tunnin kuluttua Erichsen-koesauvan mukaan kovuuden, joka on yli 150, ja neljän tunnin kuluttua pinnoitteella on Erichsen-koesauvan mukaan kovuus 300, yhden päivän kuluttua yli 500.

Valmiin sideaineen leimahduspiste on 23 °C DIN 53213:n mukaan.

Esimerkki 2:

Sekoitetaan

120 paino-osaa propyylisilikaattia, jossa on noin 35-40 paino-% SiO_2:ta)
107 paino-osaa n-butyyliasetaattia,
46 paino-osaa aromaattiseosta (saatavissa kauppanimellä *SOLVESSO 100*),
15 paino-osaa styreeniakrylaattia,
12 paino-osaa di-isopropanoliamiinia.

Tähän sideaineeseen sekoitetaan 1200 paino-osaa maalisinkkipölyä, jolla on samat ominaisuudet ja koostumus kuin esimerkissä 1.

Seos on varastointikelpoinen yli 6 kuukauden ajan sen ominaisuuksien muuttumatta.

Tällä seoksella tehty pinnoite, jonka kerrospaksuus on 60-70 mikronia, on 60 %:n suhteellisessa ilman kosteudessa ja 20 °C:n lämpötilassa pölykuiva 10-12 minuutissa ja saavuttaa kahden tunnin kuluttua Erichsen-koesauvan mukaan kovuuden 150, ja neljän tunnin kuluttua pinnoitteel-

la on Erichsen-koesauvan mukaan kovuus 250, yhden päivän kuluttua 400-500.

Valmiin sideaineen leimahduspiste on 26 °C DIN 53213:n mukaan.

Esimerkki 3: (vertailuesimerkki)

Sekoitetaan

340 paino-osaa etyylisilikaattia (saatavissa kaup-panimellä *DYNASIL 40*),
300 paino-osaa eteeniglykolimonoetyylieetteriä,
10 paino-osaa polymeerista butyylititanaattia,
230 paino-osaa etyyliakrylaatin, etyyli- ja metyyli-metakrylaatin terpolymerisaatin 25%:-ista liuosta, metyyli-isobutyyliketonissa,
45 paino-osaa trietanoliamiinia,
75 paino-osaa *BENTONE-Paste 34*:ää =
10 paino-osaa *BENTONE*:a,
10 paino-osaa elektroneuraaleja kostutus-, suspensio- ja dispergointiaineita (saatavissa kaup-panimellä *ANTI-TERRA-U*),
80 paino-osaa bensiiniä 100/140.

Tähän sideaineeseen sekoitetaan 4000 paino-osaa maalisinkkipölyä. Sinkkipölyn keskimääräinen hiukkaskoko on 6-7 mikronia ja se sisältää kiillettä, kromioksidia ja talkkia, yhteensä 5 paino-%.

Seos on varastointikelpoinen yli 6 kuukauden ajan sen ominaisuuksien muuttumatta.

Tällä seoksella tehty pinnoite, jonka kerrospaksuus on 60-70 mikronia, on 60 %:n suhteellisessa ilman kosteudessa ja 20 °C:n lämpötilassa pölykuiva 10 minuutissa ja

saavuttaa 90 minuutin kuluttua kovuuden, joka vastaan lyijykynä H:ta. Neljän tunnin kuluttua pinnoitteella on Erichsen-koesauvan mukaan kovuus 200, päivän kuluttua 300.

Valmiin sideaineen leimahduspiste nousee 10 °C:seen DIN 53213:n mukaan.

Patenttivaatimukset

1. Sideaine, jonka perustana on piihappoestereiden, liuottimien, kovettimien ja saostumisen estoaineen seos, jonka leimahduspiste on yli 21 °C, **tunnettu** siitä, että se sisältää n-butyyliasetaattia ja styreenikopolymeereja.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sideaine, **tunnettu** siitä, että n-butyyliasetaatin pitoisuus on 6-60 paino-% laskettuna sideaineen kokonaispainosta.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen sideaine, **tunnettu** siitä, että liuottimena käytetään n-butyyliasetaatin ja aromaattisten liuottimien seosta painosuhteessa 1:5 - 5:1.

4. Jonkin patenttivaamuksista 1 - 3 mukainen sideaine, **tunnettu** siitä, että liuotinpitoisuus on 40-70 paino-% laskettuna sideaineen kokonaispainosta.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen sideaine, **tunnettu** siitä, että saostumisen estoaineen pitoisuus on 1 - 20 paino-% laskettuna käytetyn piihappoesterin määrästä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen sideaine, **tunnettu** siitä, että saostumisen estoaineen pitoisuus on 8 - 15 paino-% laskettuna käytetyn piihappoesterin määrästä.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen sideaine, **tunnettu** siitä, että reologisesti vaikuttavana saostumisen estoaineena käytetään styreeni/akrylaattikopolymeerejä tai metakryylihappoestereihin tai i-butyylimetakrylaattiin perustuvia polymeraatteja.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukaisten sideaineiden käyttö sinkkipitoisissa pinnoitemassoissa.

Missing

part