

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770314 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 770314

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09D

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **31.01.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **31.01.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **19.09.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

18.03.1976 DD 191906

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Veb Farben- und Lackfabrik Leipzig, Franz-Flemming-strasse 15 Leipzig, DDR, REPUBLICA DEMOCRATA GERMANA, (DD)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Mushack, Jörg, DDR, REPUBLICA DEMOCRATA GERMANA, (DD)

2 •Ernst, Hubert, DDR, REPUBLICA DEMOCRATA GERMANA, (DD)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Korroosiosuojana käytettävä kestopuovinen päällystysaine

Som korrosionsskydd användbart överdragsmaterial av duroplast

VEB Farben- und Lackfabrik Leipzig
Franz-Flemming-Str. 15
7033 Leipzig
D.D.R.

Duroplastisia päällystysaineita korroosiosuojaukseen. - Överdragsmaterial av duroplast för korrosionsskydd.

Käyttöalue

Keksinnön kohteena ovat lämmössä kovettuvat duroplastiset päällystysaineet, jotka on tarkoitettu suojaamaan korroosiolta metallisia pintoja, jotka ovat alttiina korkeille lämpötiloille, lämpötilagradienteille, lämpötilan vaihteluille ja mekaanisille kuormituksille, vettä, vesihöyryä, happamia tai alkalisia aineita, polaarisia ja polaarittomia liuottimia vastaan, erityisesti lämmönvaihtimissa ja kemiallisissa laitteissa.

Tunnettujen liuosten ominaisuudet

Patenttijulkaisussa DT-AS 1 071 105 on esitetty lämmönvaihtopintoihin tarkoitettuja silikonihartsin ja modifioituihin fenolihartseihin perustuvia päällystysaineita. Näin voidaan jättää pois täyteaineiden lisääminen ja päällystysaine voidaan levittää yhtenä kerroksena tai useana ohuena kerroksena. Jotta voitaisiin välttää höyryn kondensoituminen, joka johtuu tässä koostumuksesta esiintyvistä kuplien muodostumisesta, patenttijulkaisun DT-AS 1 071 105 lisähakemuksessa DT-AS 1 111 653 esitetään, että lämmönjohtavuuden parantamiseksi lisätään noin 20 - 60 osaa hienojakoista hiiltä. Patenttijulkaisussa DT-AS 1 264 462 on

esitetty vesihöyryä kestävinä päällysteinä lämmönvaihtopintojen suojaukseen tarkoitettuja päällysteitä, jotka perustuvat fenoli- tai epoksidihartseihin, jotka sisältävät 2 - 5 % silikonihartsia, 35 % atomisoi-tua kiillettä ja 0,5 % inerttiä pigmenttiä. Patenttijulkaisussa DL-WP 88 152 on esitetty lämmönvaihtopintoihin ja lämminvesisäiliöihin tarkoitettuja päällysteitä, jotka perustuvat fenolihartsimodifioituihin hapetettuihin butadieenisytreenikopolymerisaatteihin, jotka on pigmen-toitu 100 - 300 osalla pigmenttejä ja täyteaineita, parhaiten kvartsi-jauholla. Lopuksi otetaan patenttijulkaisussa DL-WP 89 187 huomioon pigmenttien ja täyteaineiden, kuten Fe_2O_3 , Fe_3O_4 :n, marmorijauheen, kvarstin, antimonin ja erilaisten silikaattilasien, joiden keskimää-räinen lämpölaajenmiskerroin on $8 \cdot 10^{-6} - 12 \cdot 10^{-6} \text{ aste}^{-1}$, lämpölaa-jenemiskertoimien, kun mukana on 5 - 40 % lämpötila- ja kemikaalinkes-täviä tekohartseja, kuten fenolihartseja, epoksidihartseja, silikonihartseja, fenolieetterihartseja ja butadieeni-polymeerejä tai -kopoly-meerejä, vaikutus veden- ja lämmönkestävyyteen.

Tunnettujen duroplastisten päällysteiden haitta on, että lämpötilan-, höyryn-, hapon-, alkalin- ja liuotinkestävyys on liian yksipuolinen monissa kuormitustapauksissa. Mikäli päällysteet ovat ainoastaan sä-röilyn ja kuplankestäviä vesihöyrydiffuusiotestissä, niiden kemikaa-lien kestävyys ei ole riittävä, erityisesti alkalisissa tai happamissa väliaineissa sekä orgaanisissa polaarisisissa tai polaarittomissa liuotti-missa. Tämä voidaan selittää siten, että vesihöyryä kestävillä päällyys-teillä on epätavallisen korkeanpigmentointinsa ansiosta enemmän tai vähemmän voimakas rakenteen huokoisuus. Tämän vuoksi on yksittäisiä vaatimuksia varten täytynyt kehittää spesifisesti vaikuttavia päällyys-tysaineita.

Sideaineista fenolihartsit, silikonihartsit ja hapetetut hiilivetyhart-sit eivät kestä alkaleita, kun taas epoksidihartsit kestävät huonosti happoja. Hapetetut hiilivety- sekä fenolihartsit muodostavat lämpöko-vettamisen jälkeen erittäin hauraita ja huonosti kiinnittyviä kalvoja. Pigmentoimalla täyteaineilla ja pigmenteillä, kuten kiilteellä, hii-lellä, kvartsi-jauholla, Fe_2O_3 :lla, Fe_3O_4 :llä, maromorijauheella, antimonilla, on yksittäisissä tapauksissa saavutettu hyvä vesihöyryn diffuusiokestävyys, mutta riittämätön kemikaalien kestävyys ja elas-tisuus.

Keksinnön mukaisilla duroplastisilla päällysteillä pyritään laajentamaan päällysteiden käyttöaluetta niin, että ne samanaikaisesti ovat vesihöyryn diffuusiota kestäviä happamissa ja alkalisisissa väliaineissa ja kestävät myös orgaanisia liuottimia kiehumislämpötila-alueelle asti, ja että niillä on tällöin suuri kulutuksenkestävyys, elastisuus, kiinnittyvyys sekä hyvä lämmönjohtokyky. Tämän lisäksi niiden on oltava fysiologisesti vaarattomia.

Keksinnön tunnusmerkit

Keksinnön tavoitteena on parantaa sideaineiden ja sideaineyhdistelmien, kun mukana on pigmenttejä ja täyteaineita, riittämättömiä ominaisuuksia.

Keksinnön mukaisesti lämmössä kovettuva duroplastinen päällystysaine sisältää 40 - 80 osaa suurimolekyylistä epoksidihartsia, jonka molekyylipaino on 1400 - 4000, epoksidiekvivalenttimassa 850 - 4000, hydroksyylliluku 0,30 - 0,40 ja joka sisältää molekyyliä kohti 1,2 - 1,6 epoksiryhmää ja hydroksyylliryhmiä 15 asti, ja 20 - 60 osaa modifioitua tai esikondensoitua fenoli- ja/tai fenolieetterihartsia ja/tai furaanihartsia ja/tai silikonihartsia. Se sisältää edelleen 100 - 400 osaa inerttejä, hyvin lämpöäjohtavia, lämpötilan vaihteluja kestäviä, kulutuksen kestäviä täyteaineita ja pigmenttejä. Parhaiten sopivia ovat heksagonaalisesti kiteytyneen vihreän-mustan piikarbidin mikrorakeet yksinään ja/tai seoksena titaanidioksidin, kromioksidin, kaoliinin, rautaoksidin, grafiitin, kiilteen, alumiinipastojen, esikäsiteltyjen alumiinihydrosiliikaattien ja asbestien kanssa. Päällystysaine levitetään useana kerroksena ja/tai pohjustus-peitelakkasysteeminä ja kovetetaan lämpötiloissa 210°C:een asti.

Suoritusesimerkit

Esimerkki 1

37 osaan 45-prosenttista suurimolekyylistä epoksidihartsiliuosta, jonka epoksidiekvivalenttimassa on 2500 - 4000 ja hydroksyyliekvivalenttimassa 220, dispergoidaan 47 osaa atomisoitua, teknistä, mustaa piikarbidia ja sen jälkeen tähän työstetään 16 osaa 45-prosenttista plastisoitua ksyylenoli-formaldehydihartsiliuosta. Kuumavesisäiliön sisäpinnat päällystetään tällä päällystysaineella ja poltetaan noin 60 minuutin aikana 200°C:ssa.

Esimerkki 2

21 osaan 45-prosenttista suurimolekyylistä epoksidihartsiliuosta, jonka epoksidiekvivalenttimassa on 2500 - 4000 ja hydroksyyliekvivalenttimassa 220, dispergoidaan 47,5 osaa atomisoitua, teknistä, vihreää piikarbidia ja sen jälkeen tähän työstetään 31,5 osaa 45-prosenttista butyloitua ksyylenoli-formaldehydihartsiliuosta. Kuumavesisäiliön sisäpinnat päällystetään tällä päällystysaineella ja poltetaan 60 minuutin aikana 200°C:ssa.

Esimerkki 3

31,5 osaa 45-prosenttista suurimolekyylistä epoksidihartsiliuosta, jonka epoksidiekvivalenttimassa on 1900 - 4000 ja hydroksyyliekvivalenttimassa 200 - 220, dispergoidaan 47,5 osaa atomisoitua, teknistä, mustaa piikarbidia ja sen jälkeen tähän työstetään 21 osaa 45-prosenttista allyylieetteri-resolia. Lämmönvaihtimen sisäpinnat päällystetään tuotepuolella tällä päällystysaineella ja poltetaan 60 minuutin aikana 210°C:ssa.

Esimerkki 4

30,5 osaan 45-prosenttista suurimolekyylistä epoksidihartsiliuosta, jonka epoksidiekvivalenttimassa on 2500 - 4000 ja hydroksyyliekvivalenttimassa 220, dispergoidaan 44,5 osaa atomisoitua piikarbidia ja sen jälkeen tähän työstetään seos, joka sisältää 20 osaa 45-prosenttista butyloitua ksyylenoli-formaldehydi-hartsiliuosta ja 5 osaa 20-prosenttista 8-glysidioksipropyylitrietoksisilaani- tai 8-glysidioksi(2-metyyli)propyylitrietoksisilaaniliuosta. Lämmönvaihtimen sisäpinnat päällystetään tuotepuolella tällä päällystysaineella ja poltetaan 60 minuutin aikana 200°C:ssa.

Esimerkki 5

31,5 osaan 45-prosenttista suurimolekyylistä epoksidihartsiliuosta, jonka epoksidiekvivalenttimassa on 2500 - 4000 ja hydroksyyliekvivalenttimassa 220, dispergoidaan 47,5 osaa atomisoitua piikarbidia ja sen jälkeen tähän työstetään 21 osaa 45-prosenttista urea-furfurolihartsiliuosta. Lämmönvaihtimen sisäpinnat päällystetään tuotepuolella tällä päällystysaineella ja poltetaan 60 minuutin aikana 210°C:ssa.

Esimerkki 6

47 osaa atomisoitua piikarbidia dispergoidaan 45-prosenttiseen esikondensaattiliuokseen, joka muodostuu suurimolekyyllisestä epoksidihartsista, jonka epoksidiekvivalenttimassa on 1600 - 2000 ja hydroksyyli-
liekvivalenttimassa 200, sekä plastisoidusta kresoli-formaldehydi-
hartsista. Kuumavesisäiliön sisäpinnat päällystetään tällä päällystys-
aineella ja poltetaan 60 minuutin aikana 190°C:ssa.

Esimerkki 7

37 osaan 45-prosenttista suurimolekyyllistä epoksidihartsiliuosta, jonka epoksidiekvivalenttimassa on 2500 - 4000 ja hydroksyyli-
liekvivalenttimassa 220, dispergoidaan hyvin 9,5 osaa titaanidioksidia, 9,5 osaa kaoliinia ja 5,0 osaa kromioksidivihreää. Tähän työstetään 23 osaa piikarbidia (atomisoitua) Cowless-Dissolver-laitteessa. Tähän seokseen lisätään 16 osaa 45-prosenttista plastisoitua ksylenoli-formaldehydi-hartsiliuosta ja sekoitetaan homogeeniseksi. Kuumavesi-
säiliön sisäpinnat päällystetään tällä päällystysaineella ja poltetaan 60 minuutin aikana 210°C:ssa.

Esimerkki 8

34,5 osaan 45-prosenttista suurimolekyyllistä epoksidihartsiliuosta, jonka epoksidiekvivalenttimassa on 2500 - 4000 ja hydroksyyli-
liekvivalenttimassa 220, dispergoidaan hyvin 21 osaa kromioksidivihreää ja 10 osaa titaanidioksidia. Tähän seokseen työstetään 34,5 osaa 45-pro-
senttista butyloitua ksylenoli-formaldehydihartsiliuosta. Tämä päällystysaine sopii yhdessä esimerkin 7 päällystysaineen kanssa lämpövoima-
laitosten, öljynpuhdistamoiden ja kemiallisten laitosten säiliöiden, laitteiden ja putkistojen korroosiosuojaukseen tarkoitettu pohjus-
tus-peitelakkasysteemiksi ja se poltetaan lopuksi 90 minuutin aikana 210°C:ssa.

Esimerkki 9

25,5 osaan 45-prosenttista suurimolekyyllistä epoksidihartsiliuosta, jonka epoksidiekvivalenttimassa on 2500 - 4000 ja hydroksyyli-
liekvivalenttimassa 220, dispergoidaan hyvin 17 osaa titaanidioksidia ja 6 osaa kromioksidivihreää. Tähän työstetään 34,5 osaa atomisoitua piikarbidia Cowless-Dissolver-laitteessa. Tähän seokseen lisätään 34,5

osaa 45-prosenttista butyloitua ksylenoli-formaldehydi-hartsiliuosta ja sekoitetaan homogeeniseksi. Tällä päällystysaineella suojataan korroosiolta lämpövoimalaitosten, kemiallisten laitosten ja öljynjalostamoiden säiliöitä, laitteita ja putkistoja alkalisia ja heikosti happamia olosuhteita sekä monia orgaanisia liuottimia vastaan aina kiehumislämpötila-alueelle asti.

Esimerkki 10

31 osaan 45-prosenttista suurimolekyylistä epoksidihartsiliuosta, jonka epoksidiekvivalenttimassa on 2500 - 4000 ja hydroksyyliekvivalenttimassa 220, dispergoidaan hyvin 5 osaa titaanidioksidia ja 3 osaa kromioksidivihreää. Tähän työstetään 45 osaa atomisoitua piikarbidia. Sen jälkeen tähän sekoitetaan 16 osaa 45-prosenttista butyloitua ksylenoli-formaldehydiliuosta. Tällä päällystysaineella päällystetään sekä tuote- että vesipuolella lämmönvaihtimien sisäpinnat, jotka ovat alttiina suurille lämpötilan vaihteluille, ja poltetaan 120 minuutin aikana 210°C :ssa.

Esimerkki 11

28 osaan 45-prosenttista suurimolekyylistä epoksidihartsiliuosta, jonka epoksidiekvivalenttimassa on 2500 - 4000 ja hydroksyyliekvivalenttimassa 220, dispergoidaan 8-glycido-oksipropyylitrietoksisilaanilla esikäsiteltyä täytetäinettä. Lisätään 10,5 osaa titaanidioksidia ja 2,5 osaa kromioksidivihreää ja tämän lisäksi 40 osaa atomisoitua piikarbidia. Tähän sekoitetaan 16 osaa 45-prosenttista plastisoitua ksylenoli-formaldehydihartsiliuosta ja sen jälkeen lisätään voimakkaasti sekoittaen vielä 3 osaa 10-prosenttista fosforihappoliuosta. Tällä päällystysaineella päällystetään lämmönvaihdin ja vedenkuumennin ja poltetaan 120 minuutin aikana 180°C :ssa.

Esimerkki 12 a:

31 osaan 45-prosenttista suurimolekyylistä epoksidihartsiliuosta, jonka epoksidiekvivalenttimassa on 2500 - 4000 ja hydroksyyliekvivalenttimassa 220, dispergoidaan hyvin 5 osaa titaanidioksidia ja 3 osaa kromioksidivihreää. Tähän sekoitetaan 5 - 12 osaa esikäsiteltyä 10-prosenttista alumiinihydrosilikaattipastaa ja 45 osaa atomisoitua piikarbidia. Sen jälkeen sekoitetaan 16 osaa 45-prosenttista butyloitua ksylenoli-formaldehydihartsiliuosta. Tällä päällystysaineella suoja-

taan sekä vesi- että tuotepuolella lämmönvaihtimien sisäpinnat, jotka ovat alttiina korkeille lämpötiloille ja lämpötilagradienteille, ja kovetetaan 90 - 120 minuutin aikana 200 - 210°C:ssa.

Esimerkki 12 b:

28 osaan 45-prosenttista suurimolekyylistä epoksidihartsiliuosta, jonka epoksidi- ja hydroksyyli-epoksidivälikomponenttien moolimassat ovat 850 - 4000 ja hydroksyyli-epoksidivälikomponenttien moolimassat 180 - 220, dispergoidaan 10,5 osaa titaanioksidia ja 2,5 osaa kromioksidivihreää. Tähän sekoitetaan 15 osaa hyvin dispergoitua alumiinipastaa yhdessä 40 osan kanssa atomisoitua piikarbidia. Tämän jälkeen lisätään voimakkaasti sekoittaen 16 osaa 45-prosenttista plastisoitua ksyylenoli-formaldehydi-hartsiliuosta. Tällä päällystysaineella suojataan säiliöitä, laitteita ja putkistoja.

Kokeiden tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon:

Säilyvyys päivinä, kun kerroksen paksaus on 250 um

Koeaine	Vesi- höyry	10 % NaCl	10 % NaOH	Etanoli	Butyyli- asettaatti	Koeben- siini	Etyyli- glykoli	Ksyloli	Maaöljy	Viini
Lämpötila	100°C	80°C	80°C	kp.	kp.	kp.	kp.	kp.	kp.	40°C
Esimerkki										
1	90	65	90	90	90	90	50	90	90	180
2	90	90	65	65	90	90	65	90	90	90
3	180	90	90	90	90	90	65	90	90	90
4	90	80	90	90	90	90	50	90	90	180
5	90	90	90	90	90	90	90	90	180	90
6	90	65	90	90	65	90	45	65	90	90
7	90	45	90	90	65	90	50	65	90	90
8	15	90	45	90	90	90	65	90	90	120
9	90	21	130	65	90	130	50	90	180	130
10	90	65	180	90	90	90	65	90	90	90
11	90	90	90	90	90	130	65	90	90	90
12a	90	65	90	90	90	90	65	65	90	90
12b	180	130	90	90	90	90	65	90	130	90

Patenttivaatimus

Duroplastiset päällystysaineet metallisten pintojen, erityisesti kemian teollisuuden lämmönvaihtimien, laitteiden ja säiliöiden, korroosiosuojaukseen, t t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät

- I 40 - 80 paino-osaa epoksidihartsia, jonka molekyylipaino on 1400 - 4000, epoksiekvivalentti 850 - 4000, hydroksyylliluku 0,3 - 0,4, ja jotka sisältävät 1,2 - 1,6 epoksiryhmää ja hydroksyyli-ryhmiä 15 asti moolia kohti ja
- II 20 - 60 paino-osaa modifioitua tai esikondensoitua fenoli- ja/tai fenolietteri- ja/tai furaani- ja/tai silikonihartsia, sekä
- III 100 - 400 paino-osaa inerttejä, lämpöä hyvin johtavia, lämpöäkestäviä, kulutusta kestäviä täyteaineita ja/tai pigmenttejä, parhaiten piikarbidia, grafiittia, kiillettä, asbestia, alumiinihydrosiliikaattia, kaoliinia, alumiinipastoja, titaanidioksidia, kromioksidia ja rautaoksidia.

Patentkrav

Duroplastiska överdragsämnena för korrosionskyddande av metallytor, i synnerhet av den kemiska industrins värmeväxlare, anordningar och behållare, k ä n n e t e c k n a d e vidare, att de innehåller

I 40 - 80 viktdelar epoxidharts vars molekylvikt är 1400 - 40000, epoxyekvivalent 850 - 4000, hydroxyltal 0,3 - 0,4 och som innehåller 1,2 - 1,6 epoxygrupper och hydroxylgrupper upp till 15 per mol, och

II 20 - 60 viktdelar modifierat eller förkondenserat fenol- och/eller fenoleter- och/eller furan- och/eller silikonharts, samt

III 100 - 400 viktdelar inerta, god värmeledningsförmåga besittande, värmebeständiga, slitstarka fyllämnena och/eller pigment, helst kiselkarbid, grafit, glimmer, asbest, aluminhydrosilikat, kaolin, aluminpastor, titandioxid, kromoxid och härnoxid.



Missing part