



C (45) Patenti myönnetty
Patent hallitus 30.11.1987

(51) Kv.Ik.4/Int.Cl.4 C 09 D 5/08, 3/58

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentihakemus - Patentansökning	822311
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	29.06.82
(23)	Alkupaivä - Giltighetsdag	29.06.82
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	31.12.82
(44)	Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl skriften publicerad	31.07.87
(86)	Kv hakemus - Int ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begard prioritet	30.06.81
USA(US) 279097 Toteennäytetty-Styrkt		

- (71) Elkem Metals Company, Cliff Mine Road, Pittsburgh, Pennsylvania, USA(US)
- (72) Kuldip Singh Chopra, Grand Island, New York,
Nicholas James Pappas, Somers, New York,
George Anthony Salensky, Whitehouse Station, New Jersey, USA(US)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Liuotinpohjainen maali ja siinä käytettävä parannettu väriaine -
Lösningsmedelbaserat färgformulat och förbättrat färgämne för
användning däri

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee liuotinpohjaisissa maaliformulaateissa käytettävää väriainetta, joka on mangaanomangaanioksidipölyä tai ainetta, joka sisältää pääasiallisena aineksena mangaanomangaanioksidipölyä.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett färgämne som används i på ett lösningsmedel baserade färgsammansättningar och som är manganomanganoxiddamm eller ett ämne som en huvudsaklig beståndsdel innehåller manganomanganoxiddamm.

Liuotinpohjainen maali ja siinä käytettävä parannettu väriaine

Kyseessä oleva keksintö koskee yleisesti liuotinpohjaisia maaleja. Keksintö koskee erityisesti liuotinpohjaisia maaleja, joissa on parannettua väriainetta, joka parantaa olennaisesti näiden maalien korroosion esto-ominaisuuksia.

Konventionaalisia liuotinpohjaisia maaleja valmistetaan sekoittamalla yhtä tai useampaa väriainetta sideaineena toimivan hartsin ja muiden tunnettujen aineosien kanssa, joita ovat esimerkiksi dispergoivat aineet, stabiloivat ja saostavat aineet ym. Valinnanvaraisten väriaineiden olennaisena vaatimuksena on aikaansaada selvä ja miellyttävä väri, kun niitä lisätään maaleihin joko yksinään tai yhdessä muiden väriaineiden kanssa. Tämän lisäksi väriaineiden on oltava stabiileja, niin että ne säilyttävät värinsä pitemmän ajan. Toinen tärkeä vaatimus on se, että väriaineilla tulisi olla hyvin hienojakoinen hiukkaskoko, esimerkiksi tavallisesti alle tai suunnilleen 10 μ m. Hieno hiukkaskoko edistää väriaineiden helppoa dispergoitumista maaliseoksen valmistusprosessin aikana ja varmistaa sen jälkeen maalin tasaisen jakautumisen ohueksi kerrokseksi, kun sitä levitetään pinnalle, ilman minkäänlaisia juovia tai muita epätasaisuuksia. Tämä jälkimmäinen vaatimus on mitä tärkein tietenkin niissä tapauksissa, jolloin maali levitetään konventionaalisen sivellin- tai rullatekniikan avulla.

Kyseessä olevan keksinnön tärkeänä kohteena on sen vuoksi saada aikaan parannettu väriaine käytettäväksi liuotinpohjaisissa maaleissa. Keksinnön toisena erityiskohteena on saada aikaan parannettu liuotinpohjainen maali, jolla on hyvät korroosion esto-ominaisuudet.

Edellä olevat ja muut samankaltaiset, kyseessä olevan keksinnön kohteet ja edut on tavoitettu parannetussa väriaineessa, jota voidaan käyttää liuotinpohjaisissa maaleissa ja joka on mangaanomangaanioksidia (Mn_3O_4)-pölyä tai ainetta, joka sisältää mangaanomangaanioksidipölyä pääasiallisena aineosanaan.

Mn_3O_4 -pölyväriainetta voidaan käyttää maalissa yhdessä hartsisideaineen, liuottimen ja muiden aineosien, kuten jatkoaineiden ja suspendoitumista edistävien aineiden ym. kanssa. Tyypillisesti saattaa Mn_3O_4 -pölyväriaine muodostaa noin 20-35 paino-% koko liuotinpohjaisesta maali-seoksesta.

Kyseessä oleva keksintö perustuu siihen havaintoon, että mangaanomangaanioksidipöly tai aine, joka sisältää pääasiallisesti mangaanomangaanioksidipölyä hienostijakautuneessa tai jauhetussa tilassa, kun sitä käytetään väriaineena useissa liuotinpohjaisissa maaleissa, on ihanteellinen väriaine.

Mn_3O_4 -pölyväriaine on erikoisen käyttökelpoista sellaisissa tapauksissa, joissa tähän asti on käytetty konventionaalisia rautaoksidiväriainetta liuotinpohjaisten maalien valmistuksessa. On havaittu esimerkiksi, että hienojakoisella Mn_3O_4 :llä, kun sitä käytetään väriaineena, on tummanpunertavan ruskea väri, joka on samanlainen, mutta kuitenkin helposti erotettavissa siitä ruskeasta väristä, minkä antavat useat synteettiset rautaoksidi-väriaineet, esimerkiksi keltaiset, keltaisenruskeat tai punaiset rautaoksidi-väriaineet.

Mn_3O_4 -pölyväriaineita voidaan myös valmistaa hyvin useita eri hiukkaskokoja, jotka ovat lähes samat kuin aikaisemman tekniikan mukaisten konventionaalisten rautaoksidi-väriaineiden hiukkaskoko. Kuten on mainittu, on edullista

käyttää väriainetta, jonka hiukkaskoko on hyvin pieni useista eri syistä; se tekee esimerkiksi mahdolliseksi sen, että väriaine jakautuu tasaisesti läpi koko maaliseoksen. Mn_3O_4 -pölyväriaineen hiukkaskoon tulisi tavallisesti olla sellainen, että noin 98 % hiukkasista on pienempiä kuin noin $10\text{ }\mu\text{m}$.

Kyseessä olevan keksinnön mukaisesti on myös huomattu, että liuotinpohjaisilla maaleilla, joissa käytetään mangaanioksidiväriainetta, on erinomaiset korroosion est ominaisuudet. Samanlaisissa olosuhteissa testattuina on näillä maaleilla vähintään sama korroosion estokyky kuin liuotinpohjaisilla maaleilla, joissa käytetään konventionaalisia rautaoksidiväriainetta.

Kuten on mainittu, voi kyseessä olevan keksinnön toteutuksessa käytettävä väriaine olla mangaanomangaanioksidipölyä tai se voi olla seosta tai materiaalia, joka sisältää pääasiallisesti mangaanomangaanioksidipölyä, s.o. enemmän kuin suunnilleen 60 paino-%:a.

Keksinnön mukainen Mn_3O_4 -pöly valmistetaan sopivimmin antamalla happivirran kulkea sulan ferromangaanikylvyn pinnan poikki tai läpi. Tavanomainen ferromangaani, joka valmistetaan masuunissa tai elektrometallurgisessa uunissa tai senkaltaisessa, korkeassa lämpötilassa, joka on noin 1200°C tai enemmän, voi sisältää jopa 6 % tai enemmänkin hiiltä. Hiilimäärää tavallisesti vähennetään, kuten esimerkiksi noin 1,5 %:iin puhaltamalla happea tai hapen ja ilman seosta sulan ferromangaanikylvyn pinnan läpi tai sitä kohti. Tämä tehdään erillisessä astiassa, joka sisältää sulan ferromangaanikylvyn, joka on vastikään kaadettu sähköuunista ja lämpötilassa, joka on noin 1000°C tai enemmän ja edullisesti noin 1300°C tai enemmän.

Menetelmä sulan ferromangaanin hiilipitoisuuden vähentämiseksi on kuvattu US-patenttijulkaisussa 3 305 352, jonka

selitykseen tässä viitataan. Tässä hyvänä pidetyssä menetelmässä tämän keksinnön mukaisen mangaanomangaanioksidipölyn valmistamiseksi kaadetaan ferromangaania sähköuunista, jossa se on valmistettu, käsittelyastiaan, kuten valusankoon tai uuniin noin 1300°C tai enemmän lämpötilassa. Kaikki kuona kaavitaan edullisesti pois ja sitten puhalletaan happea päältäpäin sulan ferromangaanikylvyn pintaa kohti millä tahansa tavanomaisella laitteella, kuten yhdellä tai useammalla tavanomaisella hapenpuhallussuuttimella, joita pidetään noin 2,5 cm:n päässä pinnan yläpuolella yhden tai useamman happivirran suuntaamiseksi noin $7,7 - 10,5 \text{ kg/cm}^2$:n paineella virtojen törmäämiseksi kylvyn pintaa vastaan. Hapen virtaamisnopeus on noin 1,8 - 2,3 kg minuutissa 230 kg:n sulakylpyä varten, jota on valusangossa noin 75 cm:n korkeudelta, ja jonka valusangon sisäläpimitta on noin 50 cm. Edellä kuvattu menettely voidaan mitoittaa halutulla tavalla. Täten muodostunut poistokaasu sisältää hyvin hienojakoisia mangaanomangaanioksidipölyhiukkasia, joiden muoto on pallomainen, ja jotka voidaan helposti ottaa talteen poistokaasusta tavanomaisilla talteenottolaitteilla.

Jos niin halutaan, voidaan keksinnön mukainen mangaanomangaanioksidipöly valmistaa sivutuotteena erityisestä prosessista, jota on kuvattu US-patenttijulkaisussa 3 305 352 ferromangaanikylvyn hiilipitoisuuden alentamiseksi. Tällaisessa tapauksessa ferromangaanikylpy on noin 1250°C :n lämpötilassa ja happea puhalletaan päältäpäin sellaisessa määrin, että se on riittävä lämmittämään kylvyn 1700°C :n lämpötilaan, ennenkuin sulan metallin hiilipitoisuus on laskenut 1,5 %:iin. Hapen puhallus jatkuu, kunnes kylvyn lämpötila saavuttaa noin 1750°C :n lämpötilan, kuten edellä mainitussa patentissa on kuvattu. Mangaanomangaanioksidipöly otetaan talteen poistokaasusta tavanomaisella tavalla.

Sanonnat " Mn_3O_4 -pöly" ja "mangaanomangaanioksidipöly", joita käytetään tässä selityksessä ja patenttivaatimuksis-

73715

sa, merkitsevät hienojakoisia pallomaisia pölyhiukkaisia, jotka on otettu talteen ylläkuvatusta sulan ferromangaanin happipuhalluksesta.

Seuraavat tiedot esittävät joitakin mangaanomangaanioksidipölyn, joka on valmistettu aikaisemmin kuvatulla tavalla tämän keksinnön suorittamista varten, tyypillisiä fysikaalisia ominaisuuksia:

Kemiallinen kaava: Olennaisesti Mn_3O_4

Tyypillisesti 96-98 % painosta mangaanomangaanioksidia ja tasapainossa sisältää seos kalsiumoksidia, magnesiumoksidia, kaliumoksidia ja piidioksidia ja vähemmän kuin noin 1 paino-% vapaata mangaanimetallia.

Kemiallinen analyysi (tyypilliset painoprosentit):

65,27Mn; 2,03Fe; 0,029Al; 0,28Si; 0,17C; 0,040P; 0,045As; 0,46Ca; 1,43Mg; 0,07K; 0,023Cr; ja 0,002Pb

Irtotiheys: 720 - 1440 kg/m³

Magneettiset ominaisuudet: Korkeampi magneettinen momentti tilavuusyksikköä kohti kuin rautaoksidilla

Kosteus: Tyypillisesti 0,22 % (1 h 107°C:ssa)

Hiukkaskoko: 98 % alle 10_μm

pH: 9-13 (50 % Mn_3O_4 tislatussa H₂O:ssa)

Muoto: Pallomainen

Ominaispaino: 4,6 - 4,75 g/m³

Kemiallinen kestävyys: Seuraavat aineet eivät tehoa Mn_3O_4 -pölyyn konsentraatioilla aina 25 %:iin asti ja lämpötiloissa 65,5°C:een asti:

HCl

HNO₃

CH₃COOH

H₂SO₄

NH₄OH

NaOH

Terminen stabiilisuus: Ei vaikutusta 600°C:een saakka

Tilavuuden ominaisvastus: 2,14 x 10⁴ - 8,5 x 10⁴ ohmia/cm³

(Petri-malja testisolu)

73715

Tämänhetkisessä pinnoitusteknologiassa korostetaan sellaisen väriaineiden käyttämisen merkitystä, joilla on hyvin pieni hiukkaskoko väriaineen tehokkuuden parantamiseksi (maalin peittävyys), suspensio-ominaisuuksien parantamiseksi ja väriaineen jakautumiseksi tasaisesti läpi koko maalin. On huomattu, että käytettäessä kyseessä olevan keksinnön mukaisesti väriaineena Mn_3O_4 -pölyä, sen hiukkaskoon tulisi olla sellainen, että noin 98 % hiukkasista on alle $10\mu m$. Mn_3O_4 -pöly, jota on kuvattu yllä, sisältää tyypillisesti noin 1-20 % hiukkasia, joiden koko on suurempi kuin $10\mu m$. Sen johdosta saattaa joissakin tapauksissa olla edullista ja vieläpä välttämätöntä poistaa nämä suuren läpimitan omaavat hiukkaset Mn_3O_4 -pölystä. Tämä voidaan tehdä esimerkiksi tavanomukaisella lajittelutekniikalla tai iskumenetelmän avulla kuten kuulamylyn avulla. Mangaanomangaanipöly, joka on lajiteltu tai jauhettu kuulamyllystä hiukkaskokoon, jossa on noin 98 % hiukkasista pienempiä kuin $10\mu m$, voidaan helposti dispergoida maaliin keskivahvan leikkauslaitteen avulla kuten käyttämällä Cowles Dissolver -laitetta. Maaleja, jotka sisältävät Mn_3O_4 -pölyä, jonka hiukkaskoko on tätä suuruusluokkaa, voidaan tavallisesti levittää käsiteltävälle pinnalle ilman, että havaittaisiin juovikkuutta tai muuta epätasaisuutta.

Tyypillisiä liuotinpohjaisia maaleja, jotka sisältävät Mn_3O_4 -pölyväriainetta kyseessä olevan keksinnön mukaisesti, voidaan esittää seuraavasti:

<u>Aineosat</u>	<u>Määrä (paino-%)</u>
A. Hartsisideaine	10-30
B. Mn_3O_4 -väriaine	20-35
C. Muut väriaineet ja väriaineen jatko- ja täyteaineet ym.	2-25
D. Väriaineen suspendoitumista edistävä aine	0-1,5
E. Liuotin	30-90

Liuotinpohjaista maalia, jossa käytetään Mn_3O_4 -pölyväriainetta keksinnön mukaisesti, voidaan valmistaa tavanmukaisilla menetelmillä, jotka ovat aikaisemmasta tekniikasta hyvin tunnettuja. Esimerkiksi voidaan maaliformulaatti valmistaa sekoittamalla hartsisideaine Mn_3O_4 -pölyn, muiden väriaineiden ja väriaineen suspendoitumista edistävien aineiden ja liuottimien kanssa. Voidaan käyttää tähän tarkoitukseen keskivahvaa leikkauslaitetta, kuten Cowless Dissolver -laitetta. Tämä laite muodostuu pystysuorasta vetoakselista, jonka alapäässä on saharahampainen siipiratas. Pyöriessään siipiratas antaa suuren nopeuden nesteen ja väriaineen seokselle, jolloin tapahtuu leikkaaminen. Voidaan käyttää muitakin laitteita, kuten kuulamylyä yhtä hyvällä menesteyksellä, kuten alan ammattimiehet helposti havaitsevat.

Kyseessä olevan keksinnön mukaisessa maalissa käytetty sideaine voi olla mikä tahansa niistä useista hyvin tunnetuista hartseista, joita yleisesti käytetään tähän tarkoitukseen maalliteollisuudessa. Sideaine valitaan tavallisesti jostakin seuraavista neljästä ryhmästä: 1) reaktiokykyiset sideaineet kuten epoksihartsit, jotka on johdettu bisfenoli A:sta ja epikloorihydriinistä, jotka on kovetettu esimerkiksi seuraavilla polyamiineilla: polyaminoamidit, dietyleenitriamiini, trietyleenitetraamiini tai hiiliterva-amiinit; 2) ilmassa kuivuvat sideaineet kuten ne, jotka on saatu bisfenoli A:n diglysidyylietterin ja kasviöljyjen rasvahappojen reaktiosta; 3) liuottimeen liukenevat sideaineet, jotka kovenevat kun liuotin haihdutetaan, kuten bisfenoli A:n polyhydroksieetteri, joka on johdettu bisfenoli A:sta ja epikloorihydriinistä (Phenoxy PKHH); ja 4) sideaineet, joita käytetään tavanmukaisesti kosteuden avulla käsiteltävissä systeemeissä, kuten esimerkiksi alkyylisilikaatti, joka valmistetaan hydrolysoimalla tai polymeroimalla tetraetyylisilikaattia, alkoholia ja glykolia. Tyypillisiä polyaminoamidilla kovetettuja epoksihartseja, joita voidaan käyttää sideaineena ovat esimerkiksi tavaramerkillä Epon 1001-CX75

(Shell Chemical) myyty, joka on epikloorihydriinin ja bisfenoli A:n kondensaattiotulos. Tällä hartsilla on epoksidiekvivalenttipaino 450 - 550 g/g-ekv. epoksidia (ASTM D-1652), jossa on 75 % kiinteitä aineita seoksessa metyyliisobutyyli-ketoni/ksyleeni suhteessa 65:35, Sopivia tämän hartsin kanssa käytettäviä kovettajia ovat tavaramerkillä Versamid 415 (General Mills) myydyt. Nämä kovettajat ovat reaktiokykyisiä polyaminoamidihartseja, jotka perustuvat polymeroituihin kasvisrasvahappoihin. Niiden amiiniarvo on 230 - 246 mg KOH:a, joka vastaa emästypen pitoisuutta yhden gramman näytteessä, ja viskositeetti noin 31 - 38 poisea 75°C:ssa. Tyypillisiä epoksiesteri-hartsisideaineita käytettäväksi ilmakehässä hapetussysteemien avulla ovat tavaramerkillä Epotuf 38-403 (Reichhold Chemical) myydyt. Polymeroitu etyyliisilikaatti on hyvä esimerkki sopivasta sideaineesta, jota voidaan käyttää kosteudella käsiteltävässä sideainesysteemissä. Käyttökelpoisia liuottimeen liukenevia sideaineita, jotka kuivuvat liuottimen haihtuessa, ovat polyhydroksieetterit, jotka on johdettu bisfenoli A:sta ja epikloorihydriinistä, ja jotka tunnetaan "fenoksihartseina", joita myy Union Carbide Corp.

Muita sopivia liuottimeen liukenevia sideaineita, joita voidaan käyttää maalissa, ovat esimerkiksi suuren molekyylipainon omaavat epoksihartsit, alkydihartsit, polyesterit, kloorattu kumi ja vinyylidikloridivinyyliasetatikkopolymeerit, joissa on tai ei ole hydroksyyli- tai karboksyyli-ryhmää.

Mangaanomangaanioksidiväriainepölyä voidaan käyttää maalissa, joka on ko. keksinnön mukainen, joko yksinään tai yhdessä muiden konventionaalisten väriaineiden, jatkoaineiden, täyteaineiden ja korroosion estoaineiden kanssa. Esimerkiksi Mn_3O_4 -väriainetta voidaan käyttää yhdessä tavanimukaisten TiO_2 -väriaineiden kanssa samoin kuin erityyppisten rautaoksidiväriaineiden kanssa. Erilaisia

värien jatkoaineita voidaan myös käyttää kuten talkkia, savea (vesipitoista aluminiumsiliikaattia), piimaata ja piidioksidia. Tavaramerkillä Nytal 300 (RT Vanderbilt) myyty talkki on esimerkki hyvästä värin jatkoaineesta käytettäväksi maalissa. Lisäksi voidaan käyttää vielä muita korroosiota estäviä väriaineita kuten esimerkiksi sinkkikromaattia maalissa.

Väriaineen suspendoitumista edistävää ainetta voidaan myös käyttää. Tyypillisiä suspendoitumista edistäviä aineita, joita käytetään maalissa, on tavaramerkillä Bentone27 (NL Industries) myyty, joka on vesipitoisen magnesiusaluminiumsiliikaatin orgaaninen johdannainen, Kelecin F (Spencer Kellogg), so. lesitiini ja Nuosperse (Tenneco Chemical Co).

Kyseessä olevan keksinnön mukaisessa maalissa käytetty liuotin voi olla mikä tahansa lukuista liuottimista ja liuotinseoksista, joita tavanimukaisesti käytetään liuotinpohjaisissa maaleissa. Sopivia liuottimia ja liuotinseoksia, joita voidaan käyttää, ovat esimerkiksi ketonit, kuten metyyli-butyliketoni (MIBK), aromaattiset liuottimet ja ketonien ja aromaattisten liuotinten seokset. Tyypillisiä aromaattisia liuottimia, joita voidaan käyttää, ovat ksyleeni ja tolueni. Eräs toinen tavallinen aromaattinen liuotin, jota voidaan käyttää, on SC-100 (Exxon), joka perustuu dietylibentseeniin. Muita kaupallisia liuottimia, joita voidaan käyttää, ovat Cellosolve (etyleeniglykolin monoetyylieetteri) ja Cellosolve Acetate (etyleeniglykolin monoetyylieetteriasetaatti), molemmat Union Carbide Corp. tavaramerkkejä. Cellosolve Acetate'a suositellaan erikoisesti käytettäväksi liuottimena systeemeissä, joissa käytetään fenoksihartseja kuten edellä on selostettu. Myös siinä tapauksessa, että liuottimeen liukeneva sideaine on alkydihartsi, käytetään tavallisesti petrolista tislattuja alkoholeja. Samoin, jos sideaine on

kloorattu kumi, sekä ksyleeni että tolueeni ovat hyviä liuottimia. Muita sopivia liuottimia näille sideaineille ovat ketonit ja/tai ketonien seokset. Vielä yksi liuotin, jota voidaan käyttää maalissa, on seos, joka sisältää kolmanneksen kustakin seuraavasta: ksyleeni, MIBK ja Cellosolve.

Kyseessä olevan keksinnön maalit voivat sisältää myös useita muita aineosia, joita käytetään konventionaalisesti liuotinpohjaisissa maaleissa aikaisemman tekniikan mukaisesti. Esimerkiksi useita lisäaineita voidaan käyttää parantamaan levitetyn kalvon ominaisuuksia. Kaupallisesti saatavissa olevia materiaaleja, joita voidaan käyttää tähän tarkoitukseen, ovat Beetle 216-8 (American Cyanamid), joka on ureahartsin -60 %-nen liuos butanoli/ksyleenissä; ja etyylialkoholi, jota suositellaan käytettäväksi suspendoitumista edistävän aineen Bentone 27 kanssa. Viskositeettia kontrolloivaa ainetta, kuten piimaata voidaan myös käyttää maalissa. so. tavaramerkkiä Celite, Johns Manville-firmasta. Muita aineosia, joita voidaan käyttää, ovat kaasun kehittymistä estävät tai vettä sitovat aineet, kuten tavaramerkillä Syloid ZN-1 (W.R. Grace) myytävä, joka on piidioksidigeeliä. Kuoren muodostumista ehkäiseviä aineita voidaan myös käyttää, kuten Ex-Kin N:o 2 (Tenneco Chemical Company).

Suoritettiin koesarja, jonka tarkoituksena oli osoittaa Mn_3O_4 -pölyväriaineen korroosion esto-ominaisuuksia. Tämä testi suoritettiin menetelmien mukaan, jotka on esittänyt G.A. Salensky, esitelmässä "Corrosion Inhibitor Test Method" NACE:n kansainvälisessä konferenssissa, Lehigh University, 11 päivänä elokuuta 1980. Näissä testimenetelmissä simuloidaan pinnoituksen ympäristöä, joka joutuu suola-ruiskutukseen, ja käytetään nestemäistä malliyhdistettä matriksena veteen liukenemattomalle korroosion esto-aineelle, jota tutkittiin. Tässä tapauksessa oli mallineste 5 ml fenyylietteriä ja se pantiin testiputken pohjalle

73715

yhdessä 1 ml:n kanssa 3-prosenttista suolaliuosta. Näyte-kappale, joka oli tehty kylmävalssatusta teräksestä ja oli kooltaan noin 40 x 12 x 1 mm, punnittiin ja pistettiin sitten liuokseen testiputken pohjalle. Putkea heilutettiin noin 240 kierrosta minuutissa ja pidettiin liuoksen lämpö-tila tällöin noin 40°C:ssa. Näyte poistettiin sitten noin 24 tunnin kuluttua, puhdistettiin katodisesti korroosio-tuotteen poistamiseksi, punnittiin ja sen painohäviö otet-tiin muistiin. Menetelmä uusittiin käyttäen samaa malli-nestettä, mutta lisäämällä 5 paino-%:a Mn_3O_4 -pölyväri-ainetta ja toisessa testissä 5 paino-%:a sinkkikromaattia. Korroosioaste laskettiin jakamalla prosentuaalinen paino-häviö käytettäessä estoväriainetta prosentuaalisella paino-häviöllä ilman estoainetta. Kun vähennetään tämä laskettu arvo 1:stä, saadaan korroosiota estävän aineen tehokkuuden aste, joka voidaan arvostella seuraavasti: 1,0 - täydelli-nen suoja; 0,9 - hyvä suoja; 0,0 - sama kuin ilman estä-vää ainetta; ja 0,1 - nopeuttaa korroosiota. Havaittiin, että korroosion estotehokkuus Mn_3O_4 -pölyväriaineelle edellä olevasta testistä johdettuna oli 0,94, kun taas sinkkikro-maatin estotehokkuus oli 0,99. On tietenkin hyvin tunnettua, että sinkkikromaatti on erinomainen korroosiota estävä aine. Lisäksi havaittiin, että kontrolliliuos, joka ei sisältänyt kumpaakaan kahdesta korroosion estoaineesta, sai korroosion estotehokkuudeksi 0,00.

Suoritettiin vielä toinen testisarja, jolla osoitettiin Mn_3O_4 -pölymateriaalin korroosiota estäviä ominaisuuksia. Näissä testeissä joukko puuvillaisia tilkkuja (säkki-kangastilkkuja) kooltaan noin 2,5 cm ja paksuudeltaan noin 0,125-0,250 mm, kostutettiin läpikotaisin joko tis-latulla vedellä tai 3-prosenttisella suolaliuoksella, joka sisälsi 10 % väriainetta ja pantiin sitten vasten paljaan teräsnäyte-kappaleen yhtä sivua. Puuvillaiset tilkut, jotka oli kastettu tislattuun veteen, poistettiin 72 tunnin ku-luttua, kun taas puuvillaiset tilkut, jotka oli kastettu 3-prosenttisella suolaliuoksella, poistettiin 48 tunnin

kuluttua. Tämän testin tulokset on ilmoitettu seuraavassa taulukossa I.

TAULUKKO I

Mn_3O_4 -pölyn korroosion estokyky tislatussa vedessä ja 3-prosenttisessa suolaliuoksessa

Väriaine	Tislattu vesi (72 h)	3-prosenttinen suolaliuos (48 h)
Mn_3O_4 -pöly	Hyvä - ei ruostetta	Jonkinverran ruostetta
Sinkkikromaatti (Y - 539D - E.I. Dupont)	Keskinkertainen [*]	Jonkinverran ruostetta [*]

^{*} Periferiassa ruostetta

Edellä olevassa testissä sekoitettiin 1 g väriainetta 9 g:n kanssa tislattua vettä tai suolaliuosta.

Seuraavat esimerkit valaisevat lisää kyseessä olevan keksinnön toteuttamista.

Esimerkki 1

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen konventionaalista TiO_2 -väriainetta. Formulaatti valmistettiin sekoittamalla keskenään 168,3 g epoksisideainetta, so. Epon 1001-CX 75 (Shell Chemical), 236,2 g TiO_2 -väriainetta; 42,5 g talkkia, so. Nytal 300 (R.T. Vanderbilt); 4,8 g Bentone 27 (NL Industries) ja 0,7 g Kelecin F (Spencer Kellog), lesitiiniä, kumpikin väriaineen suspendoitumista edistäviä aineita; 39,8 g ksyleeniä; 9,3 g etyleeniglykolin monoetyylieetteriä, so. Cellosolve (Union Carbide Corp.); 19,9 g aromaattista liuotinta, so. SC-100 (Exxon); 15,1 g MIBK (metyyli-istobutyyliketonia); 4,5 g ureahartsia, so. Beetle 216,8 (American Cyanamid); ja

1,4 g isopropyylialkoholia. Tämä seos (komponentti A) sekoitettiin sitten läpikotaisin yhteen toisen komponentin (komponentti B) kanssa, joka oli valmistettu sekoittamalla keskenään 169,6 g polyamidiepoksikovetusainetta, so. Versamid 415 (General Mills); 136,3 g talkkia, so. Nytal 300 (R.T. Vanderbilt); ja 55,3 g etyleeniglykolin monoetyylieetteri-asetaattia, so. Cellosolve Acetate (Union Carbide Corp.). Komponentit A ja B sekoitettiin tilavuussuhteessa 2:1.

Näin valmistettua maalia suihkutettiin useiden testilevyjen pinnalle, jotka levyt olivat paljasta kylmävalssattua terästä (SAE 1010), ja kooltaan suunnilleen 10 x 20 cm. Suihkutetun pinnoituksen paksuus oli noin 0,05 mm. Pinnoitettuihin levyihin vedettiin sitten piirtoja yli niiden pinnan yhden osan yli ja ne joutuivat 5-prosenttiseen suolasumutusympäristöön ASTM B 117 mukaan. Kunkin pinnoituksen kestävyys määrättiin myös tarkkailemalla ruostemäärää, joka kehittyi paljaana olevalle pinnalle, joka oli alttiina suolaliuokselle.

Esimerkki 2

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen samoja aineosia kuin ne, joita käytettiin esimerkissä 1 selostetussa maalissa, paitsi että tässä tapauksessa 236,2 g TiO_2 korvattiin samalla määrällä punaista rautaoksidiväriainetta. Maalia ruiskutettiin useille teräksisille testilevyille, samalla tavalla kuin on selostettu esimerkissä 1 ja testilevyt joutuivat samaan korroosiotestiin.

Esimerkki 3

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen samoja aineosia kuin oli käytetty esimerkki 1:n ja 2:n maali paitsi että tässä tapauksessa 236,2 g TiO_2 tai punaista rautaoksidia korvattiin 193,7 g:lla sinkkikromaattiväriainetta. Maalia ruiskutet-

tiin samanlaisiin teräksisiin testilevyihin, samalla tavalla kuin esimerkissä 1, ja levyt joutuivat sitten samaan korroosiotestiin.

Esimerkki 4

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen samoja aineosia kuin ne, joita oli esimerkissä 1 ja 2 selostetussa maalissa, paitsi että tällä kertaa 236,2 g TiO_2 tai punaista rautaoksidia korvattiin samansuuruisella määrällä Mn_3O_4 -pölyä. Maalia ruiskutettiin samanlaisille testilevyille, kuin on selostettu esimerkissä 1 ja testilevyt joutuivat sitten samaan korroosiotestiin.

Esimerkki 5

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen samoja aineosia kuin mitä käytettiin esimerkissä 4 selostetussa maalissa, paitsi että tässä tapauksessa käytettiin suurempi määrä Mn_3O_4 -pölyä eli 276,2 g. Maalia ruiskutettiin taas teräksisille testilevyille, samalla tavoin kuin esimerkissä 1 ja testilevyt joutuivat samaan korroosiotestiin.

Esimerkki 6

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen samoja aineosia kuin mitä käytettiin esimerkissä 4 selostetussa maalissa, paitsi että tässä tapauksessa käytettiin pienempi määrä Mn_3O_4 -pölyä eli 206,0 g yhdessä 30,2 g:n kanssa sinkkikromaattia. Maalia ruiskutettiin taas teräksisille testilevyille samalla tavoin kuin on selostettu esimerkissä 1 ja testilevyt joutuivat samaan korroosiotestiin.

Tulokset korroosiotesteistä, joissa käytettiin erilaisia maaleja, jotka on selostettu esimerkeissä 1-6, on esitetty jäljempänä olevassa taulukossa II. Pinnoituk-

73715

seen muodostuneiden rakkuloiden koko ja lukumäärä arvioitiin ASTM Std. D 714-56 mukaan seuraavasti: rakkuloiden koko arvosteltiin luvuilla 2-8, ja suurempi luku esittää pienintä rakkulakokoa, ja pienempi lukumäärä rakkuloita arvosteltiin sanoilla "vain harvoja", "jonkin verran". "keskimääräisen tiheässä" tai "tiheässä".

TAULUKKO II

Korroosion estokyky Mn_3O_4 -pölypinnoitteilla, jotka perustuvat epoksi-polyamidiysteemiin

Esimerkki n:o	Väriaine	Pinnoituksen paksuus mm	Rakkojen muodostuminen
1	Titaani-dioksidi	0,043	2 - vain harvoja
"	"	0,063	"
2	Punainen rautaoksidi	0,041	4 - jonkin verran
"	"	0,061	"
3	Sinkkikromaatti	0,041	6 - keskimääräisen tiheässä
"	"	0,069	"
4	Mn_3O_4 -pöly	0,038	4 - jonkin verran
"	"	0,056	"
5	Mn_3O_4 -pöly (suurempi määrä)	0,038	4 - keskimääräisen tiheässä
"	"	0,061	4 - jonkin verran
6	Mn_3O_4 -pöly plus sinkkikromaattia	0,036	2 - vain harvoja
"	"	0,056	4 - vain harvoja

Taulukossa II ilmoitetuista korroosiotestin tuloksista nähdään, että liuotinpohjaiset maalit, jotka perustuvat epoksi-polyamidisysteemiin, joka sisältää Mn_3O_4 -pölyväriaineita kyseessä olevan keksinnön mukaisesti, osoittavat erinomaisen hyvää korroosion estokykyä, kun niitä levitetään testilevyjen päälle. Nämä maalit, jotka sisälsivät Mn_3O_4 -pölyä, ja joita levitettiin testilevyille suhteellisen paksuksi pinnoitukseksi (so. noin 0,063 mm) olivat erikoisesti korroosion estokyvyltään yhtä hyviä tai parempia kuin maalit, jotka sisälsivät konventionaalisia väriaineita kuten titaanidioksidia ja punaista rautaoksidia. Samanlaisia tuloksia saatiin myös kun maaleja levitettiin ohuina pinnoituksina (so. noin 0,038 mm). Samoin havaitaan taulukon II tuloksista, että korroosion esto-ominaisuudet maaleilla, jotka on valmistettu tämän keksinnön mukaisesti, eivät näytä paranevan käytettäessä suurempia määriä Mn_3O_4 -pölyä.

Esimerkki 7

Valmistettiin liuotinpohjainen maali sekoittamalla keskenään 73,8 g epoksiesterihartsia, so. Epotuf 38-403 (Reichhold Chemicals); 137,3 g sinkkikromaatti-väriainetta; 24,4 g talkkia, so. Nytal 300 (R.T. Vanderbilt); 1,9 g väriaineen suspendoitumista edistävää ainetta, so. Nuosperse (Tenneco Chemicals); ja 70,9 g aromaattista liuotinta, so. ksyleeniä. Tätä seosta syötettiin sitten Myers-sekoitinlaitteen läpi hienoisuusasteeseen 6 NS (Hegman) ja lisättiin seuraavia aineosia: 188,1 g epoksiesteriä, so. Epotuf 38-403; 2,2 g 24-prosenttista lyijynaftenaattia (Tenneco Chemicals); 0,8 g 6-prosenttista kobolttinaftenaattia (Tenneco Chemicals) ja 0,5 g kuoren muodostumista estävää ainetta, so. Ex-Kin N:o 2 (Tenneco Chemicals). Näin valmistettua maalia ruiskutettiin sitten useille testilevyille, jotka oli tehty paljaasta kylmävalssatusta teräksestä (SAE 1010), jotka oli-

vat kooltaan noin 10 x 20 cm ja paksuus noin 0,038 mm ja annettiin sitten kuivua huoneilmassa noin viikon verran. Sen jälkeen testilevyihin tehtiin piirtoja yhdelle puolelle ja pantiin ne 5-prosenttiseen suolasumutusympäristöön noin 100 tunnin ajaksi. Levyjä tarkkailtiin korroosiomerkkien ilmestymisen varalta, so. ruosteen tai rakkuloiden.

Esimerkki 8

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen samoja aineosia kuin esimerkissä 7 selostetussa maalissa, paitsi että tässä tapauksessa 137,3 g sinkki-kromaattia korvattiin 161,7 g:lla TiO_2 -väriainetta. Näin saatua maalia ruiskutettiin sitten useille testilevyille, jotka oli tehty kylmävalssatusta teräksestä noin 0,038 mm paksuinen kerros ja annettiin kuivua huoneilmassa noin yksi viikko. Pinnoitettuihin levyihin vedettiin piirtoja kuten on selostettu esimerkissä 7 ja ne joutuivat samaan suolasumutusympäristöön noin 100 tunnin ajaksi. Sen jälkeen tutkittiin, oliko levyissä mitään korroosion merkkejä.

Esimerkki 9

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen samoja aineosia kuin esimerkissä 8 selostetussa maalissa, paitsi että tässä tapauksessa 161,7 g TiO_2 :ta korvattiin yhtä suurella määrällä Mn_3O_4 -pölyväriainetta. Näin valmistettua maalia ruiskutettiin useille testilevyille, jotka oli tehty paljaasta kylmävalssatusta teräksestä saman paksuinen kerros, so. 0,038 mm ja annettiin sitten kuivua huoneilmassa noin yksi viikko. Pinnoitettuja levyjä naarmutettiin toiselta sivulta ja sen jälkeen ne joutuivat samaan suolasumutusympäristöön noin 100 tunnin ajaksi. Levyjä tarkkailtiin taas korroosiomerkkien havaitsemiseksi.

Esimerkki 10

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen

samoja aineosia kuin oli käytetty esimerkissä 9 selostetussa maaliformulaatissa, paitsi että tässä tapauksessa 161,7 g Mn_3O_4 -pölyä korvattiin yhtä suurella määrällä punaista rautaoksidiväriainetta. Näin valmistettua maalia ruiskutettiin sitten useille testilevyille, jotka oli tehty paljaasta kylmävalssatusta teräksestä, noin 0,038 mm paksuinen kerros ja annettiin kuivua samoin yhden viikon verran. Pinnoitettuihin levyihin tehtiin piirtoja yhdelle sivulle ja sen jälkeen ne joutuivat samaan suolasumutusympäristään noin 100 tunnin ajaksi. Levyjä tarkkailtiin taas korroosiomerkkien löytämiseksi.

Esimerkki 11

Valmistettiin liuotinpohjainen maali sekoittaen keskenään 73,8 g epoksiesterihartsia, so. Epotuf 38-403 (Reichhold Chemicals); 241,7 g Mn_3O_4 -pölyväriainetta; ja 1,9 g väriaineen suspendoitumista edistävää ainetta, esimerkiksi Nuosperse (Tenneco Chemicals). Aineosat sekoitettiin erittäin hyvin 30 min ajan 200 kierr/min hienousasteeseen 5-6 NS (Hegman) ja sen jälkeen ne siirrettiin toiseen seokseen, joka sisälsi 148,1 g epoksiesterihartsia, so. Epotuf 38-403 (Reichhold Chemicals); 2,2 g 24-prosenttista lyijynaftenaattia; 0,8 g 6-prosenttista koboltti-naftenaattia; ja 0,5 g kuoren muodostumista ehkäisevää ainetta, so. Ex-Kin N:o 2 (Tenneco Chemicals). Tätä maalia, joka sisälsi suuremman määrän Mn_3O_4 -pölyä, suihkutettiin useille testilevyille, jotka oli tehty kylmävalssatusta teräksestä noin 0,038 mm paksuinen kerros. Levyjen annettiin kuivua huoneilmassa noin 1 viikko. Pinnoitettuja levyjä naarmutettiin yhdeltä puolelta samalla tavoin kuin aikaisemmissa esimerkeissä ja sen jälkeen ne joutuivat samaan suolasumutusympäristöön noin 100 tunnin ajaksi. Levyjä tarkkailtiin taas korroosiomerkkien löytymiseksi.

Tulokset esimerkeissä 6-11 selostetuista suolasumukorroosio-testeistä on ilmoitettu taulukossa III. Pinnoitusten korroosion estokykyä arvosteltiin saman ASTM Std D 714-56 mukaan.

TAULUKKO III

KORROOSION ESTOKYKY Mn_3O_4 -PÖLYPINNOITUKSILLA, JOTKA PERUSTUVAT
EPOKSI-ESTERISYSTEEMIIN

Esimerkki n:o	Väriaine	Pinnoituksen paksuus mm	Rakkuloiden muodostuminen
7	Sinkkikromaatti	0,036	8 - tiheässä *
8	Titaanidioksidi	0,038	2 - vain harvoja
9	Mn_3O_4	0,038	Ei lainkaan
10	Punainen rautaoksidi		8 - tiheässä *
11	Mn_3O_4 -pöly (Suurempi määrä)		Ei lainkaan

* Rakkuloita rykelmänä lähellä levyllä olevia naarmutuksia

Edellä olevasta taulukosta III nähdään, että maalit, jotka perustuvat epoksi-esterisysteemiin, ja jotka sisältävät Mn_3O_4 -pölyväriainetta, omaavat korroosion estokyvyn, joka on ylivoimaisesti parempi kuin maaleilla, jotka sisältävät konventionaalista punaista rautaoksidia, TiO_2 :ta ja sinkkikromaattiväriaineita.

Esimerkki 12

Valmistettiin liuotinpohjainen maali sekoittamalla keskenään 120,0 g Phenoxy PKHH (Union Carbide), 30 g Phenolic BKR-2620 (Union Carbide), 1,1 g suspendoitumista edistävää ainetta eli MPA-60 (NL Industries), 1,1 g suspendoitumista edistävää ainetta eli Silanox 101 (Cabot Corp.), joka on silaania, jota on käsitelty pyrogeenisellä piidioksidilla ja 179 g sinkkipölyä L-15 (Federated Metals). Sekä Phenoxy PKHH että Phenolic BKR-2620 liuotettiin Cellosolve Acetate'en (Union Carbide) - 21 % kiinteitä aineita. Seosta sekoitettiin läpikotaisin Cowles Dissolver-laitteessa riittävän pitkän ajan, niin että kaikki aineosat olivat varmasti dispergoituneet läpi koko maalin.

Näin valmistettua maalia siveltiin sitten useille testilevyille, jotka oli tehty paljaasta kylmävalssatusta teräksestä, ja jotka olivat kooltaan suunnilleen 10 x 15 cm. Levitetty pinnoitus polttokuivattiin lämpötilassa noin $177^{\circ}C$ noin 15 min. Pinnoituskalvon paksuus mitattiin. Testilevyt joutuivat suolaruiskutuskorroosio testiin standardimenetelmien mukaisesti ja levyt arvosteltiin menetelmien mukaan, jotka on selostettu ASTM:ssä (D 714-56, D 610-68).

Esimerkki 13

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen samoja aineosia kuin maalissa, joka on selostettu esimerkissä 12, paitsi että tässä tapauksessa 179 g

sinkkipölyä korvattiin 118 g:lla Mn_3O_4 -pölyväriainetta. Maaleilla, joka oli valmistettu tässä esimerkissä oli suunnilleen sama volyymiprocentti kiinteitä aineita kuin maali aikaisemmassa esimerkissä 12, so. 48 volyymi-% kiinteitä aineita. Maali siveltiin testilevyille, jotka oli tehty kylmävalssatusta teräksestä samalla tavalla kuin on selostettu esimerkissä 12. Testilevyt pantiin samaan suolaruiskutuskorroosiotestiin ja arvosteltiin saman ASTM-menetelmän mukaisesti.

Esimerkki 14

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen samoja aineosia kuin esimerkissä 13, paitsi että tässä tapauksessa käytettiin suurempi määrä Mn_3O_4 -pölyväriainetta, so. 147,5 g. Maalin kiinteiden aineiden pitoisuus oli noin 53 tilavuusprosenttia, joka oli jonkin verran korkeampi kuin maaleilla aikaisemmissa esimerkeissä 12 ja 13. Maalia levitettiin testilevyille, jotka oli tehty kylmävalssatusta teräksestä samalla tavoin kuin edellä on selostettu. Levyt joutuivat sitten samaan suolaruiskutuskorroosiotestiin ja ne arvosteltiin saman ASTM-menetelmän mukaisesti.

Tulokset suolaruiskutuskorroosiotestistä ovat seuraavassa taulukossa IV.

TAULUKKO IV

Korroosion kestävyys Mn_3O_4 -pölypinnoitteilla, jotka perustuvat fenoksihartsisysteemiin

Esimerkki	Testin kesto-aika (h)	Korroosio	Rakkuloita
12	100	8	8-Jonkin verran
"	260	7	—"
"	360	7	—"
13	100	8	6-8-Keskim. tiheässä
"	260	8	—"
"	360	5	—"
14	100	9	
"	260	4	—"
"	360	4	—"

Taulukon IV tuloksista voidaan nähdä, että maalit, jotka perustuvat fenoksihartsisysteemeihin, jotka sisältävät Mn_3O_4 -pölyväriainetta, osoittivat korroosionestokykyä, joka oli suunnilleen yhtä suuri kuin maalin korroosionestokyky, joka sisälsi sinkkipölyä, jopa 260 tuntia kestävässä testissä. On tietenkin otettava huomioon, että maalit, jotka sisältävät sinkkipölyä korroosiota estävänä väriaineena, ovat hyvin tunnettuja korkeasta kestävyystään suolaruiskutusolosuhteissa.

Esimerkki 15

Valmistettiin liuotinpohjainen maali sekoittamalla keskenään 120,0 g Phenoxy PKHH (Union Carbide); 30 g Phenolic BKR-2620 (Union Carbide); ja 118 g Mn_3O_4 -pölyväriainetta. Sekä Phenoxy PKHH että Phenolic BKR-2620 liuotettiin Cellosolve Acetate'en (Union Carbide Corp.) -21 % kiinteitä aineita. Seosta sekoitettiin läpikotaisin Cowles Dissolver-laitteessa riittävän kauan, niin että varmistettiin kaikkien aineosien tasainen jakauminen. Näin valmistetun maaliformulaatin kiinteiden aineiden pitoisuus oli noin 79 paino-% kiinteitä aineita (49 volyyymi-% kiinteitä aineita) ja Brookfield viskositeetti 1000 centipoisea kiertimen nopeudella 2 kierr/min. Näin saatua maalia levitettiin useille testilevyille, jotka olivat paljasta kylmävalssattua terästä ja kooltaan noin 10 x 15 cm. Levitetty pinnoitus polttokuivattiin noin 350°C:ssa noin 15 min ajan. Pinnoituskalvon paksuus oli noin 0,012 mm. Testilevyt joutuivat suolaruiskutuskorroosiotestiin standardimenetelmän mukaan ja levyt arvosteltiin menetelmien mukaan, joita on selostettu ASTM D-714-56 ja D-610-68.

Esimerkki 16

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen samoja aineosia kuin on käytetty maalissa, joka on selostettu esimerkissä 15, paitsi että tässä tapauksessa 118 g Mn_3O_4 -pölyä korvattiin 31,5 g:lla punaista

rautaoksidia ja 31,5 g:lla talkkia. Näin valmistetun maalin kiinteän aineen pitoisuus on noin 67 paino-% kiinteitä aineita (40 tilavuus-%) ja viskositeetti 5000 centipoisea (kiertimen nopeus 2 kierr/min). Maalia levitettiin taas levyille, jotka oli tehty kylmävalssatusta teräksestä samalla tavoin kuin on selostettu esimerkissä 15. Testilevyt joutuivat samaan suolaruiskutuskorroosiotestiin ja ne arvosteltiin saman ASTM-menetelmän mukaisesti.

Esimerkki 17

Valmistettiin liuotinpohjainen maali käyttäen samoja aineosia kuin on selostettu esimerkissä 15, paitsi että tässä tapauksessa korvattiin 118 g Mn_3O_4 -pölyväriainetta 31,5 g:lla mustaa rautaoksidia ja 31,5 g:lla talkkia. Näin valmistetun maalin kiinteiden aineiden pitoisuus oli 67 paino-% kiinteitä aineita (40 tilavuus-% kiinteitä aineita) ja viskositeetti 7500 centipoisea (kiertimen nopeus 2 kierr/min). Näin saatua maalia levitettiin testilevyille, jotka oli tehty kylmävalssatusta teräksestä samalla tavoin kuin on selostettu esimerkissä 15. Levitetyn pinnoituksen paksuus oli jälleen noin 0,012 mm. Testilevyt joutuivat samaan suolaruiskutuskorroosiotestiin ja niitä arvosteltiin jälleen saman ASTM-menetelmän mukaisesti.

Tulokset suolaruiskutuskorroosiotestistä esimerkeissä 15-17 on annettu taulukossa V.

TAULUKKO V

Mn_3O_4 -pölypinnoitusten korroosionestämiskyky verrattuna pinnoituksiin, jotka sisältävät rautaoksidiväriaineita

Esimerkki	Testin kesto-aika (h)	Korroosio	Rakkuloita
15	100	6	6-Jonkin verran
"	245	4	"-"
16	100	5	6-Keskimääräisen tiheässä
"	245	3	"-"
17	100	5	6-Jonkin verran
"	245	1	6-Keskim. tiheässä

Taulukossa V esitetyistä tuloksista voidaan nähdä, että maaleilla, jotka perustuvat fenoksihartsisysteemiin ja sisältävät Mn_3O_4 -pölyväriainetta, oli korroosionestokyky ylivoimaisesti parempi kuin maaleissa, jotka sisälsivät joko punaista rautaoksidia tai mustaa rautaoksidia väriaineina. Tämä ylivoimaisesti parempi estokyky voitiin havaita erikoisesti pitempien testikausien jälkeen eli jopa 245 tunnin jälkeen.

Patenttivaatimukset

1. Liuotinpohjaisessa maalissa, joka sisältää pääsiallisesti hartsisideainetta, väriainetta ja liuotinta, suoritettava parannus mainitun maalin korroosion esto-ominaisuuksien parantamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainittu parannus saadaan aikaan lisäämällä väriainetta, joka on hienojakoisia mangaanomangaanioksidipölyhiukkasia, mainittuun maaliin.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liuotinpohjainen maali, t u n n e t t u siitä, että mainittu mangaanomangaanioksidiväriaine on Mn_3O_4 -pölyä, jolla on seuraavat tyypilliset fysikaaliset ominaisuudet:
 - a) kemiallinen koostumus, joka sisältää ainakin 96 paino-% mangaanomangaanioksidia, ja tasapainossa on seos, joka sisältää kalsiumoksidia, magnesiumoksidia, kaliumoksidia ja piidioksidia sekä vähemmän kuin noin 1 paino-% vapaata mangaanimetallia ja
 - b) hiukkaskoko on sellainen, että 98 % hiukkasista on pienempiä kuin noin $10\mu m$.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen maali, t u n n e t t u siitä, että se sisältää noin 10-30 painoprosenttia hartsisideainetta, noin 20-35 painoprosenttia Mn_3O_4 -pölyväriainetta, 2-25 painoprosenttia valinnanvaraisia väriaineita, sekä väriaineen jatko- ja täyteaineita ja korroosion estoaineita, 0-1,5 painoprosenttia väriaineen suspendoitumista edistävää ainetta ja 30-90 painoprosenttia liuotinta.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen liuotinpohjainen maali, t u n n e t t u siitä, että mainittu hartsisideaine on epoksihartsiyhdiste, joka on johdettu bisfenoli A:sta ja epikloorihydriinistä, jotka on kovetettu polyamiineilla, jotka on valittu ryhmästä, johon

kuuluvat polyaminoamidit, dietyleenitriamiini, trietyleenitetra-amiini ja hiiliterva-amiinit.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen liuotinpohjainen maali, t u n n e t t u siitä, että mainittu hartsisideaine on ilmassa kuivuvaa hartsiyhdistettä, joka on peräisin bisfenoli A:n diglysidyylicetterin ja kasvisöljyn rasvahappojen reaktiosta.
6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen liuotinpohjainen maali, t u n n e t t u siitä, että mainittu hartsisideaine on liuottimeen liukeneva hartsiyhdiste, joka on bisfenoli A:n polyhydroksieetteriä, joka on saatu bisfenoli A:n ja epikloorihydriinin reaktiosta.
7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen liuotinpohjainen maali, t u n n e t t u siitä, että mainittu hartsisideaine on alkyylisilikaattia, joka on valmistettu hydrolysoimalla tai polymeroimalla tetraetyylisilikaattia, alkoholia ja glykolia.
8. Patenttivaatimuksen 3 mukainen liuotinpohjainen maali, t u n n e t t u siitä, että mainittu liuotin valitaan ryhmästä, johon kuuluvat ketonit, aromaattiset liuottimet ja ketonien ja aromaattisten liuottimien seokset.
9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen liuotinpohjainen maali, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vielä lisääainetta, joka parantaa kalvon ominaisuuksia, ja joka on ureahartsia tai etyylialkoholia.
10. Patenttivaatimuksen 3 mukainen liuotinpohjainen maali, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vielä viskositeettia säätelevää ainetta.

11. Patenttivaatimuksen 3 mukainen liuotinpohjainen maali, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vielä kaasun kehittymistä ehkäisevää tai vettä sitovaa ainetta.

12. Mangaanomangaanioksidiväriaine käytettäväksi jonkin patenttivaatimuksen 1-11 mukaisessa liuotinpohjaisessa maalissa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää pölyhiukkasia, joiden muoto on pallomainen, ja joista 99 % läpäisee 325 meshin Tyler-seulan, ja jotka sisältävät 96-98 paino-% Mn_3O_4 :a.

Patentkrav

1. En i ett lösningsmedelsbaserat färgformulat innehållande huvudsakligen hartsbindemedel färgämne och lösningsmedel utförd förbättring för att förbättra färgformulatets korrosionsförhindrande egenskaper, k ä n n e t e c k n a d av, att nämnda förbättring åstadskomms genom tillsats av färgämne bestående av finfördelade manganomanganoxid-damm-partiklar till nämnda färgformulat.
2. Lösningsmedelsbaserat färgformulat enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda manganomanganoxidfärgämne är Mn_3O_4 -damm med följande typiska fysikaliska egenskaper:
 - a) en kemisk sammansättning innehållande åtminstone 96 vikt-% manganomanganoxid, varvid en blandning innehållande kaliumoxid, magnesiumoxid, kaliumoxid och kiseldioxid samt mindre än 1 vikt-% fri manganmetall är i järnvikt, och
 - b) partikelstorleken är sådan, att 98 % av partiklarna är mindre än ca 10 μm .
3. Lösningsmedelbaserat färgformulat enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller ca 10-30 vikt-% hartsbindemedel ca 20-35 vikt-% Mn_3O_4 -dammfärgämne, 2-25 vikt-% valbara färgämnen samt uttömnings- och fyllnadsmedel och korrosionsförhindrande ämnen, 0-1,5 vikt-% medel för att befrämja färgämnets suspendering och 30-90 vikt-% lösningsmedel.
4. Lösningsmedelbaserat färgformulat enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda hartsbindemedel är en epoxihartsförening, som härlemts ur bisfenol A och epiklorhydrin, vilka härdats medelst polyaminer valda ur en grupp bestående av polyaminoamider, dietylentriamin, trietylentetramin och koltjäraminer.

5. Lösningsmedelsbaserat färgformulat enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda hartsbindemedel är en lufttorkande hartsförening, som erhållits ur en reaktion mellan diglycidyletern till bisfenol A och fettsyror av växtoljer.
6. Lösningsmedelsbaserat färgformulat enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda hartsbindemedel är en i ett Lösningsmedel löslig hartsförening, som är en sådan polyhydroxieter till bisfenol A som erhållits ur reaktionen mellan bisfenol A och epiklorhydrin.
7. Lösningsmedelsbaserat färgformulat enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda hartsbindemedel är alkylsilikat, som framställts genom hydrolys eller polymerisation av tetraetylsilikat, alkohol och glykol.
8. Lösningsmedelsbaserat färgformulat enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda Lösningsmedel valts ur en grupp bestående av ketoner, aromatiska Lösningsmedel samt blandningar av ketoner och aromatiska Lösningsmedel.
9. Lösningsmedelsbaserat färgformulat enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att det dessutom innehåller ett tillsatsämne, som förbättrar filmegenskaperna, bestående av ureaharts eller etylalkohol.
10. Lösningsmedelsbaserat färgformulat enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att det dessutom innehåller ett viskositetsreglerande medel.
11. Lösningsmedelsbaserat färgformulat enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att det dessutom innehåller ett ämne, som förhindrar gasbildning eller binder vatten.
12. Manganomanganoxidfärgämne för användning i Lösningsmedelsbaserat färgformulat enligt något av patentkraven 1-11, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller dammpartiklar med klotlik form, av vilka 99 % tränger igenom en Tyler-sil på 325 mesh och vilka innehåller 96-98 vikt-% Mn_3O_4 .

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 325 979 (C 09 d 5/10).
357 571 (C 09 d 5/10).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 975 322 (C 08 L 91/00).