FI0001046338



(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 104633 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **15.03.2000**

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C09D 5/08, 7/12, 7/14

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **915044**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **25.10.1991**

(24) Alkupäiva - Löpdag **25.10.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **27.04.1992**

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

26.10.1990 US 603383 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •Buckman Laboratories International, Inc., 1256 North McLean Boulevard, Memphis, TN 38108-0305, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Dalton,Dennis L., 40 Autumn Grove Cove, Cordova, TN 38018, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Korroosionestoaine, menetelmä metallipinnan korroosion vähentämiseksi sen avulla, sitä sisältävä päällystyskoostumus ja sillä päällystetty pinta
Korrosionsinhibitor, förfarande för minskning av korrosion på en metallyta, överdragskomposition innehållande denna och en yta överdragen med den

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

---

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee kalsiumboraatin ja aminokarboksylaatin synergististä yhdistelmää käytettäväksi korroosionestoaineena päällystyskoostumuksissa. Korroosionestoaine on edullisesti jauhe, joka on muodostettu käsittelemällä kalsiumboraattia aminokarboksylaatilla.

Uppfinningen avser en synergistisk kombination av ett kalciumborat och ett aminokarboxylat för användning som korrosionsinhibitor i beläggningskompositioner. Korrosionsinhibitorn är företrädesvis ett pulver, vilket bildas genom behandling av ett kalciumborat med ett aminokarboxylat.

Korroosionestoaine, menetelmä metallipinnan korroosion vähentämiseksi sen avulla, sitä sisältävä päällystyskoostumus ja sillä päällystetty pinta

Tämä keksintö koskee korroosioestoainetta, joka on tarkoitettu käytettäväksi päällystyskoostumuksissa, kuten pohjamaaleissa tai maaleissa. Tämä korroosionestoaine sisältää kalsiumboraatin ja aminokarboksylaatin synergistisiä yhdistelmiä.

Kuten on alalla tunnettua, korroosionestoaineita sisällytetään päällystyskoostumuksiin antamaan alla oleville metallipinnoille suoja tai parannettu suoja hapettumista ja sähkökemiallista korroosiota vastaan. Tunnettuihin korroosionestoaineisiin kuuluvat sinkkikromaatti, strontiumkromaatti, bariummetaboraatti, kalsiumboraatti, sinkkifosfaatti, kalsiumboorisilikaatti ja sinkkifosfoksidi. Nämä kaikki tunnetut estoaineet ovat jauhettuja pigmenttejä, joita sisällytetään päällystysformuloihin sekoituksella, jossa käytetään suuria leikkausvoimia, pigmentin jauhamisvaiheen aikana muiden tavallisten pigmenttien, kuten titaanidioksidin, kalsiumkarbonaatin, saven, kiilteen ja bariumsulfaatin ohella.

Kalsiumboraatit ovat tunnettuja korroosionestoaineita. Korroosiota estäviä päällystyskoostumuksia, jotka sisältävät kalsiummetaboraattia, kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 380 836, joka mainitaan tässä viitteenä. Kun kalsiumboraatteja käytetään yksinään päällystyskoostumuksissa, ne voivat kuitenkin aiheuttaa päällysteen alttiutta rakkuloiden muodostukseen metallipinnalle levittämisen jälkeen. Katso esimerkkiä.

Alan kirjallisuudessa on jokin aika sitten kuvattu aminokarboksylaattituotteen COTROL 18 - 8, kemialliselta nimeltään sinkkibis[3-N,N-dipropyyliamino]propionaatti (Cas Chem, Inc., jälleenmyyjä Buckman Laboratories, Inc.), käyttöä nestemäisenä korroosionestoaineena. Toisin kuin

perinteisiä korroosionestoaineita, jotka ovat pigmentin tai jauheen muodossa, aminokarboksylaattituotetta, joka on neste, ei sisällytetä päällystyskoostumuksiin pigmentinjauhamisvaiheen aikana vaan myöhemmän vetelöitysvaiheen aikana muiden nestemäisten komponenttien, ts. hartsiemulsioiden, dispergointiaineiden jne. ohella. Kun aminokarboksylaattia käytetään yksinään korroosion estämiseen päällystyskoostumuksessa, voi päällystyskoostumus olla altis valmiin päällysteen pehmenemiselle ja sen ja metallipinnan välisen adheesion häviämiselle. Niinpä päällystyskoostumus, joka sisältää aminokarboksylaattia, kuten tuotetta COTROL 18 - 8, saattaa irrota metallipinnasta, johon se on levitetty, ja jättää pinnan suojaamattomaksi.

Tämän keksinnön yhtenä päämääränä on tarjota käyttöön korroosionestoaine, joka parantaa päällystyskoostumuksen korroosionkestoa ja voi vähentää päällysteen alttiutta rakkuloiden muodostumiselle, pehmenemiselle ja adheesion häviämiselle. Tämän keksinnön yhtenä lisäpäämääränä on tarjota käyttöön korroosionestoaine, jolla on edellä mainitut ominaisuudet ja joka voi olla helposti ja rutiininomaisesti käsiteltävässä muodossa, kuten pigmenttinä tai jauheena. Lisäksi tämän keksinnön yhtenä päämääränä on tarjota käyttöön (1) päällystyskoostumus, joka sisältää tällaista korroosionestoainetta, (2) menetelmä korroosiolle alttiin pinnan, kuten metallipinnan, korroosion estämiseksi tai vähentämiseksi, jossa käytetään tätä korroosionestoainetta ja (3) tätä korroosionestoainetta sisältävällä koostumuksella päällystetty pinta.

Edellä mainitut päämäärät voidaan saavuttaa korroosionestoaineella, joka sisältää synergistisesti vaikuttavan määrän kalsiumboraattia ja aminokarboksylaattia, joka on kauppanimellä COTROL 18-8 saatavissa oleva tai sen tyyppinen tuote. Metallipinnan korroosio voidaan estää tai sitä voidaan vähentää päällystämällä metallipinta päällystyskoostumuksella, joka sisältää korroosiota vähentävän määrän tätä korroosionestoainetta.

Tämän keksinnön mukainen korroosionestoaine sisältää kalsiumboraatin ja aminokarboksylaatin synergististä yhdistelmää. Synergistinen yhdistelmä voidaan saada aikaan ainakin kahdella tavalla: 1) lisäämällä päällystyskoostumukseen synergistisesti vaikuttavat määrät kalsiumboraattia ja aminokarboksylaattia erikseen ja 2) käsittelemällä kalsiumboraatti aminokarboksylaatilla, jolloin muodostuu käsitelty kalsiumboraattipigmentti tai -jauhe, jolloin kalsiumboraattia ja aminokarboksylaattia on läsnä synergistisesti vaikuttavat määrät.

Käytettäväksi soveltuva kalsiumboraatti voi olla mikä tahansa saatavissa oleva muoto, kuten kalsiumboraatti, kalsiumortoboraatti, kalsiummetaboraatti, kalsiumpyroboraatti, kalsiumseskviboraatti tai niiden hydraatit, mainittuihin kuitenkaan rajoittumatta. Edullinen kalsiumboraatti on kalsiummetaboraatti tai sen hydraatti. Kalsiummetaboraattia myy American Borate Company, Virginia Beach, Va tuotteena TURKISH COLEMANITE.

Keksinnön yhteydessä edullisesti käytettävä aminokarboksylaatti on edellä kuvattu tuote COTROL 18 - 8, jota myy Cas Chem, Inc. ja jonka jälleenmyyjä on Buckman Laboratories, Inc. Tätä nestemäistä aminokarboksylaattia testattiin päällysteissä yhdessä perinteisten kalsiumboraattikorroosionestoaineiden kanssa kustannuksiltaan edullisimpien optimaalisten käyttöpitoisuuksien määrittämiseksi. Yllättävästi havaittiin, että aminokarboksylaatin käyttö kalsiumboraatin läsnä ollessa voi saada aikaan parantuneen suojan korroosiota vastaan, joka parempi kuin kummallakaan näistä korroosionestoaineista yksinään käytettynä, ja tarjota myös muita toimintakykyetuja.

Tämän keksinnön ensimmäinen suoritusmuoto toteutetaan lisäämällä kalsiumboraattia ja aminokarboksylaattia erikseen päällystyskoostumukseen niiden yhteismäärän ollessa kuitenkin synergistisesti päällystettävän metallipinnan korroosiota estävä tai ainakin vähentävä. Kalsium-

boraatti lisätään pigmentinjauhamisvaiheen aikana; aminokarboksylaatti lisätään vetelöitysvaiheessa lisättäessä muita nesteitä.

Toisessa ja edullisessa suoritusmuodossa yhdistetään fysikaalisesti kalsiumboraatti ja aminokarboksylaatti yhdeksi tuotteeksi ennen lisäämistä päällystyskoostumukseen. Tämä suoritusmuoto mahdollistaa edullisesti molempien estoaineiden lisäämisen päällystyskoostumuksiin yhtenä pigmentti- tai jauhemuodossa olevana korroosionestoaineena. Tällä yhdellä korroosionestoaineella voi olla normaalien kuivien pigmenttituotteiden ominaisuudet ja sitä voidaan käsitellä samalla tavalla kuin perinteisiä korroosionestopigmenttejä.

Tämä toisen suoritusmuodon mukainen korroosionestoaine lisätään päällystyskoostumukseen edullisesti pigmentinjauhamisvaiheessa alalla vallitsevan rutiinikäytännön mukaisesti. Tämä korroosionestoaine voidaan valmistaa käyttämällä tavanomaisia nesteen ja jauheen sekoitusmenetelmiä, kuten suihku-pyöritysrumpusekoitusta, suihkukuivausta tai muita tavanomaisia menetelmiä.

Keksinnön kummankin suoritusmuodon mukaiset korroosionestoaineet sisältävät synergistisesti vaikuttavat määrät kalsiumboraattia ja aminokarboksylaattia pinnan korroosion vähentämiseksi tai estämiseksi. Näitä komponentteja yhdistetään edullisesti suunnilleen suhteessa 99:1 - 75:25. Kummassakin suoritusmuodossa, ja erityisesti edellä esitetyssä toisessa suoritusmuodossa, komponentteja yhdistetään edullisemmin suunnilleen suhteessa 99:1 - 80:20. Edullisin suhde kalsiumboraatin ja aminokarboksylaatin välillä on 90:10 kummankin suoritusmuodon ollessa kyseessä.

Päällystettävän pinnan aiotun käyttötarkoituksen mukaan keksinnön mukaista korroosionestoainetta voidaan lisätä päällystyskoostumukseen edullisesti noin 0,5 - 50 paino-% päällystyskoostumuksesta. Suuremmat määrät kor-

roosionestoainetta päällystyskoostumuksessa ovat hyvin edullisia, kun päällystettävää pintaa käytetään korroosiota edistävässä ympäristössä.

Tämän keksinnön mukaista korroosionestoainetta voidaan käyttää tavanomaisissa lateksipohjaisissa ja öljypohjaisissa päällystyskoostumuksissa, kuten pohjamaaleissa tai maaleissa. Korroosionestoaine voi olla yhteensopiva tällaisissa päällystyskoostumuksissa käytettävien tavanomaisten hartsien kanssa.

Seuraavan esimerkin tarkoituksena on valaista keksintöä.

Esimerkki

Valmistettiin taulukossa 1 esitettävän koostumuksen mukainen valkoinen, vahvasti polymeroitua öljyä sisältävä alkydipohjamaalipäällystyskoostumus. Tämä koostumus jaettiin kolmeen osaan ja kuhunkin lisättiin 5,0 paino-% korroosionestoainetta. Päällystyskoostumus 1 sisälsi kalsiummetaboraattia, tuotetta TURKISH COLEMANITE, ainoana korroosionestoaineena. Aminokarboksylaattia, tuotetta COTROL 18 - 8, sisällytettiin ainoana korroosionestoaineena päällystyskoostumukseen 2. Koostumukseen 2 aminokarboksylaatti lisättiin toisessa vaiheessa yhdessä muiden nesteiden kanssa. Päällystyskoostumus 3 sisälsi korroosionestoainetta, joka sisälsi synergistisesti vaikuttavan määrän kalsiumboraattia, tuotetta TURKISH COLEMANITE, ja aminokarboksylaattia, tuotetta COTROL 18 - 8, keksinnön ensimmäisen suoritusmuodon mukaisesti. Kutakin päällystyskoostumusta levitettiin vahvasti polymeroitua öljyä sisältävinä alkydipohjamaaleina kylmävalssatuille Q-paneeleille.

Taulukko 1

Valkoinen vahvasti polymeroitua öljyä sisältävä pohjamaalikoostumus

	kg/m³	paino-%
Beckosol P-470-70 (10-060), alkydihartsi	256,4	18,8
Lakkabensiini, liuotin	59,9	4,4
Soijalesitiini, dispergointiaine	3,6	0,3
Bentone 38 Gel, sakeutusaine	30,0	2,2
Korroosionestoaine	68,3	5,0
Ti-Pure R-900, titaanidioksidi	299,6	22,0
Nytal 300, talkki	263,6	19,3

Jauhettiin suurinopeuksisella myllyllä, lisättiin seuraavat aineosat:

Beckosol P-470-70 (10-060), alkydihartsi	256,4	18,8
6 % Zirco, kuivatusaine	7,2	0,5
6 % Cobalt Naphthalene, kuivatusaine	1,2	0,1
ASA, kuortumisenestoaine	2,4	0,2
Lakkabensiini, liuotin	102,0	8,4
	1370,9	100,0

Taulukossa 2 esitetään päällystyskoostumusten korroosionkesto standardin ASTM B117 mukaisen 425 tuntia kestäneen suolasuihkukäsittelyn jälkeen. Arvosanat annettiin standardin ASTM D610 mukaisesti, jolloin 10 = ei korroosiota ja 0 = korroosiota koko päällystepinnalla.

Taulukko 2

Päällysteen nro	Estoaine	Korroosio-arvosana
1	5 % kalsiumboraattia	7
2	5 % aminokarboksylaattia	7
3	4,5 % kalsiumboraattia 0,5 % aminokarboksylaattia	9

Taulukossa 3 esitetään päällystekoostumusten kyky vastustaa rakkuloiden muodostumista standardin ASTM B117 mukaisen 425 tuntia kestäneen suolasuihkukäsittelyn jälkeen. Arvosanat annettiin standardin ASTM D714 mukaisesti,

jolloin 10 = ei rakkuloita ja 0 = suuria rakkuloita; F = harvassa, M = keskinkertaisesti, MD = keskinkertaisen tiheästi ja D = tiheästi.

Taulukko 3

Päällysteen nro	Estoaine	Kyky vastustaa rakkuloiden arvosana (t)
1	5 % kalsiumboraattia	4 M
2	5 % aminokarboksylaattia	7 MD
3	4,5 kalsiumboraattia + 0,5 % aminokarboksylaattia	10

Taulukossa 4 esitetään päällystekoostumusten yhtenäisyys standardin ASTM B117 mukaisen 425 tuntia kestäneen suolasuihkukäsittelyn jälkeen.

Taulukko 4

Päällysteen nro	Estoaine	Päällysteen yhtenäisyys
1	5 % kalsiumboraattia	Kova kalvo/ hyvä adheesio
2	5 % aminokarboksylaattia	Pehmeämpi kalvo, raaputettavissa irti paneelista
3	4,5 % kalsiumboraattia + 0,5 % aminokarboksylaattia	Kova kalvo/ hyvä adheesio

Kuten edellä esitetyistä tuloksista havaitaan, tämän keksinnön mukainen korroosionestoainetta sisältävä päällyste sai aikaan teräspaneelien paremman suojauksen korroosiota vastaan kuin kumpikaan kalsiumboraatti- tai aminokarboksylaattikorroosionestoainetta erikseen sisältävistä päällysteistä. Tämän keksinnön mukainen synergistinen korroosionestoaine ei pelkästään saanut aikaan parem-

paa suojaa korroosiota vastaan vaan myös muita parannuksia kumpaankin yksittäiseen estoaineeseen nähden: (1) estoaineiden synergistinen yhdistelmä ei aiheuttanut rakkuloiden muodostumista päällysteessä tämän ollessa alttiina syövyttävälle suolasumuympäristölle, kun taas kalsiumboraatilla yksinään käytettynä on haittana rakkulamuodostuksen aiheuttaminen; (2) synergistinen yhdistelmä ei aiheuttanut kalvon pehmenemistä tai päällystekalvon ja metallipinnan välisen adheesion heikkenemistä suolasumukäsittelyn jälkeen, kun taas aminokarboksylaatilla yksinään käytettynä esiintyi jonkin verran pehmenemistä ja adheesion heikkenemistä.

Patenttivaatimukset:

1. Korroosionestoaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää synergistisesti vaikuttavan määrän kalsiumboraattia ja aminokarboksylaattia, joka on kauppanimellä COTROL 18-8 saatavissa oleva tai sen tyyppinen tuote.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen korroosionestoaine, t u n n e t t u siitä, että kalsiumboraatti on jauhe ja se käsitellään mainitulla aminokarboksylaatilla.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen korroosionestoaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää korroosiota vähentävän määrän kalsiumboraattia ja aminokarboksylaattia, jolloin kalsiumboraatin suhde aminokarboksylaattiin on suunnilleen 99:1 - 75:25.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen korroosionestoaine, t u n n e t t u siitä, että suhde on 99:1 - 80:20.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen korroosionestoaine, t u n n e t t u siitä, että suhde on noin 90:10.

6. Menetelmä metallipinnan korroosion vähentämiseksi, t u n n e t t u siitä, että pinta päällystetään korroosiota vähentävällä määrällä patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaista korroosionestoainetta.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että korroosionestoainetta on läsnä korroosion estävä määrä.

8. Päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukaista korroosionestoainetta.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että korroosionestoainetta lisätään päällystyskoostumukseen noin 0,5 - 50 paino-% päällystyskoostumuksesta.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että päällystyskoostumus on maali.

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että kalsiumboraatti on kalsiummetaboraatti.

12. Pinta, t u n n e t t u siitä, että se on päällystetty jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukaisella korroosionestoaineella.

Patentkrav

1. Korrosionsinhibitor, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller en synergistiskt verkande mängd av kalciumborat och aminokarboxylat som är en med handelsnamnet COTROL 18-8 tillgänglig eller liknande produkt.

2. Korrosionsinhibitor enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att kalciumboratet är ett pulver och det behandlas med nämnda aminokarboxylat.

3. Korrosionsinhibitor enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller en korrosion inhiberande mängd av kalciumborat och aminokarboxylat, varvid förhållandet kalciumborat till aminokarboxylat är ca 99:1 - 75:25.

4. Korrosionsinhibitor enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d av att förhållandet är 99:1 - 80:20.

5. Korrosionsinhibitor enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d av att förhållandet är ca 90:10.

6. Förfarande för minskning av korrosion på en metallyta, k ä n n e t e c k n a t av att ytan överdras med en korrosion inhiberande mängd av en korrosionsinhibitor enligt patentkrav 1 eller 2.

7. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t av att korrosionsinhibitorn är närvarande i en korrosion inhiberande mängd.

8. Överdragskomposition, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller en korrosionsinhibitor enligt något av patentkraven 1 - 5.

9. Överdragskomposition enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d av att korrosionsinhibitorn sätts till överdragskompositionen i en mängd av ca 0,5 - 50 vikt-% av överdragskompositionen.

10. Överdragskomposition enligt patentkrav 9, k ä n n e t e c k n a d av att överdragskompositionen är en färg.

11. Överdragskomposition enligt patentkrav 9 eller 10, k ä n n e t e c k n a d av att kalciumboratet är kalciummetaborat.

12. Yta, k ä n n e t e c k n a d av att den har överdragits med en korrosionsinhibitor enligt något av patentkraven 1 - 5.