(19) Bureau voor de Industriële Eigendom Nederland

(11) **1003334**

(12) **C OCTROOI[20]**

(21) Aanvrage om octrooi: **1003334**

(22) Ingediend: **13.06.96**

(51) Int.Cl.[6]
C09D5/08, C09D5/03

(30) Voorrang:
14.06.95 CH 176595

(41) Ingeschreven:
17.12.96 I.E. 97/02

(47) Dagtekening:
26.08.97

(45) Uitgegeven:
03.11.97 I.E. 97/11

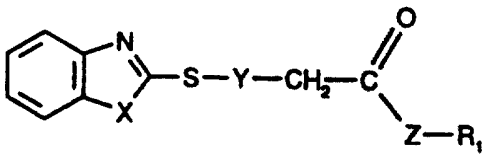
(73) Octrooihouder(s):
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. te Bazel, Zwitserland (CH).

(72) Uitvinder(s):
Adalbert Braig te Binzen (DE)
Hugh Stephen Laver te Reinach (CH)

(74) Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

(54) **Corrosie-remmers in poederbekledingen.**

(57) De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een poederbekledingssamenstelling, die a) een organisch filmvormend bindmiddel en b) als corrosie-remmer i) ten minste een verbinding met de formule I en ii) ten minste een met calcium gemodificeerd silicaat-pigment omvat. Tevens heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze voor het beschermen van een corrodeerbaar metaalsubstraat, welke het op dit substraat aanbrengen van een poederbekledingssamenstelling van a) een organisch filmvormend bindmiddel en b) als corrosie-remmer i) ten minste een verbinding met de formule I en ii) ten minste een met calcium gemodificeerd silicaat-pigment, en dit vervolgens harden, omvat. Verder heeft de uitvinding betrekking op een bekledingsfilm, die wordt aangebracht op een metaalsubstraat en die wordt gehard volgens de bovenstaande werkwijze.



(I)

NL C 1003334

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Corrosie-remmers in poederbekledingen

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op poederbekledingssamenstellingen, die een organisch filmvormend bindmiddel en, als corrosie-remmer, een mengsel, bestaande uit ten minste twee verschillende soorten corrosie-remmers, omvatten en op de toepassing daarvan voor het beschermen van metallieke oppervlakken.

De toepassing van heterocyclische zuren en de zouten daarvan als corrosie-remmers in bekledingssamenstellingen is bekend en wordt bijvoorbeeld in US-A-4.612.049 beschreven.

De toepassing van anti-corrosie-pigmenten, zoals bijvoorbeeld met calcium gemodificeerd silicaat-pigment, is bekend en wordt bijvoorbeeld beschreven in: EP-A-0.046.057; blad met veiligheidsgegevens van Grace GmbH in Worms (Duitsland) voor Shieldex® van 4 augustus 1986; verkoopbrochure van Grace GmbH in Worms (Duitsland) voor Shieldex®, bladzijden 1-16 (1986); of T. Fletcher, Phänomen Farbe 13 (12), bladzijden 26-28 (1993).

Poederbekleden is een bekende technologie en wordt bijvoorbeeld beschreven in DE-A-4.237.594; WO-A-94/03545; US-A-5.153.252; WO-A-92/11307; EP-A-0.471.409; WO-A-92/00342; WO-A-91/14745; EP-A-0.389.080; EP-A-0.371.528 of DE-A-3.737.495. In het algemeen omvat poederbekleden het fluïdiseren van een poeder, onder toevoer van lucht, het elektrostatisch laden daarvan en het aanbrengen daarvan op een geaard, bij voorkeur metalliek substraat. Vervolgens wordt het substraat verhit en het aangehechte poeder smelt, coalesceert en vormt een coherente film op het metaaloppervlak. Daar bij poederbekleden geen oplosmiddelen worden gebruikt, is deze technologie bijzonder milieuvriendelijk.

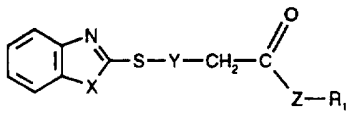
Thans is gevonden dat een mengsel van twee verschillende soorten corrosie-remmers bijzonder geschikt is als corrosie-remmer in poederbekledingssamenstellingen voor het beschermen van metallieke oppervlakken. Deze mengsels van corrosie-remmers in poederbekledingen remmen in het bijzonder de kruipcorrosie op metallieke substraten, zoals bijvoorbeeld aluminium. Het probleem van de kruipcorrosie op met organische stoffen beklede metaalsubstraten, zoals bijvoorbeeld aluminium, is bekend en wordt bijvoorbeeld beschreven door H. Haagen et al., Farbe und Lack 96, 509-513 (1990) of G. Steele, Polymers Paint Colour Journal, 184, 90-95 (1994). De afzonderlijke corrosie-remmers,

in poederbekledingen, verschaffen ofwel geen bescherming, ofwel een mate van bescherming die onvoldoende is voor praktische doeleinden, van het metaaloppervlak tegen kruipcorrosie. Het nieuwe mengsel van corrosie-remmers in poederbekledingen leidt tot corrosie-bescherming van het metallieke oppervlak zonder een omslachtige voorbehandeling van het metaal, bijvoorbeeld fosfatiseren, chromatiseren of anodiseren van zink. De toepassing van chromaat-bevattende pigmenten, bijvoorbeeld strontiumchromaat, of van zinkstof in de poederbekleding kan worden weggelaten.

Deze uitvinding verschaft derhalve poederbekledingssamenstellingen, die

a) een organisch, filmvormend bindmiddel en

b) als corrosie-remmer i) ten minste een verbinding met de formule I



(I)

waarin

R_1 waterstof, C_1-C_{12} alkyl of C_5-C_{12} cycloalkyl is,

X zuurstof, zwavel of -NH- is,

Y een direkte binding, methyleen, $>CH-CO_2R_1$ of $-CH_2-CH(CO_2R_1)-$ is en

Z zuurstof of $>N-R_1$ is; en ii) ten minste een met calcium gemodificeerd silicaat-pigment omvatten.

Alkyl met maximaal 12 koolstofatomen is een vertakte of onvertakte groep, zoals bijvoorbeeld methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl, isopentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl, n-heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-methylheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-tetramethylpentyl, nonyl, decyl, undecyl, 1-methylundecyl, dodecyl of 1,1,3,3,5,5-hexamethylhexyl. Een voorkeursdefinitie van R_1 is bijvoorbeeld C_1-C_{10} alkyl, in het bijzonder C_1-C_8 alkyl, bijvoorbeeld C_1-C_6 alkyl. Een definitie van R_1, die bijzondere voorkeur heeft, is bijvoorbeeld C_1-C_4 alkyl, in het bijzonder methyl of ethyl.

C_5-C_{12} cycloalkyl is bijvoorbeeld cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl, cyclodecyl of cyclododecyl. Er wordt bijvoorbeeld voorkeur gegeven aan C_5-C_8 cycloalkyl, in het bijzonder C_5-C_7 cycloalkyl, bijvoorbeeld cyclohexyl.

Poederbekledingen die van belang zijn, zijn bekledingen, welke als component (i) te minste een verbinding met de formule I omvatten, waarbij X zwavel is.

De voorkeur wordt gegeven aan poederbekledingen, die als component (i) ten minste een verbinding met de formule I omvatten, waarbij R_1 waterstof is en Z zuurstof is.

Tevens wordt de voorkeur gegeven aan poederbekledingen, die als component (i) ten minste een verbinding met de formule I omvatten, waarbij Y $>CH-CO_2R_1$ is.

Op overeenkomstige wijze wordt de voorkeur gegeven aan poederbekledingen, die als component (i) ten minste een verbinding met de formule I omvatten, waarbij

R_1 waterstof, C_1-C_8 alkyl of C_5-C_8 cycloalkyl is,

X zuurstof of zwavel is,

Y een direkte binding, methyleen, $>CH-CO_2R_1$ of $-CH_2-\underset{|}{C}H-CO_2R_1$ is en

Z zuurstof is.

Op overeenkomstige wijze zijn poederbekledingen van belang, die als component (i) ten minste een verbinding met de formule I omvatten, waarbij

R_1 waterstof is,

X zwavel is,

Y een direkte binding, methyleen, $>CH-CO_2R_1$ of $-CH_2-\underset{|}{C}H-CO_2R_1$ is en

Z zuurstof is.

Bijzonder belang wordt gehecht aan poederbekledingen, die als component (i) ten minste een verbinding met de formule I omvatten, waarbij

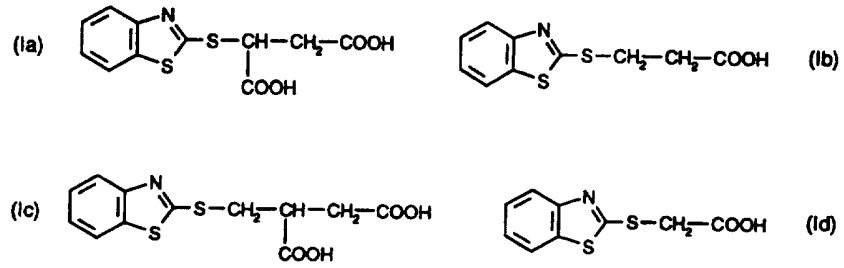
R_1 waterstof is,

X zwavel is,

Y $>CH-CO_2R_1$ is en

Z zuurstof is.

Poederbekledingen die een zeer bijzondere voorkeur hebben zijn bekledingen, die als component (i) ten minste een verbinding met de formule Ia, Ib, Ic of Id omvatten



Er wordt belang gehecht aan poederbekledingen, die als component (ii) ten minste een met calcium gemodificeerd silicaat-pigment, waarbij het calcium-gehalte 2 tot 7 gew.% bedraagt, omvatten.

De verbindingen met de formule I zijn bekend en de bereiding daarvan wordt bijvoorbeeld in US-A-4.612.049 beschreven.

De bereiding van met calcium gemodificeerd silicaat-pigment is bekend en wordt bijvoorbeeld in EP-A-0.046.057; blad met veiligheidsgegevens van Grace GmbH in Worms (Duitsland) voor Shieldex® van 4 augustus 1986; verkoopbrochure van Grace GmbH in Worms (Duitsland) voor Shieldex®, bladzijden 1-16 (1986); of T. Fletcher, Phänomen Farbe 13 (12), bladzijden 26-28 (1993) beschreven. Silicaten waarbij aluminium tegen calcium is uitgewisseld zijn ook bruikbaar.

Bijzondere voorkeur wordt gegeven aan de met calcium gemodificeerde silicaat-pigmenten van Grace GmbH (Duitsland), die verkrijgbaar zijn onder de handelsnaam Shieldex®. Dit zijn synthetische amorfe silicaten, die door middel van ionenuitwisselingstechnologie met calcium zijn beladen. Voorbeelden zijn Shieldex® AC3, Shieldex® AC5 of Shieldex® CP4.

Dientengevolge betreffen andere poederbekledingen die van specifiek belang zijn bekledingen, die als component (ii) ten minste een met calcium gemodificeerd silicaat-pigment uit de Shieldex® produktreeks van Grace GmbH (Duitsland) omvatten.

Als definitie van "poederbekledingen" wordt degene begrepen, die wordt beschreven in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, Completely Revised Edition, deel A 18, bladzijden 438 tot 444 (1991) in sectie 3,4. Poederbekledingen worden gedefinieerd als ther-

moplastische of moffelbare, verknoopbare polymeren, die in poedervorm op in hoofdzaak metallieke substraten worden aangebracht. De wijze, waarop het poeder in contact wordt gebracht met het te bekleden werkstuk, kenmerkt de verschillende opbrengtechnieken, zoals bijvoorbeeld elektrostatisch sproeien van het poeder, elektrostatisch sinteren in een gefluïdiseerd bed, sinteren in een bed, sinteren in een gefluïdiseerd bed, rotatie-sinteren of centrifugaal sinteren.

Organische filmvormende bindmiddelen voor de poederbekledingssamenstelling volgens de uitvinding, die de voorkeur hebben, zijn moffelsystemen, die bijvoorbeeld zijn gebaseerd op epoxyharsen, polyesterharsen, epoxypolyesterharsen, polyester-triglycidylisocyanuraatharsen, polyurethaanharsen, polyester-polyurethaanharsen, acrylaatharsen of mengsels van dergelijke harsen. Tevens zijn filmvormende bindmiddelen met thermoplastische eigenschappen van belang, waarvan polyetheen, polypropeen, polyamiden, polyvinylchloride, polyvinylideendichloride en polyvinylideendifluoride voorbeelden zijn. Verder zijn ook poederbekledingen bekend die ethenisch onverzadigde componenten omvatten en die met foto-initiatoren kunnen worden gehard.

De voorkeur wordt gegeven aan poederbekledingssamenstellingen waarbij component (a) een ethenisch onverzadigde component is, die bij aanwezigheid van een foto-initiator met licht, in het bijzonder ultraviolet licht, kan worden gehard. Voorbeelden van geschikte lichtbronnen zijn kwiklampen met gemiddelde druk of hoge druk.

Polyesters zijn in het algemeen hydroxy-functioneel of carboxy-functioneel en worden gewoonlijk bereid door middel van het condenseren van diolen en dicarbonzuren. Door toevoeging van polyolen en/of polyzuren worden vertakte polyesters verkregen, die vervolgens, bij moffelen bij aanwezigheid van verknopingsmiddelen, netwerkstructuren vormen die de bekleding de gewenste fysische eigenschappen, zoals krasbestendigheid, slagvastheid en buigsterkte, verlenen. In plaats van polyfunctionele zuren is het ook mogelijk anhydriden of zuurchloriden, bijvoorbeeld maleïnezuuranhydride, itaconzuuranhydride, ftaalzuuranhydride, tereftaalzuuranhydride, hexahydrotereftaalzuuranhydride, trimellietzuuranhydride, pyromellietzuuranhydride, barnsteenzuuranhydride, enz., te gebruiken. Ook is het mogelijk eenvoudige esters, bijvoorbeeld dimethyltereftalaat, te gebruiken, in welk geval de polymerisatie door middel van transverestering, onder eliminatie van de vluchtige alcohol, plaatsvindt. Op overeenkomstige wijze kan de berei-

ding door middel van een combinatie van transverestering en condensatie worden uitgevoerd. Verder kunnen polyesters worden bereid door middel van de polycondensatie van hydroxycarbonzuren, bijvoorbeeld 12-hydroxystearinezuur en hydroxypivalinezuur, of van de overeenkomstige lactonen, bijvoorbeeld ϵ-caprolacton. Voorbeelden van dicarbonzuren en polyzuren omvatten tereftaalzuur, isoftaalzuur, adipinezuur, azelaïnezuur, sebacinezuur, 1,12-dodecaandizuur, pyromellietzuur, 3,6-dichloorftaalzuur, barnsteenzuur, 1,3-cyclohexaandicarbonzuur en 1,4-cyclohexaandicarbonzuur. Voorbeelden van diolen en polyolen omvatten ethyleenglycol, propyleenglycol, glycerol, hexaantriol, hexaan-2,5-diol, hexaan-1,6-diol, pentaerythritol, sorbitol, neopentylglycol, trimethylolethaan, trimethylolpropaan, tris-1,4-cyclohexaandimethanol, trimethylpentaandiol, 2,2-diethyl-1,3-propaandiol, 2-methyl-2-butyl-1,3-propaandiol, esterdiol 204 (ester van hydroxypivalinezuur en neopentylglycol), gehydrogeneerde bisfenol A, bisfenol A, hydroxypivalinezuur, hydroxypivalaatesters, 2-butyl-2-ethyl-1,3-propaandiol, 1,4-butaandiol, 2-buteen-1,4-diol, 2-butyn-1,4-diol of 2-methyl-1,3-propaandiol.

Geschikte verknopingsmiddelen voor carboxy-functionele polyesters zijn epoxy-verbindingen, zoals bijvoorbeeld novolak-epoxyharsen, diglycidylethers van bisfenol A, gehydrogeneerde bisfenol A en bisfenol A dat is gemodificeerd door een reactie met bijvoorbeeld alifatische dicarbonzuren. Tevens zijn reactieve epoxy-verbindingen, zoals triglycidyltriazolidine-3,5-dion, de glycidylesters van polyzuren, bijvoorbeeld diglycidyltereftalaat en diglycidylhexahydrotereftalaat, hydantoïne-epoxiden (US-A-4.402.983) en in het bijzonder triglycidylisocyanuraat en Araldit® PT910 (Ciba-Geigy) geschikt. Andere verknopingsmiddelen voor carboxy-functionele polyesters zijn β-hydroxyalkylamiden (US-A-4.076.917), bijvoorbeeld het in hoofdzaak tetrafunctionele β-hydroxyalkylamide-derivaat van adipinezuur (Primid® XL552 van Rohm & Haas). Andere verknopingsmiddelen, die geschikt bleken te zijn, omvatten derivaten van melamine, benzoguanimine en glycoluril, die zijn gealkyleerd met alcoholen met een laag molecuulgewicht. Voorbeelden zijn tetramethylmethoxyglycoluril (Powderlink® 1174 van American Cyanamid). Andere bekende verknopingsmiddelen zijn bis- en trioxazolidinen, bijvoorbeeld 1,4-bisoxazolidinobenzeen. In vergelijking met systemen, die zijn verknoopt met behulp van tetramethylmethoxyglycoluril- of β-hydroxyalkylamide-derivaten van adipinezuur, hebben

bekledingen met triglycidylisocyanuraat als verknopingsmiddel een grotere corrosie-bestendigheid. De eerstgenoemde systemen zijn minder corrosie-bestendig, hetgeen mogelijk een gevolg is van de hydrofiliciteit van het verknopingsmiddel. In dergelijke systemen zijn de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding van bijzonder belang als corrosie-remmers.

Een recente ontwikkeling omvat carboxy-functionele polyesters met chemisch gebonden epoxy-groepen, die dientengevolge met zichzelf kunnen worden verknoopt (Molhoek et al., 22nd Fatipec Congress, 15.-19.5. 95, Budapest, deel 1, 119-132).

In alle systemen, waarin een epoxy-groep of een glycidyl-radikaal tijdens een verknopingsreactie met een carboxylgroep of een anhydride reageert, kunnen katalysatoren worden toegepast. Voorbeelden zijn aminen of metaalverbindingen, bijvoorbeeld aluminiumacetylacetonaat of tinoctoaat.

Als verknopingsmiddelen voor hydroxy-functionele polyesters zijn de polyisocyanaat-verknopingsmiddelen van bijzonder belang. Om, vanwege de grote reactiviteit van isocyanaten, een voortijdig verknopen te voorkomen, en om een goede egalisatie van het gesmolten poeder te verkrijgen, worden de polyisocyanaten geblokkeerd (inwendig als een ureetdion of als een adduct met een blokkeermiddel). De meest toegepaste blokkeermiddelen zijn ϵ-caprolactam, methylethylketoxim of butanonoxim. Andere geschikte blokkeermiddelen voor isocyanaten worden beschreven in de publikaties van G.B. Guise, G.N. Freeland en G.C. Smith, J. Applied Polymer Science, 23, 353 (1979) en van M. Bock en H.-U. Maier-Westhues in "Progress in Product Development for Powder Coating Technology", XIX th Int. Conf. on Organic Coatings, Science and Technol., Athene, 12-16 juli 1993. Voorbeelden van geblokkeerde en niet geblokkeerde polyisocyanaten omvatten 2-methylpentaan-1,5-diisocyanaat, 2-ethylbutaan-1,4-diisocyanaat, 3(4)-isocyanaatmethyl-1-methylcyclohexylisocyanaat, 3-isocyanaatmethyl-3,5,5-trimethylcyclohexaandiisocyanaat, tris(isocyanaatmethyl)benzeen, 4,4'-diisocyanaatdicyclohexylmethaan, 1,4-bis(isocyanaatmethyl)cyclohexaan, m-tetramethylxyleendiisocyanaat, p-tetramethylxyleendiisocyanaat en in het bijzonder isoforondiisocyanaat. Voor het verwijderen van de blokkering wordt gewoonlijk een metaalkatalysator, bijvoorbeeld tinoctoaat, dibutyltinoxide of dibutyltindilauraat, aan de polyisocyanaat-formulering toegevoegd.

Andere verknopingsmiddelen, die geschikt zijn voor hydroxy-functionele polyesters, zijn anhydriden, bijvoorbeeld trimellietzuuranhydride en de reactieprodukten daarvan met diolen en diaminen. Verdere voorbeelden van dergelijke verknopingsmiddelen worden beschreven door T.A. Misev in "Powder Coatings: Chemistry and Technology", J. Wiley & Sons, Chichester, op bladzijden 1233 en 124.

Polyacrylaten, die gewoonlijk een hydroxy-, carboxy- of glycidyl-functionaliteit bezitten, worden ook toegepast als bindmiddelen voor poederbekledingen. Deze worden bereid volgens de gebruikelijke werkwijzen, in hoofdzaak uit monomeren zoals styreen en lineaire of vertakte C_1-C_8 alkylesters van acrylzuur of methacrylzuur. Andere ethenisch onverzadigde verbindingen, bijvoorbeeld divinylbenzeen, acrylamide, methacrylamide, butoxymethylacrylamide, acrylonitril, butadieen, enz., kunnen ook worden toegevoegd en gecopolymeriseerd. Hydroxy-functionaliteit wordt verschaft door de copolymerisatie van hydroxy-functionele monomeren, zoals bijvoorbeeld hydroxyethylacrylaat, hydroxyethylmethacrylaat, hydroxypropylacrylaat en hydroxypropylmethacrylaat. Voor carboxy-functionaliteit worden ethenisch onverzadigde zuren en anhydriden, bijvoorbeeld acrylzuur, methacrylzuur, itaconzuur, crotonzuur, maleïnezuuranhydride, itaconzuuranhydride, acrylzuuranhydride of methacrylzuuranhydride gebruikt (US-A-3.836.604). Glycidyl-functionaliteit wordt verschaft, zoals wordt beschreven in EP-A-0.256.369 en US-A-3.876.578, door de copolymerisatie van monomeren zoals glycidylacrylaat en glycidylmethacrylaat. Als verknopingsmiddelen voor polyacrylaten met hydroxy- of carboxy-functionaliteit is het in principe mogelijk dezelfde verbindingen, die reeds zijn beschreven voor de polyesters met hydroxy- of carboxy-functionaliteit te gebruiken. Verdere geschikte verknopingsmiddelen zijn de epoxy-verbindingen van US-A-0.045.040. Geschikte verknopingsmiddelen voor polyacrylaten met glycidyl-functionaliteit zijn dicarbonzuren, zoals bijvoorbeeld sebacinezuur en 1,12-dodecaandizuur, en anhydriden, bijvoorbeeld bis-trimellietzuuranhydride en de verbindingen, die worden beschreven in US-A-3.880.946. Verder zijn uit DE-A-3.310.545 auto-verknopingspolyacrylaten bekend.

Epoxyharsen voor poederbekledingen zijn meestal ofwel novolak-epoxyharsen, ofwel in het bijzonder bekledingen op basis van aromatische polyolen, in het bijzonder op basis van bisfenolen zoals bisfenol A. Tevens zijn uit JP-A-58.187.464 (1982) gemodificeerde bisfenol-

epoxyharsen bekend. De epoxyharsen worden in combinatie met verknopingsmiddelen uit de klasse van de vaste alifatische aminen, de vaste aromatische aminen, amine-adducten, fenolische harsen, polyzuren en de reeds beschreven carboxy-functionele polyesters toegepast. Hardingsmiddelen (verknopingsmiddelen), die in het bijzonder moeten worden genoemd, zijn de dicyaandiamiden, die vaak samen met een katalysator, zoals bijvoorbeeld Lewis-zuren, boortrifluoride-amine-complexen, metaalcomplexen, tertiaire of quaternaire aminen en imidazoline-derivaten, zoals 2-methylimidazoline, worden toegepast.

De poederbekledingssamenstellingen kunnen daarnaast een of meer componenten omvatten uit de groep van de pigmenten, kleurstoffen, vulmiddelen, egalisatie-hulpmiddelen, ontgassingsmiddelen, middelen voor het regelen van de belading, optische bleekmiddelen, de hechting bevorderende middelen, antioxidantia, stabiliseermiddelen voor licht, hardingskatalysatoren en foto-initiatoren. Tevens kunnen ze andere bekende anticorrosiemiddelen bevatten, zoals bijvoorbeeld anticorrosie-pigmenten, zoals fosfaat of boraat bevattende pigmenten of metaaloxide-pigmenten, of andere organische of anorganische corrosie-remmers, bijvoorbeeld zouten van nitroisoftaalzuur, fosforesters, aminen van technische kwaliteit of gesubstitueerde benzotriazolen.

Geschikte foto-initiatoren zijn die initiatoren, welke zijn gebaseerd op benzofenonen, fenylglyoxalaten, bis- of mono-acylfosfienoxiden, α-hydroxyketonen of benzyldimethylketalen.

De pigmenten zijn bijvoorbeeld titaandioxide, ijzeroxide, roet, aluminiumbrons of ftaalcyanine-blauw.

Voorbeelden van vulmiddelen zijn talk, aluminiumoxide, aluminiumsilicaat, barieten, mica of siliciumdioxide. De corrosie-remmers kunnen ook worden aangebracht op poederachtige dragermaterialen.

Voorbeelden van ontgassingsmiddelen zijn vetzuuramiden, die in EP-A-0.471.409 worden beschreven, ϵ-caprolactam, methylisoftalaat en dimethylisoftalaat (EP-A-284.996) en in het bijzonder benzoïne.

Voorbeelden van egalisatie-hulpmiddelen zijn geëpoxideerde vetzuren, abietylalcohol, polylaurylmethacrylaat, polylaurylacrylaat, polydimethylsiloxaan-polyalkyleenoxide-blokcopolymeren of in het bijzonder copolymeren en polymeren van C_1-C_8 alkylacrylaatesters of alkylmethacrylaatesters met een laag molecuulgewicht.

Middelen die de hechting bevorderen zijn bijvoorbeeld gebaseerd op gemodificeerde silanen, titanaten of zirkonaten.

Tevens is het van voordeel om basische vulmiddelen of pigmenten, die in bepaalde bindmiddelsystemen een synergistisch effect op de corrosie-remming tot stand brengen, toe te voegen. Voorbeelden van dergelijke basische vulmiddelen en pigmenten zijn calciumcarbonaat of magnesiumcarbonaat, zinkoxide, zinkcarbonaat, zinkfosfaat, magnesiumoxide, aluminiumoxide, aluminiumfosfaat of mengsel daarvan. Voorbeelden van basische organische pigmenten zijn die pigmenten, welke zijn gebaseerd op aminoantrachinon.

In het geval van de bereiding van het organische filmvormende bindmiddel door middel van polymerisatie of polycondensatie van monomeren kan de corrosie-remmer (i) zelfs vóór de polymerisatie met de monomeren worden gemengd.

De corrosie-remmers (i) worden doelmatig toegepast in een hoeveelheid van 0,5 tot 20 gew.%, bij voorkeur van 0,5 tot 10 gew.%, in het bijzonder van 0,5 tot 5 gew.%, gebaseerd op het gewicht van alle vaste stoffen van de poederbekledingssamenstelling.

De corrosie-remmers (ii) worden doelmatig toegepast in een hoeveelheid van 1,0 tot 20 gew.%, bij voorkeur van 1,0 tot 15 gew.%, in het bijzonder van 5,0 tot 15 gew.%, gebaseerd op het gewicht van alle vaste stoffen van de poederbekledingssamenstelling.

De gewichtsverhouding van de corrosie-remmers (i) tot (ii) is doelmatig van 1:1 tot 1:10, bij voorkeur van 1:3 tot 1:6, in het bijzonder van 1:4 tot 1:5,5.

De poederbekledingssamenstellingen worden aan de hand van gebruikelijke werkwijzen, in het bijzonder door middel van elektrostatisch sproeien van het poeder, op het substraat aangebracht. Het poeder dat uit het sproeipistool wordt gesproeid, wordt elektrostatisch geladen bij een elektrode met hoge spanning en wordt door de veldlijnen, die zich ontwikkelen tussen het pistool en het geaarde werkstuk, naar het werkstuk geleid. De "inpak"-vorm van de veldlijnen waarborgt dat ondersnijdingen en tegengestelde vlakken ook worden bekleed. De aangebrachte deeltjes, die hechten door middel van Coulomb-krachten, worden in een oven met elkaar versmolten en gehard. De moffeltemperaturen die de voorkeur hebben liggen tussen 140 en 230°C, in het bijzonder tussen 140 en 220°C.

In het geval van UV-hardbare systemen wordt de poederbekledingssamenstelling, na het aanbrengen op het substraat, eerst gesmolten of verhit, waarbij doelmatig infrarood licht wordt gebruikt, op een tem-

peratuur van 50 tot 140°C. Vervolgens wordt de bekleding, terwijl deze nog steeds heet is, met UV-licht gehard.

Voorkeurssubstraten zijn metallieke substraten, zoals bijvoorbeeld die van ijzer, staal, koper, zink, tin, magnesium, silicium, titaan of aluminium en legeringen daarvan. Aluminium en de legeringen daarvan zijn van bijzonder interesse.

De moffeltemperaturen van poederbekledingen zijn in sommige gevallen hoger dan de ontledingstemperaturen van de corrosie-remmer-verbindingen met de formule I, hetgeen tot gevolg heeft dat de activiteit van de verbindingen met de formule I [bij afwezigheid van component (ii)] als corrosie-remmer verloren gaat. Derhalve is het verrassend, dat het nieuwe corrosie-remmer-mengsel, dat de componenten (i) en (ii) omvat, zijn anti-corrosie-werking niet verliest bij deze hoge moffeltemperaturen.

Een voorkeursuitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding is derhalve de toepassing van component (b) als een corrosie-remmer in poederbekledingssamenstellingen voor metallieke substraten.

De onderhavige uitvinding verschaft tevens een werkwijze voor het beschermen van een corrodeerbaar metaalsubstraat, welke het op dit substraat aanbrengen van een poederbekledingssamenstelling van a) een organisch filmvormend bindmiddel en b) als corrosie-remmer i) ten minste een verbinding met de formule I en ii) ten minste een met calcium gemodificeerd silicaat-pigment, en dit vervolgens harden, omvat. Een werkwijze, die bijzondere voorkeur heeft, is een werkwijze waarbij het corrodeerbare metaalsubstraat aluminium is.

Een verder onderwerp van de uitvinding heeft betrekking op een bekledingsfilm, welke wordt aangebracht op een metaalsubstraat en wordt gehard volgens de bovenstaande werkwijze.

De bereiding van een poederbekleding met de nieuwe verbindingen kan worden uitgevoerd volgens de gebruikelijke werkwijzen. Een goede beschrijving van de procedures en de machines kan worden gevonden in het boek van T.A. Misev: "Powder Coatings: Chemistry and Technology", J. Wiley & Sons, Chichester, in hoofdstuk 5.

In het algemeen worden alle componenten van de poederbekledingssamenstelling afgewogen en in een geschikte menginrichting met elkaar gemengd. Menginrichtingen die hiervoor worden gebruikt zijn tuimelmengers, kegelmengers, dubbele kegelmengers, horizontale mengers, meng en roer-eenheden zoals planetaire mengers. Het is bijzonder voordelig

als het nieuwe corrosie-remmer-mengsel van de componenten (i) en (ii) grondig wordt gemengd in een menger, bijvoorbeeld in een kogelmolen of op een walstafel, voordat het wordt toegepast in de poederbekledingssamenstelling.

Als eerste wordt de formulering in een verwarmde extrudeerinrichting verwerkt, zodat een gesmolten massa met een maximale homogeniteit wordt verkregen. Inrichtingen, die hiervoor geschikt zijn omvatten co-compoundeerinrichtingen met een enkele wormgang, extrudeerinrichtingen met een dubbele wormgang en planetaire extrudeerinrichtingen. Het toevoegen gebeurt in de meeste gevallen door middel van een schroeftransporteur, een transportband of een schudinrichting. Na de extrusie wordt de hete massa uitgewalst en afgekoeld, bijvoorbeeld op een afkoelband. Als de massa is gestold wordt deze verpulverd en vervolgens gemalen. Geschikte maalinrichtingen zijn molens met vaste schijven, ultracentrifuge-molens, jet-molens en in het bijzonder classificeermolens. Vervolgens wordt het poeder geclassificeerd en bij voorkeur gezeefd, waarbij het mogelijk is kleine hoeveelheden hulpmiddelen, zoals bijvoorbeeld silica-gel, toe te voegen.

Andere werkwijzen voor de bereiding van poederbekledingen (EP-B-368.851 of WO-A-92/00342) zijn onlangs beschreven en kunnen eveneens worden toegepast bij deze uitvinding. Bij deze werkwijzen wordt de voorgemengde formulering of het extrudaat toegevoerd aan een verhitte, roterende buis en wordt deze formulering of dit extrudaat centrifugaal op een roterende tafel gesponnen. Aan de rand van de tafel worden kleine, ronde, vrijwel monodisperse druppels gevormd, die stollen in gekoelde lucht voordat ze op de grond vallen.

De poederbekledingen worden aangebracht door middel van werkwijzen die gebruikelijk zijn in de praktijk. Het is bijvoorbeeld mogelijk om corona-pistolen en ook om tribo-elektrische sproeipistolen te gebruiken. Tevens kunnen alle varianten van de gefluïdiseerde sinterwerkwijze, met en zonder elektrostatisch laden, worden toegepast. Voor thermoplastische poederbekledingen kunnen ook vlamsproei-technieken worden toegepast.

Het moffelen van de poederbekledingssamenstelling kan worden uitgevoerd door middel van infrarood verhitten, door middel van katalytische gasbranders of elektrische radiatoren. Met gas gestookte en elektrische ovens kunnen ook worden gebruikt, en tevens alle combinaties daarvan, samen met infrarood verhitten. De bekledingen kunnen ook

fotochemisch, met behulp van IR- en/of UV-licht, worden gehard. Een verdere werkwijze die van belang is, is het harden van de bekledingen door middel van een combinatie van infrarood verhitten en elektronenstralen.

De uitvinding wordt meer gedetailleerd geïllustreerd in de volgende voorbeelden. Delen en percentages hebben betrekking op het gewicht.

Voorbeeld I: Kruipcorrosie-testen van het nieuwe corrosie-remmer-mengsel in poederbekledingen op basis van polyester/triglycidylisocyanuraat, volgens DIN 65.472.

Voor de bereiding van de op polyester/triglycidylisocyanuraat gebaseerde poederbekledingssamenstelling worden de componenten 1 tot en met 5 (formulering zonder toevoegsels) en respectievelijk de componenten 1 tot en met 7 (formulering met de corrosie-remmers) in de weergegeven volgorde (zie tabel A) toegepast. Als de nieuwe corrosie-remmer-mengsels (componenten 6 en 7) worden toegepast, worden deze doelmatig eerst met elkaar gemengd, voordat ze aan het mengsel van de componenten 1 tot en met 5 worden toegevoegd.

Tabel A: Poederbekledingssamenstelling op basis van polyester/triglycidylisocyanuraat

Componenten	Voorbeelden (hoeveelheden in grammen)			
	Ia	Ib	Ic	Id
1. Polyester (Crylcoat® 430)[a]	1105	1141	1241	1288
2. Polyester (Crylcoat® 108)[b]	111	114	124	129
3. TGIC[c]	91,5	94,5	102,7	106,7
4. Benzoïne[d]	2,66	2,75	2,99	3,10
5. Titaandioxide type 2160[e]	666	581	289	178
6. Verbinding met de formule Ia (Irgacor® 252)[f]	-	41	-	43,3
7. Met calcium gemodificeerd silicaat-pigment[g]	-	-	212	223,7

a) Polyester Crylcoat® 430 van UCB S.A.

b) Polyester Crylcoat® 108 van UCB S.A.

c) Triglycidylisocyanuraat (TGIC), Araldit® PT810 van Ciba-Geigy AG.

d) Benzoïne van Fluka AG.

e) Titaandioxide van Kronos.

f) (2-benzothiazolylthio)barnsteenzuur, Irgacor® 252 van Ciba-Geigy AG.

g) Met calcium gemodificeerd silicaat-pigment, Shieldex® CP4 van Grace GmbH.

De corrosie-remmers of corrosie-remmer-mengsels worden toegepast als volume-matige substitutie van het titaandioxide.

De aldus ingewogen componenten worden met behulp van een planetaire roerinrichting gemengd. Vervolgens wordt het mengsel bij 125 opm (zone 1: 40°C, zone 2: 80°C) met behulp van een Buss PLK 46L Kokneter (co-compoundeerinrichting) geëxtrudeerd en wordt de geëxtrudeerde massa uitgewalst. De poederbekledingssamenstelling wordt ruw verpulverd met behulp van een tafelsnij-inrichting en wordt bij snelheidsniveau 2 in een Retsch ZM-1 ultracentrifugaalmolen met een ronde perforatiezeef van 0,25 mm gemalen. Tenslotte wordt het poeder op een centrifugale zeefmachine door een zeef van 90 µm gezeefd.

De gerede poederbekledingssamenstelling wordt elektrostatisch, met behulp van een rond ASB-Wagner coronapistool, op onbehandelde aluminium-testpanelen van Q-Panel gesproeid en wordt 15 minuten bij 195°C in een elektrische convectie-oven gemoffeld.

Vóór de kruiptest wordt tevens de geelheidsindex (YI), volgens ASTM D 1925-70, van de testmonsters bepaald. Lage YI-waarden geven weinig verkleuring, hoge YI-waarden een sterke verkleuring van de monsters weer. Hoe kleiner de verkleuring, des te minder de ontleding van de corrosie-remmer tijdens het moffelen. De resultaten zijn samengevat in tabel B.

Tabel B:

Voorbeelden	Geelheidsindex (ASTM D 1925-70)
Voorbeeld Ia	-0,95
Voorbeeld Ib	+0,38
Voorbeeld Ic	-1,05
Voorbeeld Id	-0,89

Vóór het begin van het verweren wordt een krasgereedschap gebruikt om twee 50 mm lange krassporen, die zich uitstrekken over de bekleding, in de 60 tot 65 µm dikke films op het monsterpaneel te maken. Een krasspoor wordt evenwijdig aan de lange kant van het paneel gemaakt, terwijl het tweede krasspoor loodrecht op de lange kant wordt gemaakt. De afstand van de krassporen tot de randen van de monsterpaneel en tussen elkaar bedraagt ten minste 10 mm.

De kruipcorrosie wordt, volgens DIN 65.472, op gang gebracht door de werking van waterstofchloride-damp gedurende een periode van een uur. De aldus behandelde monsterpanelen worden vervolgens gedurende 750 uur aan snel verweren in een kast, waarvan het klimaat wordt geregeld op 40 ± 2°C en een relatieve luchtvochtigheid van 82 ± 3%, onderworpen. De resultaten zijn samengevat in tabel C. De evaluatie van de resultaten vindt plaats volgens DIN 65.472. De mate van kruipcorrosie wordt weergegeven met een letter (m) en een teken (⌉) voor het aantal groeven per krasspoor. De maximale lengte van de groef in mm wordt eveneens gemeten. Hoe kleiner de getallen, des te beter de bescherming tegen corrosie.

Tabel C:

Voorbeelden	Kruipcorrosie (DIN 65.472)	Maximale lengte van de groef (mm)
Voorbeeld Ia	m 5/⌉5	5 tot 6
Voorbeeld Ib	m 3 tot 4/⌉1	< 1
Voorbeeld Ic	m 5/⌉5	6
Voorbeeld Id	geen corrosie	-

Voorbeeld II: Kruipcorrosie-testen van het nieuwe corrosie-remmer-mengsel in poederbekledingen op basis van een onverzadigde polyesterhars, die wordt gehard met een foto-initiator en licht.

Voor de bereiding van de poederbekledingssamenstelling worden de componenten 1 tot en met 6 (formulering zonder toevoegsels) en respectievelijk de componenten 1 tot en met 8 (formulering met de corrosieremmers) in de weergegeven volgorde (zie tabel D) gemengd.

Tabel D:

Componenten	Voorbeelden (hoeveelheden in grammen)			
	IIa	IIb	IIc	IId
1. Alfthalat® VAN 1743[a)]	660	660	660	660
2. Additol® VXL 1385[b)]	280	280	280	280
3. Foto-initiator[c)]	30	30	30	30
4. Resiflow® PV 88[d)]	20	20	20	20
5. Worlée-Add.® 902[e)]	10	10	10	10
6. Titaandioxide type 2160[f)]	500	470	150	120
7. Verbinding met de formule Ia (Irgacor® 252)[g)]	-	30	-	30
8. Met calcium gemodificeerd silicaat-pigment[h)]	-	-	160	160

a) Alfthalat® VAN 1743 is een onverzadigde polyesterhars van Hoechst AG.

b) Additol® VXL 1385 is een polyurethaan/polyacrylaathars van Hoechst AG.

c) De foto-initiator is een mengsel van 25 gewichtsdelen bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylfosfine-oxide (formule A) en 75 gewichtsdelen 1-benzoylcyclohexanol (formule B) van Ciba-Geigy AG.

d) Resiflow® PV 88 is van Worlée Chemie GmbH.

e) Worlée-Add.® 902 is van Worlée Chemie GmbH.

f) Titaandioxide type 2160 is van Kronos.

g) (2-benzothiazolylthio)barnsteenzuur, Irgacor® 252 van Ciba-Geigy AG.

h) Met calcium gemodificeerd silicaat-pigment, Shieldex® CP4 van Grace GmbH.

Als de nieuwe corrosie-remmer-mengsels (componenten 7 en 8) worden gebruikt, worden ze doelmatig eerst met elkaar gemengd, voordat ze worden toegevoegd aan het mengsel van de componenten 1 tot en met 6.

De aldus ingewogen componenten worden met behulp van een planetaire roerinrichting gemengd. Vervolgens wordt het mengsel twee keer bij 125 omwentelingen per minuut (zone 1: 40°C, zone 2: 80°C) met behulp van een Buss PLK 46L Kokneter (co-compoundeerinrichting) geëxtrudeerd en uitgewalst. De poederbekledingsmassa wordt ruw verpulverd met behulp van een tafelsnij-inrichting en wordt bij snelheidsniveau 2 in een Retsch ZM-1 ultracentrifugaalmolen met een ronde perforatiezeef van 0,75 mm gemalen. Tenslotte wordt het poeder op een centrifugale zeefmachine door een zeef van 125 µm gezeefd.

De gerede poederbekledingssamenstelling wordt elektrostatisch, met behulp van een ESB-Wagner coronapistool bij 45 kV, op onbehandelde aluminium-testpanelen van Q-Panel gesproeid en aanvankelijk 2 minuten bij 150°C in een elektrische convectie-oven gesinterd. Vervolgens worden de beklede panelen 5 minuten op 180°C verhit en, onmiddellijk vóór het afkoelen, voor het harden van de poederbekleding, twee keer bij een snelheid van 5 m/min. in een Aetek bandhardingsmachine, onder toepassing van 2 Hg-lampen van gemiddelde druk van 120 Watt, blootgesteld.

Vóór het begin van het verweren wordt een krasgereedschap gebruikt om twee 50 mm lange krassporen, die zich uitstrekken over de bekleding, in de 60 tot 65 µm dikke films op het monsterpaneel te maken. Een krasspoor wordt evenwijdig aan de lange kant van het paneel gemaakt, terwijl het tweede krasspoor loodrecht op de lange kant wordt gemaakt. De afstand van de krassporen tot de randen van de monsterpaneel en tussen elkaar bedraagt ten minste 10 mm.

De kruipcorrosie wordt, volgens DIN 65.472, op gang gebracht door de werking van waterstofchloride-damp gedurende een periode van een

uur. De aldus behandelde monsterpanelen worden vervolgens gedurende 500 uur aan snel verweren in een kast, waarvan het klimaat wordt geregeld op 40 ± 2°C en een relatieve luchtvochtigheid van 82 ± 3%, onderworpen. De resultaten zijn samengevat in tabel E. De evaluatie van de resultaten vindt plaats volgens DIN 65.472. De mate van kruipcorrosie wordt weergegeven met een letter (m) en een teken (⌉) voor het aantal groeven per krasspoor. De maximale lengte van de groef in mm wordt eveneens gemeten. Hoe kleiner de getallen, des te beter de bescherming tegen corrosie.

Tabel E:

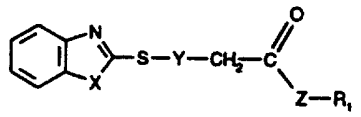
Voorbeelden	Kruipcorrosie (DIN 65.472)	Maximale lengte van de groef (mm)
Voorbeeld IIa	m 5/⌉5	10
Voorbeeld IIb	m 5/⌉1	10
Voorbeeld IIc	m 3/⌉5	5
Voorbeeld IId	m 2/⌉3	2

Conclusies

1. Poederbekledingssamenstelling, omvattende

a) een organisch, filmvormend bindmiddel en

b) als corrosie-remmer i) ten minste een verbinding met de formule I



(I)

waarin

R_1 waterstof, C_1-C_{12} alkyl of C_5-C_{12} cycloalkyl is,

X zuurstof, zwavel of -NH- is,

Y een direkte binding, methyleen, $>CH-CO_2R_1$ of $-CH_2-CH(CO_2R_1)-$ is en

Z zuurstof of $>N-R_1$ is; en ii) ten minste een met calcium gemodificeerd silicaat-pigment.

2. Poederbekledingssamenstelling volgens conclusie 1, waarbij X zwavel is.

3. Poederbekledingssamenstelling volgens conclusie 1, waarbij R_1 waterstof is en Z zuurstof is.

4. Poederbekledingssamenstelling volgens conclusie 1, waarbij Y

$>CH-CO_2R_1$ is.

5. Poederbekledingssamenstelling volgens conclusie 1, waarbij

R_1 waterstof, C_1-C_8 alkyl of C_5-C_8 cycloalkyl is,

X zuurstof of zwavel is,

Y een direkte binding, methyleen, $>CH-CO_2R_1$ of $-CH_2-CH(CO_2R_1)-$ is en

Z zuurstof is.

6. Poederbekledingssamenstelling volgens conclusie 1, waarbij
R_1 waterstof is,
X zwavel is,

Y een direkte binding, methyleen, $>CH-CO_2R_1$ of $-CH_2-CH(-CO_2R_1)-$ is en
Z zuurstof is.

7. Poederbekledingssamenstelling volgens conclusie 1, waarbij
R_1 waterstof is,
X zwavel is,

Y $>CH-CO_2R_1$ is en
Z zuurstof is.

8. Poederbekledingssamenstelling volgens conclusie 1, waarbij het calciumgehalte in de met calcium gemodificeerde silicaat-pigmenten 2 tot 7 gew.% bedraagt.

9. Poederbekledingssamenstelling volgens conclusie 1, waarbij component (a) een epoxyhars, een polyesterhars, een epoxy-polyesterhars, een polyester-triglycidylisocyanuraathars, een polyurethaanhars, een polyester-polyurethaanhars, een acrylaathars, een ethenisch onverzadigde hars, die door middel van licht met foto-initiatoren kan worden gehard, of een mengsel van dergelijke harsen is.

10. Poederbekledingssamenstelling volgens conclusie 1, die bovendien een of meer componenten uit de groep van de pigmenten, kleurstoffen, vulmiddelen, egalisatie-hulpmiddelen, ontgassingsmiddelen, middelen die de lading regelen, optische bleekmiddelen, de hechting bevorderende middelen, antioxidantia, stabiliseermiddelen tegen licht, hardingskatalysatoren en foto-initiatoren omvat.

11. Poederbekledingssamenstelling volgens conclusie 1, waarbij component (i) aanwezig is in een hoeveelheid van 0,5 tot 20% en component (ii) aanwezig is in een hoeveelheid van 1,0 tot 20%, gebaseerd op het gewicht van alle vaste stoffen van de poederbekledingssamenstelling.

12. Poederbekledingssamenstelling volgens conclusie 1, waarbij de gewichtsverhouding van de componenten (i) tot (ii) 1:1 tot 1:10 bedraagt.

13. Toepassing van component (b), gedefinieerd in conclusie 1, als een corrosie-remmer in poederbekledingssamenstellingen voor metallieke substraten.

14. Werkwijze voor het beschermen van een corrodeerbaar metaalsubstraat, die het op dit substraat aanbrengen van een poederbekledingssamenstelling volgens conclusie 1 en vervolgens het harden hiervan omvat.

15. Werkwijze volgens conclusie 14, waarbij het corrodeerbare metaalsubstraat aluminium is.

16. Film, aangebracht op een metaalsubstraat en gehard door middel van de werkwijze volgens conclusie 14.

OCTROOIRAAD

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvrage Nr.:
NO 133546
NL 1003334

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR

Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie (toegekend door de Octrooiraad)
Y	EP 0 128 862 A (CIBA-GEIGY) * samenvatting * * bladzijde 20, alinea 2 *	1-16	C09D5/08 C09D5/03
D	& US 4 612 049 A ---	1-16	
Y	EP 0 161 219 A (CIBA-GEIGY) * samenvatting * * bladzijde 21, regel 1-3 * ---	1-16	
Y	EP 0 170 356 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) * conclusies 1,12 * ---	1-16	
Y	EP 0 122 781 A (VERDUGT) * samenvatting * -----	1-16	

Onderzochte gebieden van de techniek
C09D

Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :.....

1

Plaats van onderzoek	Datum waarop het onderzoek werd voltooid	Voeronderzoeker (EOB)
'S-GRAVENHAGE	4 Juni 1997	Girard, Y

EOB FORM 02.83 (P0414)

CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR

X : op zichzelf van bijzonder belang
Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie
A : achtergrond van de stand van de techniek
O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum
D : in de aanvrage genoemd
L : om andere redenen vermelde literatuur
.....
& : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document

16

AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.

NO 133546
NL 1003334

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

04-06-1997

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 128862 A	19-12-84	AU 567738 B	03-12-87
		AU 2794584 A	15-11-84
		CA 1219745 A	31-03-87
		CS 8403567 A	16-07-87
		DK 171712 B	01-04-97
		JP 1834337 C	29-03-94
		JP 59215363 A	05-12-84
		RU 2032767 C	10-04-95
		US 4612049 A	16-09-86
EP 161219 A	13-11-85	AU 584085 B	18-05-89
		AU 4223885 A	14-11-85
		CA 1246586 A	13-12-88
		JP 2565862 B	18-12-96
		JP 61005069 A	10-01-86
		US 4696763 A	29-09-87
EP 170356 A	05-02-86	AU 569397 B	28-01-88
		AU 4290085 A	05-12-85
		BR 8502657 A	12-02-86
		CA 1257769 A	25-07-89
		IE 67770 B	17-04-96
		JP 7103469 B	08-11-95
		JP 61007359 A	14-01-86
		US 4687595 A	18-08-87
EP 122781 A	24-10-84	JP 60036319 A	25-02-85

Algemene informatie over dit aanhangsel is gepubliceerd in de 'Official Journal' van het Europees Octrooibureau nr 12/82 blz 448 ev