

①9



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

①1 1005070

①2 C OCTROOI²⁰

②1 Aanvraag om octrooi: 1005070

⑤1 Int.Cl.⁶
C09D5/08, C08F134/00, C09D5/24

②2 Ingediend: 23.01.97

④1 Ingeschreven:
27.07.98

④7 Dagtekening:
27.07.98

④5 Uitgegeven:
01.10.98 I.E. 98/10

⑦3 Octrooihouder(s):
DSM N.V. te Heerlen.

⑦2 Uitvinder(s):
Johan Franz Gradus Antonius Jansen te Geleen

⑦4 Gemachtigde:
Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s. te 6160 MA
Geleen.

⑤4 Coatingsamenstelling, werkwijze voor het bereiden en het gebruik in anticorrosieverf.

⑤7 De uitvinding heeft betrekking op een coatingsamenstelling bevattend elektrisch geleidende deeltjes in een verdeelmiddel, welke deeltjes ten minste bestaan uit een eerste bindmiddel, een geleidend polymeer en een stabilisator, met het kenmerk dat de coatingsamenstelling op basis van de totale aanwezige vaste stof 50 tot 99 gew.% van een tweede bindmiddel bevat en het verdeelmiddel en niet waterig oplosmiddel bevat. De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het bereiden van de coatingsamenstelling en op het gebruik ervan in een anticorrosieverf, op de anticorrosieverf, gebaseerd op de coatingsamenstelling volgens de uitvinding en op de hiermee beschermde metalen voorwerpen.

NL C 1005070

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

5 COATINGSAMENSTELLING, WERKWIJZE VOOR HET BEREIDEN EN
 HET GEBRUIK IN ANTICORROSIEVERF

 De uitvinding heeft betrekking op een
 coatingsamenstelling bevattend een dispersie van
10 elektrisch geleidende deeltjes in een verdeelmiddel,
 welke deeltjes ten minste bestaan uit een eerste
 bindmiddel, een geleidend polymeer en een stabilisator.

 Een dergelijke coatingsamenstelling is bekend
 uit EP-A-589.529. De hierin beschreven samenstelling
15 bevat een dispersie van elektrisch geleidende deeltjes
 in een verdeelmiddel. De deeltjes zijn opgebouwd uit
 een gestabiliseerd bindmiddel en een elektrisch
 geleidend polymeer.

 Reeds in 1981 werd door Mengoli et al. in J.
20 Appl. Polym. Sci. 1981, 26, 4247-4257 gesuggereerd, dat
 geleidende polymeren zouden kunnen worden toegepast bij
 het beschermen van metalen tegen corrosie. De eerste
 goede resultaten werden echter pas 10 jaar later door
 Thompson bereikt met een coating op basis van
25 polyaniline en gerapporteerd in Los Alamos National
 Report LA-UR-92-360. Zacht staal bleek in zoute en zure
 omgevingen beschermd te worden tegen corrosie, zelfs op
 plaatsen waar krassen in de coating werden aangebracht.

 Ook de uit EP-A-589.529 bekende dispersie van
30 elektrisch geleidende deeltjes kan goed worden toe-
 gepast om metalen van een tegen corrosie beschermende
 coating te voorzien. Met name door de hoge stabiliteit
 van de dispersie kan een hoge concentratie van
 geleidend polymeer worden bereikt, waardoor een
35 dergelijke coating eenvoudig, in één laag homogeen op
 het voorwerp kan worden aangebracht.

Nadeel van deze bekende dispersie is echter dat de anticorrosieve werking van een hierop gebaseerde coating in een vochtige of natte omgeving aanzienlijk geringer is dan in een droge omgeving. Gezien het feit
5 dat corrosie van metaal over het algemeen optreedt in een vochtige omgeving, kan dit worden gezien als een belangrijk nadeel voor de toepassing als corrosiebeschermende verf.

Doel van de uitvinding is het verschaffen van
10 een coatingsamenstelling welke het genoemd nadeel niet vertoont.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat de coatingsamenstelling op basis van de totale aanwezige vaste stof 50 tot 99 gew.% van een tweede
15 bindmiddel bevat, dat uit elektrisch niet-geleidende deeltjes bestaat en het verdeelmiddel een niet waterig oplosmiddel bevat.

Met de coatingsamenstelling volgens de uitvinding wordt bereikt dat de hierop gebaseerde
20 coating in vochtige en natte omgeving een goede anticorrosieve werking vertoont. Verassenderwijs is gebleken dat, ondanks het feit dat de coatingsamenstelling volgens de uitvinding geen of slechts een zeer matige elektrische geleiding vertoont,
25 hiermee toch een uitstekende anticorrosieve coating kan worden verkregen.

Een coatingsamenstelling die meer dan 99 gew.% van een tweede bindmiddel bevat, bleek
weinig of geen corrosiebescherming te bieden, evenals
30 een coatingsamenstelling die voor minder dan 50 gew.% van het tweede bindmiddel bevatte.

Bij voorkeur is in de coatingsamenstelling volgens de uitvinding 70-90 gew.% van het tweede bindmiddel aanwezig. In dit gebied bleek een met de
35 coatingsamenstelling verkregen coating naast een goede corrosiebescherming ook een goede droge en de natte hechting te vertonen.

Als eerste bindmiddel wordt in de samenstelling volgens de uitvinding een bekend niet-doperend polymeer toegepast. Bij voorkeur heeft het niet-doperende polymeer goede coatings-
5 eigenschappen. Een dergelijk polymeer wordt bijvoorbeeld gekozen uit de groep alkydharsen, polyesterharsen, aminoharsen, fenolharsen, polyurethaanharsen, epoxyharsen, acrylaatharsen, cyclische rubbers, zoals bijvoorbeeld polyisopreen, natuurrubber, siliconenharsen,
10 polyvinylchlorides, (poly)vinylesters, zoals bijvoorbeeld polyvinylacetaat, polyolefinen, die bijvoorbeeld eenheden bevatten gekozen uit de groep etheen, propeen, butadiëen en styreen, en koolwaterstofharsen, zoals bijvoorbeeld (co)polymeren
15 van cyclopentadiëen.

De alkydharsen, die kunnen worden toegepast als eerste bindmiddel in de dispersie van elektrisch geleidende deeltjes, zijn bijvoorbeeld opgebouwd uit polyolen, gekozen uit de groep glycerol, pentaerythritol, ethyleenglycol, sorbitol, trimethylolethaan,
20 trimethylolpropan, dipentaerythritol, tripentaerythritol, neopentylglycol en diethyleenglycol, en polycarbonzuren of derivaten daarvan, bijvoorbeeld gekozen uit de groep ftaalzuuranhydride, ftaalzuur, isoftaalzuur, maleïnezuur, maleïnezuuranhydride, fumaarzuur, fumaarzuuranhydride en
25 vetzuren, zoals linolzuur en oliezuur. Mogelijke bereidingswijzen van de alkydharsen zijn aan de vakman bekend, en zijn bijvoorbeeld beschreven door H.F. Mark et al. in de Encyclopedia of Chemical Technology, 1978,
30 vol.2, pag.18-50.

Geschikte polyesterharsen zijn bijvoorbeeld opgebouwd uit dicarbonzuureenheden of derivaten daarvan, gekozen uit de groep maleïnezuuranhydride, fumaarzuur, adipinezuur, ftaalzuur, isoftaalzuur,
35 tereftaalzuur, tetrahydroftaalzuur en tetrachloroftaalzuur, en diol eenheden, bijvoorbeeld gekozen

uit de groep 1,2-propanol, 1,3-butanol, ethyleenglycol, neopentylglycol, diethyleenglycol, bisphenol-A en tricyclodecandimethanol. Desgewenst kunnen tevens monofunktionele en/of trifunktionele monomeereenheden worden toegepast. Mogelijke bereidingswijzen van de polyesterharsen zijn aan de vakman bekend, en zijn bijvoorbeeld beschreven door de Oil and Colour Chemists' Association, Australia in "Surface coatings, vol.1-Raw materials and their usage", Chapman and Hall Ltd, 1983, pag. 78-87.

Geschikte epoxyharsen zijn bijvoorbeeld afgeleid van bisphenol-A en epichlorohydrine. Tevens kunnen geëpoxideerde alifatische en cycloalifatische diënen, zoals bijvoorbeeld 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexaancarboxylaat en 4-epoxyethyl-1,2-epoxycyclohexaan, worden toegepast. Mogelijke bereidingswijzen van epoxyharsen zijn aan de vakman bekend, en zijn bijvoorbeeld beschreven in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1985, vol.A9, p. 547-563.

Geschikte polyurethaanharsen zijn bijvoorbeeld reaktieprodukten van isocyanaten en polyolen. De isocyanaten worden bijvoorbeeld gekozen uit de groep 1,6-hexamethyleendiisocyanaat, polymethyleen polyfenylisocyanaat, 4,4'-methyleenbis(fenylisocyanaat), 1,5-naftaleendiisocyanaat, bitolyleen diisocyanaat, methyleenbis(cyclohexylisocyanaat), isofooron diisocyanaat, trimethylhexamethyleendiisocyanaat, m-xylyleen diisocyanaat, 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexaan en 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexaan. De polyolen worden meestal gekozen uit de groep polyether polyolen en polyester polyolen. Mogelijke bereidingswijzen van polyurethaanharsen zijn bijvoorbeeld beschreven in Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 1982, vol.23, pag. 576-608.

Een dispersie van een polyurethaanhars kan

1005070

bijvoorbeeld worden gestabiliseerd door het aanbrengen van polyoxyethyleen segmenten op de polyurethaan keten, zoals bijvoorbeeld is beschreven door J.W. Rosthauser et al. in Advances in Urethane Science and Technology, 5 1987, Stanford, vol.10, pag. 121-162 en door D. Dieterich in Progress in Organic Coatings, 1981, vol.9, pag. 291-332. De segmenten kunnen worden opgebouwd uit gemodificeerde diol- of isocyanaat-eenheden, maar het is ook mogelijk om monohydroxyfunctionele polyoxy- 10 ethyleen polyethers direkt op de polyurethaan keten aan te brengen.

Geschikte aminoharsen zijn bijvoorbeeld reaktieprodukten van formaldehyde met amino-groep bevattende verbindingen, zoals bijvoorbeeld melamine, 15 benzoguanamine, glycoluril en ureum. Aminoharsen en hun bereidingswijzen zijn bijvoorbeeld beschreven door de Oil and Colour Chemists' Association, Australia in "Surface coatings, vol.1-Raw materials and their usage", Chapman and Hall Ltd, 1983, pag. 87-98.

20 Geschikte fenolharsen zijn bijvoorbeeld reaktieprodukten van een fenolverbinding en een aldehydeverbinding, of derivaten daarvan. De fenolverbinding wordt bijvoorbeeld gekozen uit de groep fenol, o-cresol, 2,4-xyleenol, bisfenol-A, p-fenylfenol 25 en p-tertiair-butylfenol. De aldehydeverbinding is bijvoorbeeld formaldehyde. Fenolharsen en hun bereidingswijzen zijn bijvoorbeeld beschreven door de Oil and Colour Chemists' Association, Australia in "Surface coatings, vol.1-Raw materials and their usage", Chapman 30 and Hall Ltd, 1983, pag. 99-104.

Geschikte siliconenharsen zijn bijvoorbeeld hydrolyseprodukten van di- of trifunctionele chlorosilanen. De chlorosilanen worden hiertoe bijvoorbeeld opgelost in een organisch oplosmiddel, 35 zoals toluen of xyleen, en vervolgens met water gehydrolyseerd. Tevens kunnen siliconenharsen worden bereid door alkoxysilanen, zoals bijvoorbeeld methoxy-,

1005070

ethoxy- en/of propoxysilanen, in een waterig milieu met een sterk zuur te behandelen, en vervolgens polymerisatie te laten optreden. Siliconenharsen en hun bereidingswijzen zijn bijvoorbeeld beschreven door de
5 Oil and Colour Chemists' Association, Australia in "Surface coatings, vol.1-Raw materials and their usage", Chapman and Hall Ltd, 1983, pag. 134-143.

Geschikte acrylaatharsen worden bijvoorbeeld vervaardigd door homopolymerisatie van (meth)acrylaat
10 monomeren, zoals bijvoorbeeld methylmethacrylaat, ethylmethacrylaat of ethylacrylaat, of copolymerisatie van deze monomeren met monomeren, die hiermee kunnen reageren, zoals bijvoorbeeld acrylonitril, methacrylamide, maleïnezuuranhydride, alifatische
15 ketens met een eindstandige acrylaatgroep, methacrylzuur, vinylacetaat of styreen. Acrylaatharsen en hun bereidingswijzen zijn bijvoorbeeld beschreven door de Oil and Colour Chemists' Association, Australia in "Surface coatings, vol.1-Raw materials and their
20 usage", Chapman and Hall Ltd, 1983, pag. 144-157.

Het geleidend polymeer in de coating-samenstelling volgens de uitvinding is opgebouwd uit monomeren. Deze monomeren worden bijvoorbeeld gekozen uit de groep pyrrool, thiofeen, indool, carbazool,
25 furaan, benzeen, aniline, acetyleen en derivaten van deze monomeren. Gezien het niveau en de stabiliteit van de geleidend eigenschappen, verdient een elektrisch geleidend polymeer, dat is opgebouwd uit pyrrool, thiofeen of aniline eenheden of derivaten van deze
30 monomeren de voorkeur.

Voorbeelden van derivaten van deze monomeren zijn N-methylpyrrool, N-ethylpyrrool, N-n-propylpyrrool, N-n-butylpyrrool, N-fenylpyrrool, N-tolylpyrrool, N-naftylpyrrool, 3-methylpyrrool,
35 3,4-dimethylpyrrool, 3-ethylpyrrool, 3-n-propylpyrrool, 3-n-butylpyrrool, 3-fenylpyrrool, 3-tolylpyrrool, 3-naftylpyrrool, 3-methoxypyrrrool, 3,4-dimethoxy-

pyrrool, 3-ethoxypyrrrool, 3-n-propoxypyrrrool,
3-fenoxypyrrrool, 3-methyl-N-methylpyrrrool, 3-methoxy-N-
methylpyrrrool, 3-chloropyrrrool, 3-bromopyrrrool,
3-methylthiopyrrrool, 3-methylthio-n-methylpyrrrool,
5 2,2'-bithiofeen, 3-methyl-2,2'-bithiofeen,
3,3'-dimethyl-2,2'-bithiofeen, 3,4-di-methyl-2,2'-
bithiofeen, 3,4-dimethyl-3',4'-dimethyl-2,2'-
bithiofeen, 3-methoxy-2,2'-bithiofeen, 3,3'-dimethoxy-
2,2'-bithiofeen, 2,2',5,2"-terthiofeen, 3-methyl-
10 2,2',5',2"-terthiofeen, 3,3'-dimethyl-2,2',5',2"-
terthiofeen, 2-cyclohexylaniline, aniline, 4-propanoyl-
aniline, 2-(methylamino)aniline, 2-(dimethylamine)-
aniline, o-toluidine, 4-carboxyaniline, n-methyl-
aniline, m-hexylaniline, 2-methyl-4-methoxy-
15 carbonylaniline, n-propylaniline, n-hexylaniline, m-
toluidine, o-ethylaniline, m-ethylaniline, o-ethoxy-
aniline, m-butylianiline, 5-chloro-2-ethoxy-aniline,
m-octylaniline, 4-bromoaniline, 2-bromoaniline,
3-bromoaniline, 3-acetamidoaniline, 4-acetamidoaniline,
20 5-chloro-2-methoxy-aniline, 2-acetylaniline,
2,5-dimethylaniline, 2,3-dimethylaniline, N,N-dimethyl-
aniline, 4-benzylaniline, 4-aminoaniline, 2-methyl-
thiomethylaniline, 4-(2,4-dimethylphenyl)aniline,
2-ethylthioaniline, n-methyl-2,4-dimethylaniline,
25 n-propyl-m-toluidine, n-methyl-o-cyanoaniline,
2,5-dibutylianiline, 2,5-dimethoxyaniline, o-cyano-
aniline, tetrahydronaphthylamine, 3-(n-butaan
sulfonzuur)aniline, 2-thiomethylaniline,
2,5-dichloroaniline, 2,4-dimethoxyaniline,
30 3-propoxymethylaniline, 4-mercaptoaniline,
4-methylthioaniline, 3-phenoxyaniline, 4-phenoxy-
aniline, n-hexyl-m-toluidine, 4-phenylthioaniline,
n-octyl-m-toluidine, tetrahydrobenzo[c]thiofeen,
4-trimethylsilylaniline en 3,4-(alkyleen-vic-dioxy-)
35 thiofeen.

Desgewenst is het elektrisch geleidende
polymeer opgebouwd uit een mengsel van meerdere van de

1005070

bovengenoemde monomere eenheden.

De dispersie van elektrisch geleidende deeltjes bevat een stabilisator. De stabilisator kan binnen brede grenzen worden gekozen, en kan zowel
5 fysisch aan de bindmiddeldeeltjes zijn geadsorbeerd (fysisch gebonden), als in het bindmiddel zijn ingebouwd (chemisch gebonden). De stabilisator kan zowel een ionische stabilisator als een non-ionische stabilisator zijn.

10 Een non-ionische stabilisator wordt bijvoorbeeld gekozen uit de groep alkylamines, alkylamides, (geëthoxyleerde) alkylalcoholen, alkylpyrrolidonen, (geëthoxyleerde) alkylfenolen, polyoxyalkylesters, polyoxyalkylethers, glycolalkyl-
15 ethers, glycerolalkylethers, vetzure esters, en (geëthoxyleerde) sorbitanalkylaten, (hydroxy(m)ethyl)cellulose, polyvinylalcoholen, polyvinylpyrrolidonen, polyacrylamides. Vanwege hun hoge effectiviteit wordt aan het gebruik van
20 polyoxyalkylethers de voorkeur gegeven. Uitermate geschikte polyoxyalkylethers zijn bijvoorbeeld polyoxyethyleenethers, zoals polyethyleenglycol, alkoxy-polyethyleenglycol, zoals bijvoorbeeld methoxypolyethyleenglycol, en ethyleenoxide-
25 propyleenoxide copolymeren. In andere gevallen wordt aan polyoxyalkylesters de voorkeur gegeven, vanwege hun geringe toxiciteit. Een overzicht van non-ionische stabilisatoren wordt gegeven door Helmut Stache en Kurt Kosswig in het Tensid-Taschenbuch, Carl Hanser Verlag
30 Wien, 1990.

Een ionische stabilisator kan zowel een anionische- als een kationische stabilisator zijn.

Geschikte anionische stabilisatoren zijn bijvoorbeeld alkylsulfaten en -sulfonaten,
35 geëthoxyleerde alkylsulfaten, -sulfonaten en -fosfaten, geëthoxyleerde alkylcarbonsuren en alkylfenolcarbonsuren, geëthoxyleerde alkylfenolsulfaten en

-sulfonaten, sulfosuccinaten en carbonzure zouten.

Geschikte kationische stabilisatoren zijn bijvoorbeeld primaire, secundaire, tertiaire en quarternaire ammoniumzouten, alkylpyridiniumzouten en
5 geacetylerde polyamines.

Geschikte stabilisatoren hebben meestal een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht tussen 100 en 1000000, bij voorkeur tussen 500 en 5000. Een voor de uitvinding geschikte polymere stabilisator is meestal
10 opgebouwd uit monomere eenheden, die 1-50 koolstof-atomen bevatten. Bij voorkeur is dit 1-20 koolstof-atomen. Desgewenst bevat de polymere stabilisator meerdere eenheden, die een verschillend aantal koolstofatomen bevatten. Een voorbeeld van een
15 dergelijke stabilisator is een ethyleen-oxide-propyleenoxide copolymeer. De stabilisator die niet chemisch gebonden is aan het bindmiddel, kan op gebruikelijke wijze aan de dispersie van bindmiddeldeeltes zijn toegevoegd.

20 Bij voorkeur is de stabilisator chemisch gebonden aan het toegepaste bindmiddel. Dit kan worden bewerkstelligd door eenheden van de stabilisator in het bindmiddel in te bouwen door de stabilisator toe te voegen tijdens de polymerisatie van het bindmiddel. Het
25 is tevens goed mogelijk om de stabilisator te enten op reeds gepolymeriseerd bindmiddel.

De dispersie van bindmiddeldeeltes bevat meestal tussen 1 en 35 gew.% stabilisator, berekend ten opzichte van het totale gewicht van bindmiddel en
30 stabilisator. Bij voorkeur is dit 5-25 gew.%.

De gewichtsverhouding tussen het elektrisch geleidende polymeer en het bindmiddel in de elektrisch geladen deeltes kan variëren binnen brede grenzen. Meestal ligt deze verhouding tussen 0,1:99,9 en 80:20;
35 bij voorkeur is dit tussen 0,1:99,9 en 40:60; met meer voorkeur tussen 10:90 en 25:75. Gebleken is echter dat een variatie in genoemde gewichtsverhouding binnen de

samenstelling van de elektrisch geladen deeltjes of het toepassen van meerdere bindmiddelen geen oplossing biedt voor de gewenste corrosiebescherming onder vochtige of natte omstandigheden.

5 Essentieel voor het effect van de uitvinding is dat de coatingsamenstelling op basis van de totale aanwezige vaste stof 50 tot 99 gew.% van een tweede bindmiddel bevat, welk tweede bindmiddel uit elektrisch niet-geleidende deeltjes bestaat.

10 De genoemde gewichtspercentages worden berekend op basis van een coatingsamenstelling waaruit het verdeelmiddel is verwijderd, zodat een droge stof ontstaat. Onder de in deze aanvraag genoemde gewichtspercentages worden begrepen, de
15 gewichtspercentages op basis van de droge stof.

 Het tweede bindmiddel kan worden gekozen uit de eerder genoemde groep van geschikte eerste bindmiddelen. In dit geval kan het tweede bindmiddel ook uit hetzelfde materiaal bestaan als het
20 eerste bindmiddel.

 Naast de keuze om als tweede bindmiddel een bindmiddel uit de eerste groep te kiezen, kan ook worden gekozen voor een tweekomponentenbindmiddel-systeem. Voorbeelden van een dergelijk tweekomponenten-
25 bindmiddelsysteem zijn epoxide-thiol, epoxide-amine, epoxide-polyamide, epoxide-zuur bijvoorbeeld epoxide-carbonzuur of epoxide-fosforzuur, epoxide-anhydride, isocyanaat-thiol, isocyanaat-alcohol, isocyanaat-amine, isocyanaat-zuur, anhydride-alcohol, anhydride-amine,
30 anhydride-thiol of melamine-formaldehyde systemen.

 Het verdeelmiddel in de coatingsamenstelling volgens de uitvinding bevat een niet-waterig oplosmiddel. In het algemeen is het verdeelmiddel een mengsel van het voor de dispersie van elektrisch
35 geleidende deeltjes gebruikte verdeelmiddel en het verdeelmiddel voor het tweede bindmiddel. Waterige verdeelmiddelen voor ten minste het tweede bindmiddel

bleken nadelig voor een goede hechting van uitgeharde coating. Bij voorkeur bevat het verdeelmiddel geen of nagenoeg geen water. Dit wordt bereikt als ook de dispersie van elektrisch geleidende deeltjes
5 gedispergeerd is in een niet-waterig oplosmiddel. Gebleken is dat met name de natte hechting sterk verbetert naarmate het verdeelmiddel minder water bevat.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een
10 werkwijze voor het bereiden van een coatingsamenstelling volgens de uitvinding. Volgens deze werkwijze worden monomeren in een oplossing gepolymeriseerd tot een elektrisch geleidend polymeer in aanwezigheid van een dispersie van een eerste bind-
15 middel dat is gestabiliseerd met stabilisator. Dit deel van de werkwijze, waarin de elektrisch geleidende deeltjes worden bereid, is bekend en staat uitvoerig beschreven in EP-A-589.529. De coatingsamenstelling volgens de uitvinding wordt verkregen doordat na de
20 polymerisatie van de monomeren een tweede bindmiddel wordt toegevoegd, dat bestaat uit elektrisch niet-geleidende deeltjes en de coatingsamenstelling op basis van de totale hoeveelheid aanwezige vaste stof 50 tot 99 gew.% van het tweede bindmiddel bevat.

De uitvinding heeft tevens betrekking op het gebruik van de coatingsamenstelling volgens de uitvinding in een anticorrosieverf. Voor de bereiding van een dergelijke verf kunnen aan het mengsel van een eerste bindmiddel met een elektrisch geleidend polymeer
30 en een tweede bindmiddel zonder geleidend polymeer desgewenst nog tot 60 en zelfs tot 90 gew.% vulmiddelen en/of antioxydanten worden toegevoegd. Voorbeelden van toe te voegen vulmiddelen zijn talk, bariumsulfaat, calciumcarbonaat, vezels, (licht-absorberende) pigmen-
35 ten, zoals bijvoorbeeld titaanwit en gekleurde pigmenten als ijzeroxide en SiO_2 , kaolin, wollastoniet en glas. Tevens kunnen hechtverbeteraars,

1005070

vloeimiddelen, vulmiddelen, verdikkers, oppervlakte-verbeteraars, antischuimmiddelen, anticorrosiemiddelen, harders, droogmiddelen, geleidende materialen, zoals bijvoorbeeld roet, geleidende vezels en geleidende
5 flakes en stabilisatoren worden toegevoegd.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een anticorrosieverf bevattend de coatingsamenstelling volgens de uitvinding. Een dergelijke anticorrosieverf wordt bij voorkeur gebruikt voor het beschermen van
10 metalen als aluminium, koper of ijzer of legeringen hiermee. Met name voor deze metalen functioneert het elektrisch geleidende polymeer als een bescherm laag van een edel metaal. Het uitharden van bovengenoemde anticorrosieverf kan bij kamertemperatuur, dan wel bij
15 verhoogde temperatuur plaatsvinden. Afhankelijk van de bindmiddelsamenstelling en de uithardingstemperatuur kan met het uitharden worden versneld door de aanwezigheid van een uithardingskatalysator. Voorbeelden hiervan zijn siccatieven, basen,
20 bijvoorbeeld tertiaire amines, zuren, bijvoorbeeld paratolueensulfonzuur.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een coating op basis van de coatingsamenstelling volgens de uitvinding en op metalen voorwerpen waarvan ten minste
25 een deel is gecoat met deze coating.

De uitvinding wordt verder toegelicht aan enkele voorbeelden.

De oppervlakteweerstand, in Ohm/ $\square$, van de gecoate produkten werd bepaald met behulp van de
30 methode beschreven door H.H. Wieder in Laboratory Notes on Electrical and Galvanomagnetic Measurements, Elsevier, New York, 1979.

De hechting is gemeten volgens ISO 2409 (Gitterschnit), waarin G=0 een uitstekende hechting en
35 G=5 geen hechting voorstelt. Daarbij resulteren de droog gemeten waarden uit een Gitterschnittest voor de (natte) corrosietest en de natte waarden zijn gemeten

na de corrosietest.

Voor de testen werden de gehomogeniseerde mengsels met een coatingmes aangebracht op een standaard staalplaatje (Q-panel R-46), uitgehard bij
5 kamertemperatuur en 1 week geconditioneerd. Hierna werd de droge hechting met de Gitterschnit-methode bepaald.

In geconditioneerde platen worden met een stanleymes twee krassen door de coating op het plaatje
10 gezet. Vervolgens worden de staalplaatjes 3 dagen in een 3.5% NaCl oplossing, waardoor continue lucht borrelde, gehangen, waarna visueel werd waargenomen of enige corrosie was opgetreden. "+" corrosie waarneembaar; "-" geen corrosie waarneembaar.

15 Aan dezelfde platen werd vervolgens de "natte" Gitterschnittest uitgevoerd.

Voorbeeld I

Er werd een oplossing gemaakt van 4,86 gram
20 FeCl_3 (firma Merck, watervrij) in 21,25 gram gedemineraliseerd water (oplossing A). Vervolgens werd een oplossing gemaakt van 0,89 gram pyrrool (firma Aldrich, vacuümgedestilleerd) in 19,34 gram gedemineraliseerd water (oplossing B).

25 Bij een temperatuur van 20°C werd oplossing A toegedruppeld aan 20 gram dispersie van polyurethaan (eerste bindmiddel) in water (Uraflex XP 401 UZ, DSM Resins, vaste stof gehalte 40%, gemiddelde deeltjesgrootte 60nm, welke was gestabiliseerd door
30 middel van ingebouwde methoxypolyethyleenglycol ketens ($M_v=750$ g/mol). Het toedruppelen vond plaats terwijl de dispersie met behulp van een roervlo werd geroerd. Gedurende het toedruppelen werd de temperatuur op 20°C gehouden. De dispersie was geel/groen van kleur.

35 Na een half uur roeren werd vervolgens, druppelsgewijs en onder roeren, oplossing B toegevoegd. Na het toevoegen van oplossing B veranderde de kleur

1005070

van de dispersie in donkergroen en vervolgens in zwart.

Na 20 uur roeren bij een temperatuur van 20°C werd een gedeelte van de dispersie gedurende een half uur gecentrifugeerd met een snelheid van 20000 rpm.

- 5 Vervolgens werd de bovenstaande waterlaag afgeschonken en werd het sediment (2,63 gram) geredispergeerd in 13.1 gram gedemineraliseerd water met behulp van een Ultra-Torrax T 25 (Janke & Kunkel JK Labortechnik). Een stabiele dispersie van elektrisch geleidende deeltjes
10 met 20 gew.% vaste stof werd verkregen (Oplossing C).

Voorbeeld II

- Als tweede bindmiddel werd een 20 gew.% oplossing van Uracron[®]ZW3410 (van DSM Resins) in 2-methoxypropanol bereid (Oplossing D). Aan een mengsel
15 van de oplossingen C en D (voor de verschillende mengverhoudingen zie Tabel 1) werd 1 gew.% paratolueensulfonzuur toegevoegd. De aldus verkregen dispersie werd gedurende 5 minuten met een Ultra-Torax
20 gehomogeniseerd. De resultaten staan vermeld in Tabel 1.

Tabel 1

25	Opl. C (gew.%)	Opl. D (gew.%)	corro- sie	weer- stand (Ohm/□)	hech- ting (droog)	hech- ting (nat)
	0	100	+	$>10^{12}$	0	0
	10	90	-	$>10^{12}$	0	0
	20	80	-	$>10^{12}$	0	0
30	30	70	-	10^{10}	0	2
	40	60	+	10^8	0	5

1005070

Voorbeeld III

Als tweede bindmiddel werd een oplossing gemaakt van 6,44g Uracron XP780CB (92% vastestof) en 11.58g Uracron XP770CB (50% vaste stof) in 2-methoxypropanol (totaal vaste stof gehalte 20%) (Oplossing E). Oplossingen C en E werden in verschillende verhoudingen gemengd (zie Tabel 2), waarna het mengsel gedurende 5 minuten met de Ultra-Torrax werd gehomogeniseerd. De resultaten van de corrosietest en de Gitterschnittest staan vermeld in Tabel 2.

Tabel 2

Opl. C (gew.%)	Opl. E (gew.%)	corro- sie	weer- stand (Ohm/□)	hech- ting (droog)	hech- ting (nat)
0	100	+	$>10^{12}$	0	0
10	90	-	$>10^{12}$	0	0
20	80	-	$>10^{12}$	1	1
30	70	-	10^4	1	2
40	60	-	10^4	1	4

Voorbeeld IV

Oplossing C werd gevriesdroogd en opnieuw gedispergeerd tot een 20 gew.% dispersie van elektrisch geleidende deeltjes in methoxypropanol (Oplossing F). Aan een mengsel van de oplossingen D en F (voor de verschillende mengverhoudingen zie Tabel 3) werd 1 gew.% paratolueensulfonzuur toegevoegd. De aldus verkregen dispersie werd gedurende 5 minuten met een Ultra-Torax gehomogeniseerd. De resultaten van de corrosietest en de Gitterschnittest staan vermeld in Tabel 3.

1005070

Tabel 3

Opl. F (gew.%)	Opl. D (gew.%)	corro- sie	weer- stand (Ohm/□)	hech- ting (droog)	hech- ting (nat)
0	100	+	$>10^{12}$	0	0
10	90	-	$>10^{12}$	0	0
20	80	-	$>10^{12}$	0	0
30	70	-	10^9	0	0
40	60	+	10^6	0	3

In alle gevallen blijkt de aanwezigheid van de elektrisch geleidende deeltjes essentieel voor de corrosieweerstand evenals de aanwezigheid van ten minste 50 gew.% van het tweede bindmiddel. Tevens blijkt dat de natte hechting bij gebruik van een oplosmiddel zonder water aanzienlijk beter is.

Voorbeeld V

Oplossing C werd aangelooft met een NaOH oplossing tot een pH van 14 en na 1 dag gecentrifugeerd bij 1000 g. Het centrifugaat werd gedecanteerd en het sediment werd opnieuw gedispergeerd tot een 20 gew.% dispersie van elektrisch geleidende deeltjes in methoxypropanol (Oplossing G). Aan een mengsel van de oplossingen D en G (voor de verschillende mengverhoudingen zie Tabel 4) werd 1 gew.% paratolueensulfonzuur toegevoegd. De aldus verkregen dispersie werd gedurende 5 minuten met een Ultra-Torax gehomogeniseerd. De resultaten van de corrosietest en de Gitterschnittest staan vermeld in Tabel 4.

1005070

Tabel 4

	Opl. F (gew.%)	Opl. D (gew.%)	corro- sie	weer- stand (Ohm/□)	hech- ting (droog)	hech- ting (nat)
5	0	100	+	$>10^{12}$	0	0
	10	90	-	$>10^{12}$	0	0
	20	80	-	$>10^{12}$	0	0
	30	70	-	10^9	0	0
10	40	60	+	10^6	0	3

1005070

C O N C L U S I E S

1. Coatingsamenstelling bevattend elektrisch geleidende deeltjes in een verdeelmiddel, welke
5 deeltjes ten minste bestaan uit een eerste bindmiddel, een geleidend polymeer en een stabilisator, met het kenmerk dat de coatingsamenstelling op basis van de totale aanwezige vaste stof 50 tot 99 gew.% van een
10 tweede bindmiddel bevat en het verdeelmiddel een niet waterig oplosmiddel bevat.
2. Coatingsamenstelling volgens conclusie 1, waarin 70-90 gew.% van het tweede bindmiddel aanwezig is.
3. Coatingsamenstelling volgens conclusies 1 of 2,
15 waarin het verdeelmiddel geen, of nagenoeg geen water bevat.
4. Werkwijze voor het bereiden van een coatingsamenstelling volgens een der conclusies 1-3, door monomeren in een oplossing te polymeri-
20 seren tot een elektrisch geleidend polymeer in aanwezigheid van een dispersie van een eerste bindmiddel dat is gestabiliseerd met een stabilisator met het kenmerk, dat na de polymerisatie een tweede bindmiddel wordt
25 toegevoegd, dat bestaat uit elektrisch niet-geleidende deeltjes.
5. Gebruik van de coatingsamenstelling volgens een der conclusies 1-3 in een anticorrosieverf.
6. Gebruik van de coatingsamenstelling volgens een
30 der conclusies 1-3 voor het beschermen van metalen als aluminium, koper en ijzer, of legeringen hiermee.
7. Anticorrosieverf bevattend de coating-samenstelling volgens een der conclusies 1-3.
- 35 8. Coating op basis van de coatingsamenstelling volgens een der conclusies 1-3.

1005070

9. Metalen voorwerpen waarvan ten minste een deel is gecoat met de coating volgens conclusie 8.

1005070

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 9079NL
Nederlandse aanvraag nr. 1005070	Indieningsdatum 23 januari 1997
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) DSM N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 28802 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int.Cl. ⁶ : C 09 D 5/24, C 09 D 5/08	
II. ONDERZOChte GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl. ⁶ :	C 09 D
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 6 C09D5/24 C09D5/08

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 6 C09D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	WO 93 14166 A (ALLIED SIGNAL INC) 22 Juli 1993 zie bladzijde 26, regel 31 - bladzijde 32, regel 35 zie bladzijde 41, regel 5 - regel 13 zie bladzijde 3, regel 1 - bladzijde 26, regel 30 zie bladzijde 41, regel 14 - regel 22 zie bladzijde 36, regel 11 - regel 14 zie bladzijde 42, regel 24 - regel 31 ---	1,3,5-9
A	EP 0 589 259 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 30 Maart 1994 in de aanvraag genoemd -----	

☐ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.



Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

° Speciale categorieën van aangehaalde documenten

A document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

E eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

L document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

O document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

P document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

T later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

X document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

Y document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

Z document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

29 September 1997

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Miller, A

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1005070

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO 9314166 A	22-07-93	CA 2126330 A EP 0623159 A US 5648416 A	22-07-93 09-11-94 15-07-97
EP 0589259 A	30-03-94	JP 6104103 A DE 69309826 D DE 69309826 T KR 9704563 B US 5376914 A	15-04-94 22-05-97 31-07-97 29-03-97 27-12-94