

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 943340 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **943340**

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

C09D 5/08

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **13.07.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **13.07.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.01.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

13.07.1993 GB 9314407 24.12.1993 GB 9326441

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Albright & Wilson UK Limited, 210-222 Hagley Road West, Oldbury, Warley, West Midlands B68 0NN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Bamber, Michael, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 • Collier, John Richard, Staffordshire WS12 5UD, ISO-BRITANNIA, (GB)
3 • Connarty, Bernard Paul, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
4 • Henderson, William, New Zealand, UUSI-SEELANTI, (NZ)
5 • Holker, Kenneth Urmston, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
6 • Laffey, Thomas Gerard, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
7 • Newton, Robert John, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Korroosiovastaisia pigmenttejä

Antikorrosiva pigment

Korroosionvastaisia pigmenttejä

Tämä keksintö koskee korroosionestopigmenttejä ja maalikoostumuksia, liimakoostumuksia ja muita suojapinnoitteita, ja esikäsittelykoostumuksia, jotka sisältävät mainittuja pigmenttejä.

Monilla nykyään käytetyistä korroosionestopigmenteistä on voimakkaat värit ja tämä tekee välttämättömäksi lisätä niiden viimeistelypinnoitteiden paksuutta ja lukumäärää, jotka on määrä levittää suojattavalle pinnalle. Sitäpaitsi eräät tunnetuista korroosionestopigmenteistä, erityisesti ne, jotka on johdettu lyijystä ja kromista, ovat luontaisesti myrkyllisiä eivätkä sen vuoksi ympäristön kannalta hyväksyttäviä.

Usean tyyppisiä vaaleanvärisiä, myrkyttömiä pigmenttejä on ehdotettu mukaanluettuna sinkkifosfaatti, sinkkimolybdaatti ja bariummetaboraatti, mutta näillä on havaittu oleva haittoja verrattuna pigmentteihin, jotka on johdettu lyijystä ja kromista.

Suojapinnoitteita, jotka sisältävät korroosionestopigmenttejä, käytetään ehkäisemään ruosteen muodostumista, ehkäisemään metallin häviämistä syöpymällä ja ehkäisemään korroosiotuotteiden muodostumista suojattavalle pinnalle ja siitä johtuen parantamaan maalin tarttuvuutta ja parantamaan esikäsittelykoostumuksen tarttuvuutta suojattavaan pintaan.

Nyt on havaittu, että pigmentit, jotka on johdettu tietyistä orgaanisista fosforihapoista ja orgaanisista fosfonihapoista, antavat parannetun korroosion ehkäisyn, kun niitä käytetään maalikoostumuksissa ja liimakoostumuksissa.

Erityisesti on havaittu, että fosfonokarboksyylihappojen oleellisesti veteen liukenemattomat moniarvoiset metallisuolat ovat erityisen hyödyllisiä korroosionkestoisina pigmentteinä.

Fosfonokarboksyylihappojen vesiliukoisten suolojen tiedetään olevan erityisen hyödyllisiä vedenkäsittelyaineiden valmistukseen, jotka ehkäisevät vesipitoisten systeemien, kuten kattilaveden aiheuttamaa metalli-, esim. rautapintojen kattilakiven muodostusta ja/tai korroosiota, ja ne ovat tehokkaita, kun niitä on läsnä hyvin pieninä, esim. 0,1 - 100 ppm:n pitoisuuksina.

Tällaiset aineet tunnetaan kynnysaineina niiden erittäin pienten pitoisuuksien vuoksi, jotka vaaditaan tehokkaaseen toimintaan. Kynnysmäärät ovat tyypillisesti erittäin paljon pienemmät kuin vaadittaisiin hyödyllisen suojauksen saavuttamiseen stökiometrisellä reagenssilla, kuten klassisella kelatointiaineella.

Eräs ryhmä yhdisteitä, joilla on ilmoitettu olevan kattilakiveä ja korroosiota ehkäiseviä ominaisuuksia, ovat fosfonomeripihkahapon vesiliukoiset suolat. Nämä eivät ole kuitenkaan riittävän tehokkaita, jotta ne olisivat saavuttaneet merkittävää kaupallista menestystä.

Erityisen menestyksekkäs kattilakiveä ehkäisevä kynnysaine on 2-fosfono-1,2,4-trikarboksibutaanin natrium-suola, josta käytetään tässä nimitystä "PTCB". Tämä on tehokas erityisen pienenä pitoisuutena ja sen sanotaan olevan hyödyllinen tiettyjen ongelmavesisysteemien käsittelyssä, joita ei voida tehokkaasti käsitellä muilla kattilakiveä ehkäisevillä aineilla. PTCB:a ei kuitenkaan normaalisti käytetä kaupallisesti korroosiota ehkäisevänä aineena.

Nykyisin käytettävä korroosiota ehkäisevä kynnysaine on 2-hydroksi-2-fosfonoetikkahapon, $(\text{HO})_2\text{POCHOH}$. COOH natrium-suola, josta käytetään jäljempänä nimitystä HPP. HPP:lla on eräitä suuria haittoja korroosiota ehkäisevänä kynnysaineena, koska se on suhteellisen tehoton sinkin läsnäollessa, jota käytetään yleisesti vedenkäsittelyssä, ja klooratuissa vesisysteemeissä.

Patentissa EP-A-2 252 322 kuvataan fosfonokarboksyylihappoja ja -seoksia, jotka ovat hyödyllisiä kattilakiveä ehkäisevinä ja/tai korroosiota ehkäisevinä kynnysaineina vedenkäsittelyssä.

5 Patentissa GB 221 419 on ehdotettu käytettäväksi pigmentteinä tiettyjen polyfosfonihappojen kalsium- tai sinkkisuoloja, joista hapoista ainoa käytännössä esimerkiksi otettu on etidronihappo, joka tunnetaan myös aseto-

10 difosfonihappona (ADPA). Kuitenkin yleensä johtuen niistä hyvin erilaisista ympäristöistä, joissa vedenkäsittelyaineet ja korroosionestopigmentit toimivat, niitä on tähän saakka pidetty erillisinä aloina, jotka menevät vain vähän

15 limittäin. Edellä mainitut ADPA:n kalsium- ja sinkkisuolat ovat tässä suhteessa epätavallisia, mutta eivät ole antaneet riittävää suorituskykyä ollakseen perusteltuja kaupalliseen hyödyntämiseen. Näin ollen ne pyrkivät pikemminkin vahvistamaan edellä esitetyn lausunnon yleisluontoisuutta kuin olemaan ristiriidassa sen kanssa.

20 Erään toteutusmuodon mukaisesti esillä oleva keksintö kohdistuu korroosionestopigmenttiin, joka koostuu organosubstituoidun fosforihapon tai organosubstituoidun fosfonihapon, joka fosfonihappo sisältää vain yhden fosfonihappoyksikön, tai fosfonokarboksyylihapon moniarvoisesta metallisuolasta.

25 Toisen toteutusmuodon mukaisesti tämä keksintö kohdistuu fosfonokarboksyylihapon moniarvoisen metallisuolan käyttöön korroosiota ehkäisevänä pigmenttinä.

Muun toteutusmuodon mukaisesti tämä keksintö kohdistuu pigmenttiin, joka koostuu fosfonokarboksyylihapon

30 kalsium-, sinkki-, barium-, strontium- tai magnesiumsuolasta.

Muun toteutusmuodon mukaisesti tämä keksintö kohdistuu pinnoitekoostumukseen, joka sisältää:

(i) nestemäistä apuainetta, joka koostuu kuivausöljystä,

35 haihtuvasta orgaanisesta liuottimesta ja/tai vedestä;

(ii) sideainetta, joka koostuu mainitusta kuivausöljystä ja/tai kovettuvasta hartsista tai kalvon muodostavasta polymeerista, joka on dispergoitu tai liuotettu mainittuun nestemäiseen apuaineeseen; ja

5 (iii) pigmenttiä, joka on dispergoitu tai dispergoitavissa mainittuun nestemäiseen apuaineeseen ja joka koostuu tämän keksinnön pigmentistä ja erityisesti orgaanisen fosfonokarboksylihapon oleellisesti veteen liukenemattomasta suolasta.

10 Muun toteutusmuodon mukaisesti tämä keksintö kohdistuu menetelmään korroosiota ehkäisevän pigmentin valmistamiseksi, jossa menetelmässä kuumennetaan vesiliuosta, joka sisältää 5 %:sta kyllästysväkevyyteen asti fosfonokarboksylihappoa tai sen vesiliukoista suolaa yhdessä
15 vahvan epäorgaanisen hapon kalsium- ja/tai sinkkisuolan kanssa ja erotetaan fosfonokarboksylihapon kiinteää kalsium- ja/tai sinkkisuolaa reaktioseoksesta.

Muun toteutusmuodon mukaisesti tämä keksintö kohdistuu menetelmään pinnan valmistelemiseksi seuraavaa orgaanisen viimeistelypinnoitteen levitystä varten levittämällä vesiliuosta, joka sisältää organosubstituoitua fosforihappoa tai organosubstituoitua fosfonihappoa, tai dispersiota, joka sisältää organosubstituoitua fosforihappoa tai organosubstituoitua fosfonihappoa yhdessä kolloidisen
20 piidioksidin kanssa, mainitulle pinnalle ja pinnoitettu pinta kuivataan, jolloin sen päälle kerrostuu korroosiota estävää tai tarttumista edistävää materiaalia oleva pohjamaali.

Edellä mainitussa menetelmässä pinnan valmistelemiseksi seuraavaa orgaanisen viimeistelypinnoitteen levitystä varten mainittu liuos tai dispersio kuivataan sopi-
vasti 20 - 300 °C:ssa. Pinta on edullisesti metallipinta, metallin ollessa rautaa, alumiinia, tinaa tai sinkkiä tai lejeerinkiä, joka sisältää yhtä tai useampia näistä. Sen
35 jälkeen, kun liuos tai dispersio on kuivattu pinnalta,

pinta voidaan lisäksi pinnoittaa orgaanisella materiaalilla. Materiaali voi koostua lämpökovettuvasta orgaanisesta hartsista, joka kovetetaan sitten.

5 Pigmentti on edullisesti metallin suola, joka muodostaa oleellisesti veteen liukenemattoman suolan mainitun fosfori- tai fosfonihapon kanssa. "Oleellisesti veteen liukenemattomalla" tarkoitetaan liukoisuutta veteen, joka on esimerkiksi 2 g/l tai pienempi 20 °C:ssa.

10 Suola voi olla yhden tai useampien metallien suola, esimerkiksi yhden tai useampien metallien, jotka on valittu magnesiumista, kalsiumista, strontiumista, bariumista, alumiinista, tinasta, lyijystä, titaanista, sirkoniumista, vanadiinista, kromista, molybdeenista, wolframista, mangaanista, raudasta, koboltista ja sinkistä.

15 Esillä olevan keksinnön erään kohdan mukaisesti fosfori- tai fosfonihappo voi olla substituoitu yhdellä tai useammilla ryhmillä, jotka on valittu alkyyli-, alkenyyli-, sykloalkyyli-, sykloalkenyyli-, aralkyyli-, alkaryyli-, kondensoidusta rengas-, heterosyklisistä ryhmistä, 20 luonnontuoteryhmistä, monosubstituoiduista ja polysubstituoiduista karboksylaattiryhmistä.

Substituentti on sopivasti C₈₋₂₀-alkyyli-, esimerkiksi 2-etyyliheksyyli-, di(2-etyyliheksyyli)-, n-oktyyli-, nonyyli- tai oktadekyyli-ryhmä. Vaihtoehtoisesti substituentti voi olla C₁₋₄-alkyyli-ryhmä.

25 Kun esillä olevan keksinnön mukainen pigmentti on suola, joka on johdettu fosforihaposta, alkyylilihappofosfaatin suolaa voidaan käyttää. Esimerkkejä tällaisista suoloista ovat n-oktyylilihappofosfaatin nonyylihappofosfaatin ja 2-etyyliheksyylihappofosfaatin sinkki-, kal- 30 sium- ja alumiinisulolat.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti käytettäviä edullisia pigmenttejä ovat fosfonokarboksyylihappojen oleellisesti veteen liukenemattomat sulolat, erityisesti 35 kalsium- ja sinkkisuolat. Esimerkiksi PTCB:n ja HPP:n suo-

lojen on havaittu olevan erittäin tehokkaita samoin kuin fosfonomeripihkahapon suolojenkin. Kaikkein edullisimpia fosfonokarboksylaatteja ovat kuitenkin aktiivisten olefiinien fosfonoidut oligomeerit, joilla on kaava

5



jossa ainakin toinen ryhmä R jokaisessa yksikössä on COOM-ryhmä ja toinen ryhmä R on vetyatomi tai COOM-, hydroksyyli-, fosfono-, sulfono-, sulfaatti-, C₁₋₇-alkyyli-, C₁₋₇-alkenyyliryhmä tai karboksylaatti, fosfono-, sulfono-, sulfaatti-, ja/tai hydroksisubstituoitu C₁₋₇-alkyyli- tai C₁₋₇-alkenyyliryhmä ja kumpikin M on sellainen kationi, että fosfonoitu oligomeeri on oleellisesti veteen liukenematon ja n on suurempi kuin 1, esim. korkeintaan 6. Edullisesti n on arvoltaan alle 5, esim. 1, 2 tai 3.

Arvokkaita ovat myös fosfonoitujen ko-oligomeerien suolat, joilla on edellä mainittu kaava, mutta joissa [CHRCHR]_n-ketju sisältää vähintään kaksi [CHRCHR]-ryhmää, jotka ovat peräisin eri monomeereista ja joissa n on kokonaisarvoltaan vähintään 3. Mukaan luetaan esimerkiksi maleaatin ja akrylaatin fosfonoitu trimeeri tai korkeampi ko-oligomeeri, joka sisältää vähintään yhden [CH₂CHCOOM]-ryhmän ja vähintään yhden [CHCOOMCHCOOM]-ryhmän.

Tässä keksinnössä käytetään edullisen toteutusmuodon mukaisesti maleiinihapon fosfonoitua oligomeeria kaava $\text{H}(\text{CHCO}_2\text{M} \cdot \text{CHCO}_2\text{M})_n\text{PO}_3\text{M}_2$, jossa n on suurempi kuin 1 ja M on sellainen kationinen ryhmä, että yhdiste on oleellisesti veteen liukenematon ja erityisesti tällaisten yhdisteiden seoksia fosfonomeripihkahapon tai sen oleellisesti veteen liukenemattomien suolojen kanssa, joita on usein pienekkö painomäärä laskettuna liuotinvapaan seoksen kokonaispainosta.

Tämän keksinnön mukaisesti on erityisen edullista käyttää reaktiotuotteita, jotka sisältävät: korkeintaan

50 paino-% fosfonosukkinaattia laskettuna liuotinvapaan koostumuksen painosta; maleaatin fosfonoitua dimeeriä; valinnaisesti pienehkön painomäärän verrattuna dimeerin painoon maleaatin korkeampia fosfonoituja oligomeereja; ja
 5 0,5 - 5 paino-% fosfaattia. Edellä mainittua tyyppiä olevasta fosfonoidusta oligomaleaatin reaktiotuotteesta, jonka polymeroitumisaste on 1,3, käytetään tässä nimitystä POM.

Edellä mainittu edullinen POM-reaktiotuote, joka
 10 on tarkoitettu käytettäväksi tämän keksinnön mukaisten pigmenttien valmistukseen, voidaan valmistaa patentin GBA-2 252 322 ohjeiden mukaisesti.

Tämän keksinnön mukaiset fosfonokarboksylaattipigmentit voidaan valmistaa saattamalla vastaavan fosfonokarboksyylihapon tai sen vesiliukoisen suolan (esim. natrium-suolan) vesiliuos kosketukseen moniarvoisen metalli-ionin lähteen, kuten moniarvoisen metallioksidin, -hydroksidin tai vahvan epäorgaanisen hapon suolan kanssa.

Yllättäen viimemainitun moniarvoisen metallin lähteen ei tarvitse olla oleellisesti vesiliukoinen. Sopivia suoloja ovat kalsium-, sinkki- tai bariumkloridit, -sulfaatit, -nitraatit tai -karbonaatit. On edullista, että vesiliukoista fosfonokarboksylaattia on läsnä vähintään kymmenen kertaa suurempi mooliväkevyys kuin on tuotepigmentin molaarinen liukoisuus, edullisesti yli 5 paino-%, edullisemmin yli 10 paino-%, esim. aina kyllästysväkevyyteen asti, tyypillisesti 20 - 60 paino-% ja erityisesti 30 - 55 %. Lisätyn moniarvoisen metallin suolan tai emäksen määrä on edullisesti oleellisesti stökiometrinen.
 20 Tuotteen loppu- pH voi olla tyypillisesti 4 - 9, esim. 5 - 8,5; on kuitenkin edullista, että moniarvoisen metallin suola tai emäs valitaan oleellisesti neutrlaoimaan liuoksen pH, esim. antamaan loppu-pH-arvoksi 6 - 8, toivotusti 6,5 - 7,9, tavallisemmin 6,8 - 7,8, edullisesti
 30 6,9 - 7,5 ja erityisesti 6,9 - 7,1.

Näin ollen fosfonokarboksyylihappojen natrium-suolojen lähtöliuos on tavallisesti alkaalinen ja vaatii happamia suoloja sen neutralointiin, kun taas vapaata happoa sisältävä liuos vaatii ainakin hieman emästä, kuten kalkkia sen neutoimiseen.

Tyypillisiä esimerkkejä moniarvoisista metalliyhdisteistä, joita voidaan käyttää tämän keksinnön menetelmässä fosfonokarboksylaattipigmenttien valmistukseen, ovat kalsiumkloridi, sinkkisulfaatti, kalsiumsulfaatti, bariumhydroksidi, alumiinisulfaatti, sinkkioksidi ja kalsiumoksidi.

Reaktiota kiihdytetään kuumentamalla, esim. keittämällä refluksoiden. On edullista toimia yli 30 °C:n lämpötiloissa, edullisemmin 40 - 100 °C:ssa. Reaktion vaatima kesto aika riippuu kulloisistakin reagensseista, niiden väkevyydestä ja lämpötilasta. On edullista saattaa prosessi oleellisesti päätökseen sekoittamalla reagensseja hitaasti keskenään, esim. lisäämällä moniarvoinen metalliyhdiste aikana, joka vaihtelee 20 minuutista 2 tuntiin, esim. välillä 30 - 90 minuttia ja sen jälkeen edullisesti vanhentaa seosta korotetussa lämpötilassa korkeintaan kuuden tunnin ajan, esim. 1 - 5 tuntia.

Pigmentti voidaan ottaa talteen emäliuoksesta suodattamalla, dekantoimalla, sentrifugoimalla tai muulla tarkoituksenmukaisella tekniikalla. Pigmentti pestään tyypillisesti kylmällä vedellä ja kuivataan esim. kuumalla ilmalla tai alipaineella.

Tämän keksinnön mukaisesti käytettäviä tuotteita voidaan käyttää yhdessä toinen toisensa kanssa ja/tai muiden korroosionesto- tai maaliaineosien yhteydessä, kuten: pinta-aktiivisten aineiden, kuten anionisten pinta-aktiivisten aineiden, (esim. C₁₀₋₂₀-alkyylibentseenisulfonaattien, C₁₀₋₂₀-olefiinisulfonaattien, C₁₀₋₂₀-alkyyli-sulfaattien, C₁₀₋₂₀-alkyyli-1-25-moolin eetterisulfaattien, C₁₀₋₂₀-parafii-nisulfonaattien C₁₀₋₂₀-saippuoiden, C₁₀₋₂₀-alkyyli-fenolisul-

faattien, sulfosukkinaattien, sulfosukkinamaattien, ligniinisulfonaattien, rasvaesterisulfonaattien, C₁₀₋₂₀-alkyyli-
 lifenyylieetterisulfaattien, C₁₀₋₂₀-alkyylietanoliamidisul-
 faattien, C₁₀₋₂₀-alkyylisulforasvahapposuolojen, C₁₀₋₂₀-asyy-
 5 lisarkosinaattien, isetionaattien, C₁₀₋₂₀-asyyllitauridien, C₁₀₋₂₀-alkyylivetyfosfattien), ionittomien pinta-aktiivisten
 aineiden (esim. etoksiloitujen ja/tai propoksiloitujen C₁₀₋₂₀-alkoholien, etoksiloitujen ja/tai propoksiloitujen
 C₁₀₋₂₀-karboksyylihappojen, etoksiloitujen rasva-amiinien
 10 tai alkanoliamidien, C₁₀₋₂₀-asyyllisorbitaani- ja/tai glyse-
 ryylietoksilaattien, amiinioksidien ja/tai rasva-alkanoli-
 amidien), amfoteeristen pinta-aktiivisten aineiden (esim. betaiinien, sulfobetaiinien ja/tai kvaternoitujen imidat-
 soliinien) ja/tai kationisten pinta-aktiivisten aineiden
 15 (esim. bentsalkoniumsuolojen, C₁₀₋₂₀-alkyyli-
 trimetyyliammoniumsuolojen ja/tai C₁₀₋₂₀-alkyyli-
 trimetyyli- tai tris(hydroksimetyyli)fosfoniumsuolojen); sekvestrausaineiden, ke-
 latointiaineiden ja korroosiota ehkäisevien aineiden
 (esim. natrium-, kalium-, kalsium-, sinkki- tai alumiini-
 20 tripolyfosfaatin, etyleenidiamiinitetra-asetaat-
 tin, nitri-
 lotriasetaat- tai pyrofosfaatin, asetodifosfonihapon ja
 sen suolojen, ammoniumtrismetyleenifosfonihapon ja sen
 suolojen, etyleenidiamiinitetrakis(metyleenifosfoni)hapon
 ja sen suolojen, dietyleenitriamiinipentakis(metyleenifos-
 25 foni)hapon ja sen suolojen ja tolyylitriatsolin); biomyrk-
 kyjen (esim. tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumsuolojen,
 formaldehydin, glutaarialdehydin); vaahtoa hillitsevien
 aineiden, kuten silikonivaahdonestoaineiden; hapenpoisto-
 aineiden, kuten metyylietyyliketoksiimin, mäntyöljyn, di-
 30 penteenin tai gaujakolin; pH-säätöaineiden ja/tai pusku-
 rointiaineiden kuten amiinien, boraattien, sitraattien
 ja/tai asetaattien; kromisuolojen; sinkkisuolojen; poly-
 meeristen dispergointiaineiden ja koagulointiaineiden yh-
 teydessä.

Erityisen edullista on että tämän keksinnön pigmenttejä käytetään yhdessä pigmenttien, kuten titaanioksidin, rautaoksidin, nokimustan, ftaalosyaniinipigmenttien tai alumiinistearaatin, polymeerien, kuten klooratun kumin, polystyreenin tai silikonin, asfaltin, kostutusaineiden, dispergointiaineiden, emulgaattoreiden, biomyrkköjen, laivojen kasvittumisenestoaineiden, vaahdonestoaineiden, viskositeettia kasvattavien aineiden, palonestoaineiden, fluoresoivien aineiden, aerosolien ponneaineiden, jatkeaineiden, kuten talkin tai saven ja/tai pehmittimien kanssa.

Pigmentit on edullista dispergoida korroosionestomaaliin, -alkydiin, -emaliin, -lakkaan tai muuhun pinnoittekokoonpanoon. Kokoonpano voi sisältää haihtuvaa nestemäistä apuainetta, kuten vettä tai haihtuvaa orgaanista liuotinta mukaanluettuna lakkabensiini, tärpätti, ketonit, esterit, ja/tai aromaattinen hiilivetyliuotin ja/tai kuivausöljy, kuten pellavansiemenöljy, soijaöljy, kiinanpuuöljy tai dehydratoitu risiiniöljy, joka voi valinnaisesti olla liuotettu mainittuun orgaaniseen liuottimeen tai emulgoitu manittuun veteen. Kokoonpano voi tyypillisesti sisältää myös hartsia tai kovettuvaa hartsin edeltäjäyhdistettä, esim. polyesteri-, urea-formaldehydi-, melaniini-, akryyli-, alkydi-, polyuretaani-, vinyylidikloridi-, vinyyliasetaatti-, fenoli- tai epoksihartsia liuotettuna tai dispergoituna siihen. On edullista, että pigmentti sisältäisi korroosiota ehkäisevää lisäpigmenttiä, kuten punaista lyijyä, kaliumsinkkikromaattia, metallista sinkki- tai alumiinipulveria tai sinkkioksidia tai rikki-, kalsium- tai alumiinifosfaattia tai -sitraattia.

Jos sinkkioksidia käytetään lisäpigmenttinä, sitä voi sopivasti olla läsnä maalikoostumuksessa 0,1 - 50 %:n, edullisesti 5 - 45 %:n määrä korroosionestopigmentin painosta.

Tämä keksintö kohdistuu lisäksi liimakoostumukseen, joka sisältää yhtä tai useampia tämän keksinnön korroosionestopigmenttejä.

5 Hartsifaasiin liukenevat korroosionestopigmentit ovat hyödyllisiä liimakoostumusten kokoonpanossa aikaansaaden tarttumista edistäviä ja korroosionesto-ominaisuuksia. Liimasysteemeihin kuuluvat yksipakkauksiset epoksi- ja polyakrylaattisysteemit.

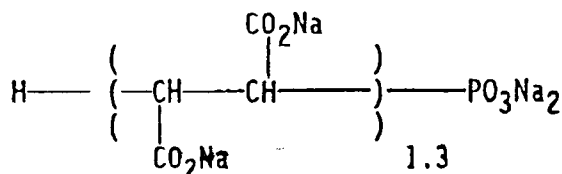
10 Liimat, jotka on seostettu käyttäen tässä kuvattuja ja korroosionestopigmenttejä, olisivat sopivia metalli/metalli- ja metalli/metallimatriisikomposiitteihin, metalli/muovikomposiitteihin yms.

Esillä olevaa keksintöä kuvataan seuraavien esimerkkien avulla:

15 **Esimerkki 1**

Seuraavissa esimerkeissä korroosionestopigmenttejä valmistettiin edellä määritellyn POM:n natriumsuolasta, jolla on kaava

20



25

POM:n moniarvoisten metallisuolojen valmistus

(a) Sinkkisuola

(i) 340 g POM:n (0,5 mol) 50-painoprosenttista vesiliuosta lämmitettiin 70 °C:seen. Tähän liuokseen lisättiin sinkkisulfaattioktahydraatin (288 g, 1,0 mol) liuosta 300 g:ssa vettä 2 tunnin aikana. Reaktioseosta kuumennettiin refluksoiden vielä 4 tuntia ja sen annettiin jäähtyä ympäristön lämpötilaan. Valkoinen liukenematon sakka suodatettiin alipaineella, pestiin vedellä (4 x 500 g) ja

kuivattiin alipaineuunissa 100 °C:ssa 3 vuorokautta. Tämä tuotti 213 g valkoista pulveria.

(ii) Natriumvapaata POM:a valmistettiin 34 paino-
prosenttisena liuoksena antamalla kaupallisen POM-liuok-
5 sen reagoida IR 120 H-ioninvaihtohartsin kanssa. 930 g
tätä liuosta (1,34 mol) 2 lisättiin 2 tunnin aikana sink-
kioksidin (260 g, 3,22 mol) sekoitettuun suspensioon
100 g:ssa vettä. Reaktioseos kuumennettiin sitten refluk-
soivaksi ja sitä vanhennettiin 4 tuntia. Valkoinen sakka
10 suodatettiin, pestiin vedellä ja alipainekuivattiin. Tuot-
teen saanto oli 646 g.

(b) Alumiinisuola

170 g:aan POM:n (0,25 mol) 50 %:sta vesiliuosta
lisättiin alumiinisulfaattiheksadekahydraatin (106 g,
15 0,168 mol) liuosta 200 g:ssa vettä 1 tunnin aikana. Reak-
tioseosta sekoitettiin ympäristön lämpötilassa 16 tuntia.
Valkoinen liukenematon sakka sentrifugoitiin, pestiin ve-
dellä (4 x 500 g) ja kuivattiin alipaineuunissa 100 °C:ssa
3 vuorokautta. Tämä tuotti 56 g valkoista pulveria.

20 **(c) Kalsiumsuola**

(i) 170 g POM:n (0,25 mol) 50 %:sta vesiliuosta,
lisättiin kalsiumsulfaattidihydraatin (86 g, 0,5 mol) sus-
pensioon 400 g:ssa vettä. Reaktioseos kuumennettiin ref-
luksoivaksi ja pidettiin siinä 7 tuntia. Valkoinen liuke-
25 nematon sakka alipainesuodatettiin sitten, pestiin vedellä
(3 x 500 g) ja kuivattiin alipaineuunissa 100 °C:ssa 3
vuorokautta. Tämä tuotti 85 g valkoista pulveria.

(ii) Natriumvapaa POM-liuos valmistettiin edellä
kohdassa 1(a) (ii) kuvatulla tavalla. 930 g tätä liuosta
30 (1,34 mol) lisättiin 2 tunnin aikana kalsiumoksidin
(180 g, 3,22 mol) sekoitettuun suspensioon 420 g:ssa vet-
tä. Reaktioseos kuumennettiin siten refluksoivaksi ja van-
hennettiin 4 tuntia. Valkoinen sakka suodatettiin, pestiin
vedellä ja alipainekuivattiin. Tuotteen saanto oli 460 g.

(iii) 850 g POM:n (1,0 mol) 40 %:sta liuosta lisättiin 1 tunnin aikana kalsiumklorididihydraatin (296 g, 2,0 mol) sekoitettuun liuokseen 700 g:ssa vettä. Reaktioseos kuumennettiin sitten refluksioivaksi ja vanhennettiin 4 tuntia. Valkoinen sakka suodatettiin, pestiin vedellä ja alipaine kuivattiin. Tuotteen saanto oli 341 g.

(iv) 850 g POM:n (1,0 mol) 40 %:sta liuosta lisättiin 1 tunnin aikana kalsiumnitraattitetrahydraatin (472 g, 2,0 mol) sekoitettuun liuokseen 800 g:ssa vettä. Reaktioseos kuumennettiin sitten refluksioivaksi ja sitä vanhennettiin 4 tuntia. Valkoinen sakka suodatettiin, pestiin vedellä ja alipaine kuivattiin. Tuotteen saanto oli 342 g.

(d) Bariumsuola

170 g POM:n (0,25 mol) 50 %:sta vesiliuosta lisättiin bariumhydroksidioktahydraatin (157 g, 0,5 mol) suspensioon 400 g:ssa vettä. Reaktioseosta sekoitettiin ympäristön lämpötilassa 24 tuntia. Valkoinen liukenematon sakka alipaine kuivattiin sitten, pestiin vedellä (4 x 500 g) ja kuivattiin alipaineuunissa 100 °C:ssa 3 vuorokautta. Tämä tuotti 125 g valkoista pulveria.

Esimerkki 2

Seuraavissa esimerkeissä pigmentit valmistettiin edellä määritellystä PTCB:stä, jota myydään kaupallisesti nimellä "Bayhibit" AM (Bayhibit on rekisteröity tavaramerkki).

(a) PTCB:n sinkkisuola

270 g PTCB:n (0,5 mol) 33 %:sta liuosta lisättiin 1 tunnin aikana 50 °C:ssa sinkkioksidin (101 g, 1,25 mol) sekoitettuun suspensioon 400 g:ssa vettä. Reaktioseos lämmitettiin sitten 70 °C:seen ja vanhennettiin 5 tuntia. Valkoinen sakka suodatettiin, pestiin vedellä ja alipaine kuivattiin. Tuotteen saanto oli 217 g.

(b) PTCB:n kalsiumsuola

270 g PTCB:n (0,5 mol) 33 %:sta liuosta lisättiin 1 tunnin aikana 50 °C:ssa kalsiumoksidin (70 g, 1,25 mol) sekoitettuun suspensioon 300 g:ssa vettä. Reaktioseos lämmitettiin sitten 70 °C:seen ja vanhennettiin 5 tuntia. Valkoinen sakka suodatettiin, pestiin vedellä ja alipaine-
 5 kuivattiin. Tuotteen saanto oli 190 g.

Esimerkki 3

Seuraavissa esimerkeissä pigmentit valmistettiin edellä määritellystä HPP:sta, jota myydään kaupallisesti nimellä "Belcor" 575 (Belcor on rekisteröity tavaramerkki).
 10

(a) HPP:n sinkkisuola

322 g HPP:n (1 mol) 33 %:sta liuosta lisättiin 1 tunnin aikana 50 °C:ssa sinkkioksidin (54 g, 0,67 mol) sekoitettuun suspensioon ja vanhennettiin 5 tuntia. Valkoinen sakka suodatettiin, pestiin vedellä ja alipainekuivattiin. Tuotteen saanto oli 166 g.
 15

(b) HPP:n kalsiumsuola

312 g HPP:n (1 mol) 33 %:sta liuosta lisättiin 1 tunnin aikana 50 °C:ssa kalsiumoksidin (38 g, 0,67 mol) sekoitettuun suspensioon 200 g:ssa vettä. Reaktioseos lämmitettiin sitten 70 °C:seen ja vanhennettiin 5 tuntia. Valkoinen sakka suodatettiin, pestiin vedellä ja alipaine-
 20 kuivattiin. Tuotteen saanto oli 94 g.
 25

Esimerkkien 1, 2 ja 3 suoloja käytettiin korroosionestopigmentteinä eri maalikokoonpanoissa. Maalit testattiin käyttäen seuraavaa menettelyä. Käytettiin kooltaan 152,4 x 101,6 mm olevia hiiliteräsl
 30 vyjä. Nämä puhdistettiin ksyleenillä, puhdistettiin jälleen ksyleenillä hankausjäännöksen poistamiseksi ja kuivattiin.

Maali levitettiin sauvapinnoitinta käyttäen määrättyyn kuivan kalvon paksuuteen. Kun levyjä oli vanhen-

nettu 1 viikko, ne viirutettiin diagonaalisesti ja saatettiin neutraaliin suolasuihkutukseen.

Teräslevyt testattiin piirtoviivakorroosion, rakkulanmuodostuksen kalvon alle ja ruostumisasteen suhteen.

5 Seuraavia standardeja käytettiin edellä kuvatun maalien testauksen yhteydessä.

(a) Levyjen valistelu ennen maalausta: B.S. 3900:Port A3:1965.

10 (b) Neutraalin suolasuihkun vastustuskyvyn määrittäminen: B.S. 3900: Part F12:1985.

(c) Rakkulanmuodostusasteen osoittaminen: B.S. 3900: Part H2:1983.

(d) Ruostumisasteen osoittaminen: B.S. 3900: Part H3; 1983.

15 Edellä mainittujen pigmenttien testauksessa käytetty perusmaalikokoonpano oli laiha öljyalkydihartsipohjamaali, jolla oli seuraava resepti:

	nokimusta	2,0 g
	korroosioestopigmentti	5,4 g
20	kalsiumkarbonaatti	30,0 g
	alkydiharts	38,0 g
	ksyleeni	20,0 g
	kobolttioktoatti (10 % Co)	0,2 g

Esimerkki 4

25 Esimerkkien 1, 2 ja 3 suoloja käytettiin korroosionestopigmentteinä ja tulokset esitetään taulukossa I (seuraavassa).

Taulukko I

		Piirtoviiva-	Rakkuloituminen
Pigmentti		korroosio ^{x)}	kalvon alla ^{x)}
Kalsiumvaihto			
5	piidioksidi	2	1 - 2
	1(a)(i)	1	0
	1(b)	2	1
	1(c)(i)	1	1 - 2
	1(d)	2	1 - 2
10	2(a)	1	0 - 1
	3(b)	2	1
	60 % 1(c)(i)/		
	40 % sinkkifosfaatti 1		0

15 ^{x)} 0 = "paras"; 5 = "huonoin".

Kalvon paksuus 40 mikronia; neutraali suolasuihkutus 150 h.

Esimerkki 5

20 Esimerkin 1(a) ja (c) kahta suolaa käytettiin myös korroosionestopigmenttinä styreeni/akryylikopolymeerin vesipohjaisessa maalikokoonpanossa, johon aineosaksi oli määriteltä myös sinkkioksidi. Tulokset esitetään taulukossa II (seuraavassa):

25 Edellä olevassa esimerkissä käytetyn maalin kokoonpano oli seuraava:

Bentoniitti ("Bentonite" LT)	0,75 g
Vesi	29,4 g
Pinta-aktiiv.aine "Disperse Ayd" W22	2,25 g
Ruosteenehkäisyaine Serad FA 579	2,625 g
30 Vaahdonestoaine "Drewplus" TS4380	0,25 g
Styreeni/akryylihartsiemulsio ("Neocryl" XK62)	50,0 g
2-butoksietanoli	5,25 g
Titaanidioksidi ("Tioxide" RCR2)	50,0 g
35 25 %:nen ammoniakiliuos	5,0 g

	Raskassälpä	14,5 g
	Talkki	22,5 g
	Sinkkioksidi	14,5 g
	Streeeni/akryylihartsiemulsio ("Neocryl"	
5	XK 62)	120,0 g
	2-butoksietanoli	10,5 g
	Korroosionestopigmentti	21,5 g
	Styreni/akryylihartsiemulsio ("Newcryl"	
	XK 62)	95,0 g
10	"Reshydrol"-liuos	36,5 g
	"Drewplus" TS4380	0,15 g
	25 %:nen ammoniakkiliuos	1,70 g
	Demineralisoitu vesi	7,35 g

15 Dispergoitiin käyttäen suurinopeuksista dispergointilaitetta ja sen jälkeen kuulamyllä.

"Reshydrol"-liuos valmistetaan seuraavasti:

	"Reshydrol" WE-237-harts-L/70 %	64,3 paino-osaa
20	2-butoksietanoli	30,4 paino-osaa
	Kobolttikuivausaine	0,8 paino-osaa
	NH ₃ -liuos (25 %) pH-arvoon 9	4,5 paino-osaa

Taulukko II

25	Pigmentti	Piirtoviiva- <u>korroosio ^{x)}</u>	Rakkuloituminen <u>kalvon alla ^{x)}</u>
	Esim. 1(a)(i)	1	4
	Esim. 1(c)(i)	1	2
	Seos ^{x)}	2	5
30	Sinkkifosfaatti	4	3

^{x)} 0 = "paras"; 5 = "huonoin"

Kalvon paksuus 40 mikronia; neutraali suolasuihkutus 300 h.

¹⁾ Seos, jossa 54,5 - 62,5 % $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /11,0-15 % SiO_2 /26,5 - 30 % ZnO .

5 **Esimerkki 6**

a) Kaksipakkauksinen epoksi-polyamidipohjamaali

	<u>Perusseos:</u> Epoksihartsi ("Epikote" 1001 x 75)	80,6 g
	Butanoli	4,2 g
	Metyyli-isobutyyliketoni	40,8 g
10	Ksyleeni	20,7 g
	Metoksisipropyylasettaatti	12,2 g
	Korroosionestopigmentit	31,6 g
	Titaanidioksidi	16,7 g
	Talkki	28,8 g
15	Keltainen rautaoksidi	2,1 g
	Kromioksidi 39	10,4 g
	Liukumisenestoaine ("ByK" 300)	0,5 g
	Katalyytti: Polyamidihartsi ("Versamid" 115 X)	42,0 g
	Polyamidihartsi ("Versamid" 140)	9,8 g
20	Silane A 1120	2,5 g
	Butanoli	66,2 g
	Ksyleeni	53,6 g
	Sekoitusuhde 2:1 til./til. Perusseos/katalyytti.	
	PVC 30,0 %	
25	Kiintoaineita painosta 51,0 %	
	Kiintoaineita tilavuudesta 35,0 %	
	Kovettuminen: 7 vrk huoneenlämpötilassa.	

Taulukko III

	Pigmentti	Piirtoviiva- koorroosio	Rakkuloituminen kalvon alla
30	1(a)	0 - 1	3
	1(c)	0 - 1	0 - 1
	sinkkifosfaatti	2	2
35	Kalvon paksuus 40 mikronia; neutraali suolasuihkutus 250 tuntia.		

(b) Kaksipakkauksinen epoksipohjamaali

	Perusseos: Epoksihartsi ("Epikote" 1001 x 75)	27,4 g
	Beetle BE 640	1,8 g
	EFKA-63	0,6 g
5	Titaanidioksidi	25,3 g
	Talkki	22,5 g
	Raskassälpä	32,8 g
	Korroosionestopigmentti	4,4 g
	Ksyleeni/butanoli (1:1)	30,3 g
10	Katalyytti: Polyamidihartsi (Versamid 115)	14,8 g
	ksyleeni/butanolissa 65 %:nen liuos	
	PVC 46 %	
	Kiintoaineita tilavuudesta 50 %	
	Kalvon paksuus 40 mikronia; neutraali suolasuihkutus	
15	250 tuntia.	

Taulukko IV

	<u>Pigmentti</u>	<u>Piirtoviiva-</u> <u>korroosio</u>	<u>Rakkuloituminen</u> <u>kalvon alla</u>
20	1(a)	1	1
	1(c)	2	2
	60 % 1(c)/40% ZnO	1	1 - 2
	2(a)	1	1 - 2
	2(b)	1 - 2	1 - 2
25	1(c)/kalsiumsilikaatti	1	1 - 2
	Ca-vaihto piidioksidi	1	2

(c) Uretaanialkydipolymaali

	Uretaanihartsi ("Hythane" 3W)	63,4 g
30	Bentoniitti	1,0 g
	Soijalesitiini	0,8 g
	Raskassälpä	22,4 g
	Titaanidioksidi	10,0 g
	Punainen rautaoksidi	6,8 g
35	Talkki	35,0 g

	Korroosionestopigmentti	21,2 g
	Lakkabensiini	20,2 g
	10 %:nen kalsiumkarboksylaatti	1,6 g
	Metyylietyyliketoksiimi	0,2 g
5	Uretaaniharts ("Hythane" 3W)	52,2 g
	Lakkabensiini	23,2 g
	10 %:nen kobolttioktoaatti	0,3 g
	24 %:nen lyijynaftenaatti	1,4 g
10	PVC	30,0 %
	PVC/CPVC (laskettu)	0,59
	Kiintoaineita tilavuudesta	35,0 %

Taulukko V

	Pigmentti	Piirtoviiva- korroosio	Rakkuloituminen kalvon alla
15	1(a)	1 - 2	1 - 2
	1(c)	2 - 3	2
	60 % 1(c)/40 % ZnO	1 - 2	2
20	2(a)	1	1 - 2
	3(b)	1 - 2	1 - 2
	Ca-vaihto piidioksidi	2	2

25 Kalvon paksuus 40 mikronia. Neutraali suolasuihkutus 350 tuntia.

d) Epoksi/ureaformaldehydia oleva kääminpinnoituspohjamaali

	Epoksiharts ("Epikote" 1007)	32,3 g
	Ksyleeni	9,7 g
30	Butanoli	6,2 g
	Aromaattinen hiiivetyliuotin	9,8 g
	Etoksipropyyliasetaatti	21,2 g
	Diaetonialkoholi	1,3 g
	Titaanidioksidi	6,4 g
35	Bentoniitti	0,6 g

	Aromaattinen hiilivetyliuotin	1,0 g
	Diasetonialkoholi	1,4 g
	Urea-formaldehydiharts ("Resamine" HF131)	8,8 g
	Liukumisenestoaine (Byk 300)	0,1 g
5	PVC 20 %	
	Kiintoaineita painosta 51 %	
	Kiintoaineita tilavuudesta 40 %	
	Kovettuminen 45 s/350 °C (PMT 220 °C).	

10 Taulukko VI

	Pigmentti	Piirtoviiva- korroosio	Rakkuloituminen kalvon alla
	1(a)	1	0 - 1
	1(b)	1	1 - 2
15	1(c)/ZnO	1	0 - 1
	2(a)	1	0 - 1
	3(b)	1	0 - 1
	Ca-vaihto piidioksidi 1		1

20 Kalvon paksuus 30 mikronia. Neutraali suolasuihkutus 400 tuntia.

Seuraavat esimerkit valmistettiin noudattaen esimerkin 1 yleistä menetelmää.

Suola/koostumus

25	Esimerkki 7(a)	Kamfyylifosfonihapon sinkkisuola.
	Esimerkki 7(b)	Kamfyylifosfonihapon kalsiumsuola.
	Esimerkki 7(c)	Kamfyylifosfonihapon alumiinisuo-
	Esimerkki 8(a)	n-oktadekyylifosfonihapon sinkkisuola.
	Esimerkki 8(b)	n-oktadekyylifosfonihapon kalsiumsuola.
30	Esimerkki 8(c)	n-oktadekyylifosfonihapon alumiinisuo-
	Esimerkki 9(a)	Di-2-etyyliheksyylifosfonihapon sinkkisuola.
	Esimerkki 9(b)	Di-2-etyyliheksyylifosfonihapon kalsiumsuola.

- Esimerkki 9(c) Di-2-etyyliheksyylifosfonihapon alumiini-suola.
- Esimerkki 10(a) n-oktaanihappofosfaatin sinkkisuola.
- Esimerkki 10(b) n-oktaanihappofosfaatin alumiinisuola.
- 5 Esimerkki 10(c) n-oktaanihappofosfaatin kalsiumsuola.
- Esimerkki 11(a) 2-etyyliheksyylihappofosfaatin sinkki-suola.
- Esimerkki 11(b) 2-etyyliheksyylihappofosfaatin alumiini-suola.
- 10 Esimerkki 11(c) 2-etyyliheksyylihappofosfaatin kalsium-suola.
- Esimerkki 12 Rasva-alkyylipolyetoksylihappofosfaatin alumiinisuola.
- Esimerkki 13(a) Nonyylihappofosfaatin sinkkisuola.
- 15 Esimerkki 13(b) Nonyylihappofosfaatin alumiinisuola.
- Esimerkki 13(c) Nonyylihappofosfaatin kalsiumsuola.
- Esimerkki 14 Styreenifosfonihapon sinkkisuola.

Esimerkeissä 7 - 14 määritellyt pigmentit testattiin laihassa öljyalkydipohjamaalikokoonpanossa niiden korroosionesto-ominaisuuksien suhteen käyttäen piirtovii-vakorroosio-, kalvon alla tapahtuvaa rakkuloitumis- ja ruostumiskoetta, jotka mainittiin edellä. Kalsiumvaihtopiidioksidia käytettiin tarkistuksena.

25 Kalvon paksuus 25 - 30 mikronia; neutraali suolasuihkutus 150 tuntia.

Taulukko VII

	Pigmentti	Piirto- viiva- korroosio	Rakkuloitumi- nen kalvon alla	Ruostu- minen
5	Kalsiumvaihtopiidi- oksidit (vertailu)	2	4	3
	Esim. 7(a)	1 - 2	1 - 2	2
	Esim. 7(a)/ZnO	1 - 2	1 - 2	1 - 2
	Esim. 7(a)/PPA ⁺ /ZnO ^{x)}	1	1	2
10	Esim. 7(b)	1	1	-
	Esim. 7(c)	2	2	3 - 4
	Esim. 7(c)/ZnO	1 - 2	1 - 2	1 - 2
	Esim. 7(c)/PPA/ZnO ^{x)}	1 - 2	2	3
	Vertailu	2	4	3
15	Esim. 8(a)	2	4	3
	Esim. 8(c)	2	3	3
	Esim. 8(b)	2	4	3
	Esim. 8(a)/ZnO	1	3	3
	Esim. 8(c)/ZnO	1	3	3
20	Esim. 8(b)/ZnO	2	3	3
	Vertailu	1 - 2	3	3
	Esim. 9(a)	2 - 3	2 - 3	4 - 5
	Esim. 9(b)	1 - 2	0	2
	Esim. 9(c)	1 - 2	0	2
25	Esim. 9(b)/ZnO	1	0	2
	Esim. 9(c)/ZnO	1	0	2

^{x)} 2,7 g/2,7 g/3,2 g

* Saatavana nimellä Albritect PPA yhtiöltä Albright & Wilson Ltd. ja sen arvellaan koostuvan olennaisesti alumiini-silikaatista. Albritect on rekisteröity tavaramerkki.

Taulukko VII - jatkoa

	Pigmentti	Piirto- viiva korroosio	Rakkuloitu- minen kalvon alla	Ruostu- minen
5	Vertailu	1 - 2	3 - 4	3
	Esim. 10(a)	2	2+	2 - 3
	Esim. 10(a)/ZnO	1	0 - 1	2
	Esim. 10(c)	3 - 4	3 - 4	3 - 4
	Esim. 10(c)/ZnO	1 - 2	2 - 3	3
10	Esim. 10(b)	3	3	2 - 3
	Esim. 10(b)/ZnO	0 - 1	0 - 1	2
	Vertailu	2	1 - 2	3
	Esim. 11(a)	2	1 - 2	3
	Esim. 11(a)/ZnO	0 - 1	1	2
15	Esim. 11(c)	2	1 - 2	3
	Esim. 11(c)/ZnO	0 - 1	1	2
	Esim. 11(b)	3	2 - 3	3 - 4
	Esim. 11(b)/ZnO	2 - 3	2 - 3	3 - 4
	Esim. 12	2 - 3	2 - 3	3 - 4
20	Esim. 12/ZnO	1 - 2	1 - 2	2 - 3
	Esim. 13(a)	2 - 3	2 - 3	3
	Esim. 13(a)/ZnO	1 - 2	1 - 2	3
	Esim. 13(c)	2 - 3	2	3
	Esim. 13(c)/ZnO	1	1 - 2	2 - 3
25	Esim. 13(b)	4	4	4
	Esim. 13(b)/ZnO	3 - 4	3 - 4	4
	Esim. 14	2	3 - 4 ^{x)}	3 - 4

30 ^{*)}Maalissa olevat hituset aiheuttivat kalvossa olevan ruosteen läpipääsyn.

^{x)} Tartunnan menetys, kun kalvo oli täysin kuivunut neutraalin suolasuihkutuskokeen jälkeen. Kalvon alla ei ollut ruostetta.

O = "paras"; 5 = "huonoin".

Sinkkioksidipitoisuus (kun sitä käytetään) on 37 paino-% koko korroosionestopigmenttikooostumuksen painosta esimerkeissä 7 - 14, ellei toisin mainita.

Esikäsittelyjen esimerkit

5 Esimerkki 15

Liuokset, jotka sisälsivät 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ja 5,0 paino-% natriumvapaata POM:a (50 paino-% aktiivista materiaalia) valmistettiin demineraloituun veteen.

10 Kuumakastettua galvanoitua terästä olevat levyt (152,4 x 101,6 mm) puhdistettiin ruiskuttamalla niille alkaalista pesuainetta ja huuhtomalla kylmässä vedessä ja sitten kuumassa vedessä. Levyt kuivattiin.

15 Ylimäärin POM-liuoksia levitettiin kullekin levylle ja ylimäärä poistettiin kiiltokehrääjällä, jolloin metallin pinnalle jäi tasainen kalvo. Levyt kuivattiin kuumentamalla ne 160 °C:seen (metallin huippulämpötila), jolloin saatiin noin 300 mg/m²:n kalvo.

20 Kuivat levyt pinnoitettiin kromaattia sisältävällä epoksipohjamaalilla käyttäen sauvapinnoitinta, jolloin saatiin 9 mikronin kuivakalvon paksuus (DFT), kun ne kuumentettiin 216 °C:n PMT-arvoon. Levyt pinnoitettiin sitten PVF₂:lla, jolloin DFT-arvoksi saatiin 25 mikronia, kun ne kuumentettiin 250 °C:n PMT-arvoon.

25 Levyt testattiin korroosionkeston suhteen normin BS3900: Part F12:1985 mukaan (neutraali suolasuihkutus). Vertailutarkoituksia varten määritettiin myös sellaisten tarkistuslevyjen korroosionkesto, joita oli käsitelty tavanomaisella kromaatti/piidioksididispersiolla identtisesti tavalla ja sellaisten levyjen korroosionkesto, joita ei
30 ollut saatettu minkäänlaiseen esikäsittelyyn.

2000 tunnin suolasuihkutuskokeen jälkeen POM-liuoksilla esikäsiteltyjen levyjen korroosionkeston havaittiin olevan vertailukelpoinen niiden levyjen korroosionkeston kanssa, jotka oli esikäsitelty tavanomaisella kro-

maatti/piidioksididispersiolla, ja paljon parempi kuin käsittelemättömillä levyillä.

Esimerkki 16

Valmistettiin liuoksia, jotka sisälsivät 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ja 5,0 paino-% natriumvapaata POM:a (50 paino-% aktiivista materiaalia) dispersiossa, joka sisälsi höyrytettyä piidioksidia, jota myydään tavaramerkillä Aerosil 200 (1,6 paino-%) vedessä.

Levyt valmistettiin ja testattiin esimerkissä 15 kuvatulla tavalla.

2000 tunnin suolasuihkutuskokeen jälkeen POM-dispersioilla esikäsiteltyjen levyjen korroosionkeston havaittiin olevan vertailukelpoinen niiden levyjen korroosionkeston kanssa, joita oli esikäsitelty tavanomaisella kromaatti/piidioksididispersiolla, ja parempi kuin käsittelemättömillä levyillä.

Esimerkki 17

Pitäydyttiin tarkasti esimerkissä 16 kuvatussa menettelyssä, mutta tässä tapauksessa valmistettiin liuokset, jotka sisälsivät 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 ja 6,0 paino-% PTCB:a (50 paino-% aktiivista materiaalia).

Kaikkien PTCB:n liuoksilla käsiteltyjen levyjen paitsi 1 %:selle PTCB-liuokselle altistettujen levyjen korroosionkeston havaittiin olevan parempi kuin tarkistuslevyillä, joita oli esikäsitelty kromaatti/piidioksididispersiolla, ja huomattavasti parempi kuin käsittelemättömillä levyillä.

Patenttivaatimukset:

1. Korroosionestopigmentti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää organosubstituoidun fosforihapon tai
5 organosubstituoidun fosfonihapon, joka fosfonihappo sisältää vain yhden fosfonihappokokonaisuuden, tai fosfonokarboksyylihapon moniarvoisen metallin suolaa.

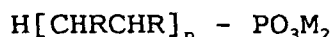
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen pigmentti,
10 t u n n e t t u siitä, että mainitun suolan liukoisuus veteen on 2 g/l tai pienempi 20 °C:ssa.

3. Kumman tahansa patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen pigmentti, t u n n e t t u siitä, että mainittu metalli on magnesium, kalsium, strontium, barium, alumiini,
15 ni, tina, lyijy, titaani, sirkonium, vanadiini, kromi, molybdeeni, wolframi, mangaani, rauta, koboltti tai sinkki.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen pigmentti, t u n n e t t u siitä, että mainittu metalli on sinkki,
20 kalsium tai alumiini.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen pigmentti, t u n n e t t u siitä, että mainittu pigmentti on alkyylifosfori- tai -fosfonihappo, jossa mainittu alkyyliryhmä sisältää 1 - 20 hiiliatomia.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen pigmentti, joka on tarkoitettu korroosion ehkäisyyn, t u n n e t t u siitä, että mainittu metallisuola sisältää aktiivista olefiinin fosfonoitua oligomeeria, jolla oligomeerilla on kaava
30



jossa ainakin toinen ryhmä R kussakin yksikössä on COOM-ryhmä ja toinen ryhmä R on vetyatomi, tai COOM-, hydrok-
35 syyli-, fosfono-, sulfono-, sulfaatto-, C₁₋₇-alkyyli-, C₁₋₇-

alkenyyliryhmä tai karboksylaatti-, fosfono-, sulfono-, sulfaatto-, ja/tai hydroksisubstituoitu C_{1-7} -alkyyli- tai C_{1-7} -alkenyyliryhmä ja kumpikin M on sellainen kationi, että fosfonoitu oligomeeri on oleellisesti veteen liukenematon ja n on suurempi kuin 1.

7. Pigmentti, joka sisältää patenttivaatimuksen 6 mukaisia oligomeereja, t u n n e t t u siitä, että n on keskimäärin 1,2 - 3.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen pigmentti, t u n n e t t u siitä, että mainitun fosfonoidun oligomeerin mainittu $[CHRCHR]_n$ -ketju sisältää vähintään kaksi eri monomeereista peräisin olevaa $[CHRCHR]$ -ryhmää ja että n:n arvo on vähintään 3.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 6 - 8 mukainen pigmentti, t u n n e t t u siitä, että mainittu pigmentti sisältää vähintään yhden $[CH_2CHCOOM]$ -ryhmän ja vähintään yhden $[CHCOOMCHCOOM]$ -ryhmän, joissa M on sama kuin patenttivaatimuksessa 6 määriteltiin.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 6 - 9 mukainen pigmentti, t u n n e t t u siitä, että mainittu pigmentti sisältää vähintään yhden maleiinihapon fosfonoidun oligomeerin, jolla on kaava $H(CHCO_2M-CHCO_2M)_nPO_3M_2$, jossa M on sellainen kationi, että koostumus on oleellisesti veteen liukenematon.

11. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 6 - 10 mukainen pigmentti, t u n n e t t u siitä, että mainittu pigmentti sisältää: korkeintaan 50 paino-% fosfonosukinaattia laskettuna liuotinvapaan pigmentin painosta; maleaatin fosfonoitua dimeeriä; valinnaisesti pienehkön painomäärän verrattuna mainitun dimeerin painoon mainitun maleaatin korkeampia fosfonoituja oligomeereja; ja 0,5 - 5 paino-% fosfaattia.

12. Menetelmä korroosiota ehkäisevän pigmentin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainitussa menetelmässä kuumennetaan reaktioseosta, joka koostuu ve-

siliuoksesta, joka sisältää 5 %:sta kyllästysväkevyyteen asti fosfonokarboksyylihappoa tai sen vesiliukoista suolaa ja vahvan epäorgaanisen hapon metallisuolaa, ja erotetaan fosfonokarboksyylihapon kiinteä metallisuola mainitusta reaktioseoksesta.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun fosfonokarboksyylihapon mooliväkevyyks on yli 10 paino-% mainitusta liuoksesta.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun fosfonokarboksyylihapon mooliväkevyyks on 20 - 60 paino-% mainitusta liuoksesta.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun fosfonokarboksyylihapon mooliväkevyyks on 30 - 55 paino-% mainitusta liuoksesta.

16. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 12 - 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu vahvan epäorgaanisen hapon metallisuola sisältää kationin, joka on valittu kalsiumista, sinkistä, bariumista ja alumiinista, ja anionin, joka on valittu kloridista, sulfaattista, nitraatista, karbonaatista, oksidista ja hydroksidista.

17. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 12 - 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu kuumennus suoritetaan yli 30 °C:n lämpötilaan.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu kuumennus suoritetaan 40 - 100 °C:n lämpötilaan.

19. Pinnoitekoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää: (i) nestemäistä apuainetta, joka koostuu kuivausöljystä, haihtuvasta orgaanisesta liuottimesta ja/tai vedestä; (ii) sideainetta, joka koostuu mainitusta kuivausöljystä ja/tai kovettuvasta hartsista tai kalvon

muodostavasta polymeerista dispergoituna tai liuotettuna mainittuun nestemäiseen apuaineeseen; ja (iii) pigmenttiä, joka on dispergoitu tai dispergoitavissa mainittuun nestemäiseen apuaineeseen ja joka sisältää minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 11 mukaista pigmenttiä.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu pigmentti koostuu orgaanisen fosfonokarboksyylihapon oleellisesti vesiliuokoisesta suolasta.

21. Fosfonokarboksyylihapon moniarvoisen metallisuolan käyttö, t u n n e t t u siitä, että se tapahtuu korroosionestopigmenttinä.

22. Menetelmä metallipinnan valmistelemiseksi seuraavaa orgaanisen viimeistelypinnoitteen levittämistä varten, t u n n e t t u siitä, että levitetään vesiliuosta, joka sisältää organosubstituoitua fosforihappoa, organosubstituoitua fosfonihappoa, jossa on vain yksi fosfonoryhmä, tai fosfonokarboksyylihappoa tai sen dispersiota kolloidisen piidioksidin kanssa mainitulle pinnalle ja pinnoitettu pinta kuivataan, jolloin minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 11 mukaisen korroosionesto- tai tartuntaa edistävän pigmentin pohjamaalikerros kerrostuu sen pinnalle.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu metallipinta on rauta, alumiini, tina tai sinkki tai lejeerinki, joka sisältää yhtä tai useampia näistä.

24. Kumman tahansa patenttivaatimuksen 22 ja 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sen jälkeen, kun liuos tai dispersio on kuivattu, mainittu pinta pinnoitetaan lisäksi orgaanisella materiaalilla.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu orgaaninen materiaali sisältää lämpökovettuvaa orgaanista hartsia, joka sitten kovetetaan.



Missing
part

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

Patentti- ja innovaatiolinja

TUTKIMUSRAPORTTI

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS
943340	C09D 5/08
☐ jatkuu kääntöpuolella	

TUTKITTU AINEISTO
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US:
☐ jatkuu kääntöpuolella
Muu aineisto
☐ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
	DE 2710498 C09K 3/28	
	DE 3403660 C09D 5/08	
	EP 127572 C23 F 11/16	
☐ jatkuu kääntöpuolella		
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys	Tutkija	
	Evelina Kesäti	