



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 143667**

**[C] (45) PATENT MEDDELT  
25. MARS 1981**

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 09 D 5/08, 3/58

(21) Patentsøknad nr. 760469  
(22) Inngitt 13.02.76  
(23) Løpedag 13.02.76

(41) Alment tilgjengelig fra 17.08.76  
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 15.12.80

(30) Prioritet begjært 15.02.75, 22.10.75, 25.12.75, Japan,  
nr. 19332/75, 127203/75, 155456/75

(54) Oppfinnelsens benevnelse Anvendelse av en vandig epoxydharpiksdispersjon  
som korrosjonsbeskyttelsesmaling.

(71)(73) Søker/Patenthaver DAI NIPPON TORYO CO., LTD.,  
No. 38, Nishinoshimono-cho,  
Konohana-ku, Osaka-shi, Osaka-fu,  
Japan.

(72) Oppfinner MASAACKI HAYASHI, Kamakura-shi,  
HIROHARU SASAKI, Kamakura-shi,  
KAZUYOSHI TSUNETA, Yokohama-shi,  
HIROSHI TAKADA, Yokohama-shi,  
alle: Kanagawa-ken,  
Japan.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen angår anvendelsen av en blanding av en vandig dispersjon av en epoxyharpiks med minst to epoxydgrupper og et herdemiddel som inneholder en aminoforbindelse.

Bindemidler som nå anvendes for malinger, omfatter en rekke forskjellige harpikser, f.eks. umettede fettsyrer, alkyd-harpikser, olefiniske harpikser, dien-harpikser, acrylharpikser, polyesterharpikser, epoxyharpikser, urethanharpikser og kopolymerer av disse harpikser. Blant disse har epoxyharpikser utmerkede fysikalske egenskaper (vedheftning til substrater og hardhet) og kjemiske egenskaper (motstandsdyktighet overfor kjemikalier), og behovet for epoxyharpikser for anvendelse som bindemidler i malinger har vært økende.

Det er nylig blitt stilt det viktige krav til malinger at de ikke skal være farlige eller skadelige. Malinger må ha en sterkt nedsatt brennbarhet og ikke være giftige for mennesker.

En maling som tilfredsstiller disse krav, er en såkalt vandig maling omfattende en epoxyharpiks dispergert, emulgert eller oppløst i vann. Epoxyharpiksbelegningsmidler av denne type er beskrevet i f.eks. US patentskrifter nr. 2 811 495, nr. 2 899 397, nr. 3 324 041, nr. 3 355 409, nr. 3 449 281 og nr. 3 640 926.

En rekke forskjellige andre harpiksmaterialer er også blitt undersøkt og anvendt i form av vandige malinger.

Disse kjente vandige malinger er imidlertid fremdeles dårligere enn malinger av oppløsningsmiddeltypen hva gjelder slike egenskaper som motstandsdyktighet overfor fuktighet og korrosjon og fysikalske egenskaper.

Forskjellige forsøk er derfor blitt gjort på å minske eller overvinne disse mangler. Det er således blitt foreslått å tilsette rusthindrende pigmenter, som blycyanamid, bly-suboxyd, basisk blykromat, blyrødt, strontiumkromat og sinkkromat, men bruk av disse pigmenter er ikke ønsket da de lett vil føre til forurensning av omgivelsene.

Dessuten er ingen av de kjente vandige malinger helt tilfredsstillende når det gjelder forskjellige fysikalske egenskaper som vedheftning under sterkt fuktige betingelser.

Det er heller ikke blitt utviklet en vandig epoxyharpiks-maling som ikke fører til forurensning av omgivelsene og som har egenskaper som er sammenlignbare med eller bedre enn egenskapene til hittil anvendte malinger av oppløsningsmiddeltypen som inneholder store mengder organiske oppløsningsmidler.

Forsøk er dessuten tidligere blitt gjort på å forbedre de fysikalske egenskaper til belegg ved i en maling å innarbeide en chelat-dannende forbindelse, som en flerverdig fenol, f.eks. pyrogallol, en fenolcarboxylsyre, et kromholdig kompleks-salt, et fthalcyanin, et pyridin, et derivat av disse eller en lignende forbindelse, og ved å bevirke en chelat-reaksjon mellom belegget og overflaten av et jernunderlag.

Som et eksempel på en gammel maling av denne type kan nevnes en maling av oppløsningsmiddeltypen dannet ganske enkelt ved å innarbeide tannin i en linoljeharpiks eller en tørrende olje (se britiske patentskrifter nr. 826 564 og nr. 826 566).

Senere utviklet R.N. Faulkner og medarbeidere en én-komponent-oppløsningsmiddel-maling ved at de innførte catechol, pyrogallol, gallussyre eller gallussyreester i form av en kovalent binding i en vegetabilsk olje, en fettsyreester, en alkydharpiks, en med vegetabilsk olje modifisert epoxyesterharpiks eller en med vegetabilsk olje modifisert polyamidharpiks, under anvendelse av en slik katalysator som et metallalkoxyd. Malinger av denne type er beskrevet f.eks. i britisk patentskrift nr. 1 045 118, i US patentskrifter nr. 3 304 276 og nr. 3 321 320

og i Journal of the Oil and Colour Chemist's Association, 50, s. 524 (1967). Dessuten er det i britisk patentskrift nr. 1 114 400 beskrevet et belegningsmiddel dannet ved omsetning av en styren/allyl-alkoholkopolymer med en gallussyrester.

Chelat-dannende materialer inneholdende en epoxyharpiks er også kjente. Det er således kjent chelat-dannende harpikser dannet ved å modifisere en del epoxygrupper med en énbasisk fettsyre og ved å omsette de øvrige epoxygrupper med et chelat-dannende fettsyrederivat som i sitt molekyl inneholder minst to fenoliske hydroxylnabogrunder og en fri carboxylgruppe (se den tilgjengeliggjorte japanske patentsøknad nr. 2439/73). Det er dessuten kjent malinger omfattende en chelat-dannende epoxy/polyamidharpiks dannet ved omsetning av restepoxygrupper i et reaksjonsprodukt dannet mellom en epoxyharpiks og en polyamidharpiks med et amintall på opp til 10, med gallussyre og ved i malingen å innarbeide et fosforsyrederivat (se den tilgjengeliggjorte japanske patentsøknad nr. 17443/73). Videre er en énkomponentmaling eller en tokomponentmaling (hvor et aminherdemiddel anvendes) kjent som omfatter et delvis forestret produkt erholdt ved omsetning av en del av epoxygruppene i en epoxyharpiks med salicylsyre eller gallusssyre eller en ester derav, en epoxy-, vinyl- eller fluorethylenharpiks og et organisk oppløsningsmiddel som fortynningsmiddel for de ovennevnte harpikskomponenter (se den tilgjengeliggjorte japanske patentsøknad nr. 4811/74 og de utlagte japanske patentsøknader nr. 56227/73, nr. 56228/73, nr. 122538/74 og nr. 122597/74).

I hver av de ovennevnte kjente malinger anvendes et organisk oppløsningsmiddel, og de er derfor fremdeles utilstrekkelige når det gjelder sikkerhet og unngåelse av en forurensning av omgivelsene. Når dessuten bestanddelene i disse malinger undersøkes, fremgår det at man i dem alle anvender epoxyharpiksen, som er hovedbestanddelen, i modifisert tilstand. Med andre ord utgjør hver av disse kjente malinger én-komponent- eller tokomponent-maling dannet ved omsetning av alle eller en del av epoxygruppene i epoxyharpiksen som hovedbestanddel, med en chelat-dannende forbindelse, og de utmerkede egenskaper som epoxyharpiksen har, blir derfor drastisk forringet.

143667

4

I de ovennevnte vanlige chelat-dannende malinger av oppløsningsmiddeltypen er det dessuten for å fremme den chelat-dannende reaksjon nødvendig å innarbeide polare oppløsningsmidler, som alkoholer, eller chelat-reaksjonsbefordrende midler, som to-verdig jernklorid, treverdig jernklorid, organiske syrer og uorganiske syrer.

Vandige malinger som er chelat-dannende, er også kjente. Således kan nevnes f.eks. en maling inneholdende en epoxydert styren/butadien-kopolymer som bindemiddel (se den utlagte japanske patentsøknad nr. 8598/74), og en maling inneholdende en acrylkopolymer eller styren/butadien-kopolymeremulsjon og en gallussyreester innarbeidet i emulsjonen (se den tilgjengeliggjorte japanske patentsøknad nr. 14412/73). Hver av disse malinger er beheftet med den ulempe at ved hjelp av disse kan et belegg med en tilstrekkelig motstandsdyktighet overfor korrosjon ikke erholdes.

Videre er det fra japansk utlegningsskrift kjent en vandig maling på epoxydharpiksbasis, hvor der som herdemiddel anvendes omdannelsesprodukter av di- eller polyaminer med aromatisk-alifatiske polycarboxylsyre. Ved anvendelse av denne maling oppnås der imidlertid ikke malingovertrekk med tilfredsstillende korrosjonsbestandighet, luftfuktighetsbestandighet og vannfasthet.

Oppgaven som ligger til grunn for oppfinnelsen, er å tilveiebringe malingovertrekk med de ovennevnte ønskelige egenskaper, og som ikke, eller i mindre grad, har de mangler og ulemper som hefter ved de kjente malinger. Denne oppgave løses i henhold til oppfinnelsen ved anvendelse av en blanding av

- a) en vandig dispersjon av en syntetisk harpiks med minst to epoxygrupper i molekylet og
- b) som herdemiddel for denne harpiks, en aminoforbindelse med minst to nitrogen-atomer i molekylet og aktive hydrogenatomer bundet til disse, hvilken forbindelse er gitt chelat-dannende egenskaper ved omsetning med 5-30%, beregnet på vekten av forbindelsen, av protocatechinsyre og/eller gallussyre, og eventuelt
- c) vanlige malingstilsetningsmidler.

Blandingen som anvendes i henhold til oppfinnelsen, og som har chelat-dannende egenskaper, utgjør en maling:

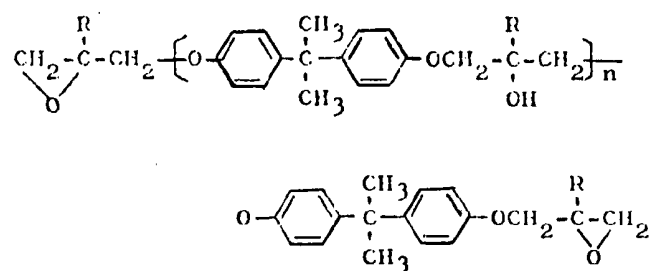
- 1) som kan påføres uavhengig av overflatebehandling av rustdannelse på underlaget og som gir en chelat-dannende omsetning med overflaten av et jernunderlag,
- 2) som er i stand til å gi en film med utmerkede kjemiske og fysiske egenskaper, som motstandsdyktighet overfor fuktighet og korrosjon og god veheftning under sterkt fuktige betingelser,
- 3) som gir en film med utmerket evne til å hindre rustdannelse, uten at det i malingen er innarbeidet et spesielt rusthindrende pigment, og
- 4) som inneholder vann som hovedmedium og som er meget sikkert å håndtere og ikke fører til forurensning av omgivelsene.

Den "syntetiske harpiks med minst 2 epoxygrupper i sitt molekyl" som anvendes ifølge oppfinnelsen (heretter betegnet som "en epoxygruppeholdig harpiks") kan omfatte (a) en epoxygruppeholdig epoxyharpiks og (b) en epoxygruppeholdig vinylharpiks.

(a) Epoxygruppeholdig epoxyharpiks:

Som epoxygruppeholdig epoxyharpiks kan de følgende nevnes:

- (1) Et produkt med den gjennomsnittlige molekylvekt 300-8000 og en epoxyekvivalent av 150-4000, representert ved den følgende generelle formel:

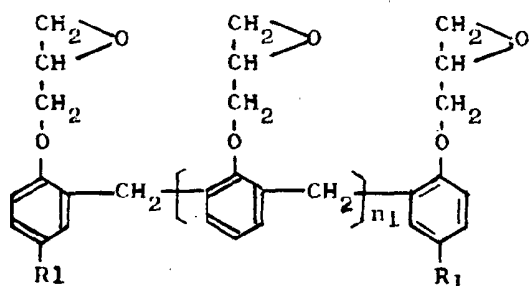


hvor  $n$  er et helt tall fra 0 til 12 og  $R$  betegner  $H$ ,  $CH_3$  eller  $CH_2Cl$ , og som erholdes ved kondensasjon av bisfenol A med epiklorhydrin,  $\beta$ -methyl-epiklorhydrin eller  $\beta$ -klormethylepiklorhydrin.

Epoxygruppeholdige epoxyharpikser av denne type er tilgjengelige i handelen, f.eks. under varemerket Epikote<sup>®</sup> med forskjellige kvalitetstall, under varemerket Araldite GY<sup>®</sup> med

forskjellige kavalitetstall, under varemerket DER<sup>®</sup> med forskjellige kvalitetstall og under varemerket "Epiclon" med forskjellige kvalitetstall.

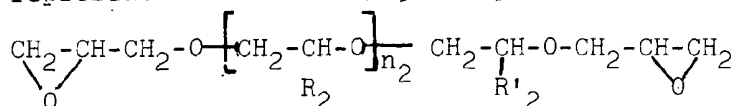
(2) Fenoliske epoxyharpikser av novolaktypen med en gjennomsnittlig molekylvekt av 350-400 og en epoxyekvivalent av 170-180, representert ved den følgende generelle formel:



hvor  $n_1$  er et helt tall fra 0 til 2 og  $R_1$  betegner H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  eller  $\text{C}_3\text{H}_7$ .

Epoxygruppeholdige epoxyharpikser av denne type er tilgjengelige i handelen f.eks. under varemerket Epikote<sup>®</sup> med forskjellige kvalitetstall, under varemerket "DEN" med forskjellige kvalitetstall og under varemerket "EPN 1138".

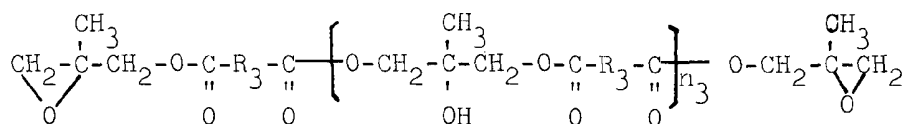
(3) Epoxyharpikser av polyglycoltypen med en gjennomsnittlig molekylvekt av 350-700 og en epoxyekvivalent av 175-335, representert ved den følgende generelle formel:



hvor  $n_2$  er et helt tall mellom 0 og 4 og  $R_2$  og  $R'_2$  betegner H eller  $\text{CH}_3$ .

Epoxygruppeholdige epoxyharpikser av denne type er tilgjengelige i handelen f.eks. under varemerket Araldite<sup>®</sup> CT-508 og under varemerket DER<sup>®</sup> 732 og DER<sup>®</sup> 736.

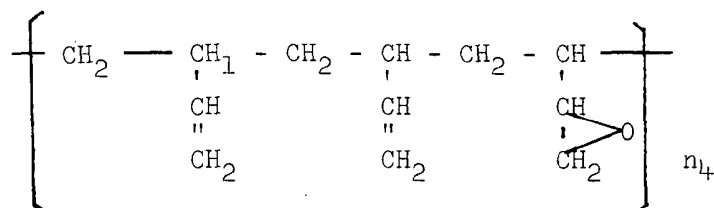
(4) Epoxyharpikser av estertypen med en epoxyekvivalent av 170-200, representert ved den følgende generelle formel:



hvor  $n_3$  er 0 eller 1 og  $\text{R}_3 = \left( \text{CH}_2 \right)_m$  hvor  $m$  er 0, 1 eller 2.

Epoxygruppeholdige epoxyharpikser av denne type er tilgjengelige i handelen f.eks. under varemerket "Epiclon" 200 og "Epiclon" 400.

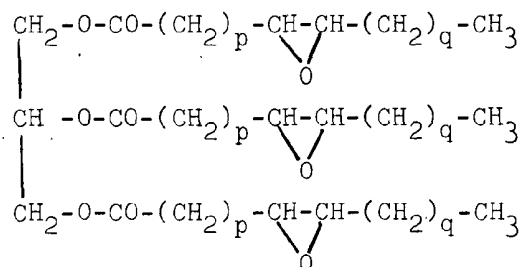
(5) Epoxyderte polybutadienharpikser med et oxiranoxygeninnhold av 7,5-8,5% og en molekylvekt av 500-1300, representert ved den følgende generelle formel:



hvor  $n_4$  er et helt tall fra 3 til 8.

Epoxygruppeholdige epoxyharpikser av denne type er tilgjengelige i handelen f.eks. under betegnelsen BF-1000 og under varemerket "Sumikaoil" #50.

(6) Epoxyderte oljer med et oxiran-oxygeninnhold av 6-9% og en gjennomsnittlig molekylvekt av 350-1500, representert ved den følgende generelle formel:



hvor  $p$  og  $q$  begge er et helt tall fra 1 til 10.

Epoxygruppeholdige epoxyharpikser av denne type er til-

gjengelige i handelen f.eks. under varemerket "ADK CIZER" 0-180 og ADK CIZER" 0-130P.

(7) Bromerte epoxyharpikser, slike som de som er tilgjengelige i handelen under betegnelsen SR-BS (med en epoxyekvivalent av 325-365), alicykliske epoxyharpikser, som de som er tilgjengelige i handelen under varemerket "Chissonox" 201 (med en epoxyekvivalent av 152-156) og "Chissonox" 206 (med en epoxyekvivalent av 74-78).

Ifølge oppfinnelsen er blant de ovennevnte epoxygruppeholdige epoxyharpikser de av bisfenoltypen, novolaktypen og polyglycoltypen foretrukne. Spesielt foretrukne er epoxyharpikser av bisfenoltypen.

Det foretrekkes at de epoxygruppeholdige epoxyharpikser, som de ovennevnte, er flytende ved værelsestemperatur. Selv epoxyharpikser som er faste ved værelsestemperatur kan imidlertid bekvemt anvendes ifølge oppfinnelsen dersom de blandes med flytende epoxyharpikser eller små mengder av vannoppløselige oppløsningsmidler innarbeides i dem.

Om ønsket er det for å kunne anvende en epoxyharpiks som er fast ved værelsestemperatur, og for å forbedre den faste epoxyharpiks' emulgerbarhet eller bearbeidbarheten av belegget dannet av belegningsmidlet eller egenskapene og utseendet av det erholdte belegg, mulig sammen med epoxyharpiksen å anvende opptil 20 vektprosent av en monoepoxyforbindelse.

Som en slik monoepoxyforbindelse kan nevnes f.eks. allyl-glycidyleter, 2-ethylhexyl-glycidyleter, methyl-glycidyleter, butyl-glycidyleter, fenyl-glycidyleter, styrenoxyd, cyclohexen-oxyd, epiklorhydrin og forbindelser med en epoxygruppe som erholdes ved å omsette en epoxyharpiks med minst 2 epoxygrupper i sitt molekyl, som nevnt ovenfor, med en fettsyre eller en lignende forbindelse.

Den ovennevnte epoxygruppeholdige epoxyharpiks som anvendes ifølge oppfinnelsen, emulgeres i vann ved hjelp av et anionisk, overflateaktivt middel og/eller et ikke-ionisk, overflateaktivt middel ved en vanlig metode.

Som anionisk, overflateaktivt middel kan nevnes f.eks.

metallsalter av fettsyrer, som natriumoleat, kaliumoleat, halvherdet oksetalgnatriumsåpe, halvherdet oksetalgtkaliumsåpe og kaliumsåpe av ricinusolje, alkylbenzensulfonater, som natrium-dodecylbenzensulfonat, og svovelsyreestere av høyere alkoholer, som natriumlaurylsulfat, triethanolaminlaurylsulfat og ammonium-laurylsulfat.

Som det ikke-ioniske, overflateaktive middel kan nevnes f.eks. polyoxyethylen-alkylaryleter med en HLB-verdi av 10,9-19,5, som polyoxyethylen-nonylfenyleter og polyoxyethylen-octylfenyleter, polyoxyethylen-alkyleter med en HLB-verdi av 10,8-16,5, som polyoxyethylen-oleyler og polyoxyethylen-lauryler, polyoxyethylen-alkylestere med en HLB-verdi av 9,0-16,5, som polyoxyethylen-laurat, polyoxyethylen-oleat og polyoxyethylen-stearat, polyoxyethylen-benzylerte fenyleter med en HLB-verdi av 9,2-18, og sorbitolderivater.

De ovennevnte overflateaktive midler kan anvendes alene eller som en blanding av to eller flere.

Det bør bemerkes at bruk av en for stor mengde av det overflateaktive middel ofte gir uønskede virkninger for egenskapene til den erholdte belagte film, som f.eks. nedsettelse av filmens motstandsdyktighet overfor vann. Bedre resultater fåes vanligvis når det overflateaktive middel tilsettes i en mengde av 0,1-20 vektprosent, basert på fast epoxyharpiks.

Ifølge oppfinnelsen tilsettes nærmere bestemt 20-200 vektdeler vann til 100 vektdeler av epoxyharpiksen i nærvær av den ovennevnte mengde av det overflateaktive middel, og blandingen omrøres kraftig for dannelselse av en vandig dispersjon.

(b) Epoxygruppeholdig vinylharpiks.

Som nevnt ovenfor omfatter den epoxygruppeholdige harpiks som anvendes ifølge oppfinnelsen, en kjent epoxygruppeholdig vinylharpiks. Denne epoxygruppeholdige vinylharpiks fremstilles vanligvis ved kopolymerisering av 5-30 vektprosent av en  $\alpha,\beta$ -ethylenisk umettet monomer inneholdende en epoxygruppe, med 70-95 vektprosent av en annen  $\alpha,\beta$ -ethylenisk umettet monomer som er kopolymeriserbar med den epoxygruppeholdige monomer.

Som den epoxygruppelholdige  $\alpha,\beta$ -ethylenisk umettede monomer kan nevnes f.eks. glycidylacrylat, glycidylmethacrylat og allylglycidyleter. To eller flere av disse monomerer kan anvendes sammen.

Som den  $\alpha,\beta$ -ethylenisk umettede monomer som er kopolymeriserbar med den epoxygruppelholdige monomer kan nevnes f.eks. umettede syrer, som acrylsyre, methacrylsyre, maleinsyre og fumarsyre, acrylsyreestere, som methylacrylat, ethylacrylat, butylacrylat, cyclohexylacrylat, 2-hydroxyethylacrylat og 2-hydroxypropylacrylat, methacrylsyreestere, som methylmethacrylat, ethylmethacrylat, butylmethacrylat, cyclohexylmethacrylat, 2-ethylhexylmethacrylat, 2-hydroxyethylmethacrylat og 2-hydroxypropylmethacrylat, monomerer av styrentypen, som styren og vinyltoluen, og andre monomerer, som vinylacetat, vinylpropionat, acrylamid, methacrylamid, acrylonitril, vinylstearat, allylacetat, dimethylitaconat, dibutylfumarat, allylalkohol, vinylklorid, vinylidenklorid og etylen. Disse monomerer kan anvendes alene eller i form av en blanding av to eller flere av disse.

Når vinylmonomerer som har en funksjonell gruppe som kan reagere med en epoxygruppe under visse reaksjonsbetingelser, som carboxyl- eller hydroxylgrupper, anvendes, bør det bemerkes at reaksjonsbetingelsene, som mengden av vinylmonomeren, reaksjonstemperaturen og reaksjonstiden, bør velges slik at ingen reaksjon vil forekomme mellom denne funksjonelle gruppe og epoxygruppen.

Den vandige dispersjon av den epoxygruppelholdige vinylharpiks er en dispersjon eller suspensjon av harpiks i et vandig medium. Denne vandige dispersjon kan vanligvis fremstilles ved vanlig emulsjonspolymerisering eller suspensjonspolymerisering.

Emulsjonspolymeriseringen kan utføres ved å findispersere vannoppløselige eller svakt vannoppløselige utgangsmonomerer, så som de ovennevnte, i vann i nærvær av et emulgeringsmiddel og ved å polymerisere monomerene i den dispergerte tilstand ved 30-100°C i 3-7 timer under anvendelse av en vannoppløselig polymeriseringsinitiator, som kaliumpersulfat, ammoniumpersulfat eller en lignende forbindelse.

Emulsjonspolymeriseringen påvirkes sterkt av det anvendte emulgeringsmiddels emulgeringsevne. Emulgeringsmidlets emulgeringsevne påvirkes av den anvendte type monomerer, den vandige fases pH, temperaturen og andre reaksjonsbetingelser. Det er derfor nødvendig å velge et egnet emulgeringsmiddel i avhengighet av polymeriseringssystemet.

Emulgeringsmidler som kan anvendes ifølge oppfinnelsen klassifiseres etter typen av den hydrofile gruppe, som følger: anioniske, overflateaktive midler, som alkalimetallsaltet av fettsyrer, f.eks. natriumoleat og natriumalkylsulfonat, kationiske, overflateaktive midler, som aminsalter og kvaternære ammoniumsalter, og ikke-ioniske, overflateaktive midler, som addisjonsprodukter av ethylenoxyd med alkylfenoler.

Disse overflateaktive midler kan anvendes alene eller i form av en blanding av to eller flere av disse.

Det er nødvendig at konsentrasjonen av emulgeringsmidlet holdes høyere enn den kritiske micellekonsentrasjon. Det er vanligvis nødvendig at konsentrasjonen av emulgeringsmidlet er 0,5-10 vektprosent, basert på monomeren.

Om ønsket kan et beskyttende colloid tilsettes for å hindre vedheftning av monomerpartikler eller emulgerte polymerpartikler.

Som det beskyttende colloid kan nevnes f.eks. vannoppløselige polymerer, som stivelse, pektin, alginater og gelatin, og modifiserte naturlige polymerer og syntetiske polymerer, som hydroxyethylcellulose, methylcellulose, carboxymethylcellulose, polyvinylalkohol, polyacrylsyre og polyvinylpyrrolidon.

Suspensjonspolymeriseringen utføres vanligvis ved kraftig å omrøre flytende monomerer som inneholder en oppløst initiator, som vanligvis er oppløselig i olje, som benzoylperoxyd, azobisisobutyronitril eller en lignende forbindelse, i et vandig medium hvori monomerene er uoppløselige eller svakt oppløselige, og ved å polymerisere disse i findispersert tilstand i 3-7 timer ved 30-100°C. Anvendelse av det ovennevnte beskyttende colloid eller emulgeringsmiddel eller et findelt, uorganisk materiale er fore-

trukket for å dispergere monomerene i det vandige medium. Disse tilsetningsmidler hindrer agglomerering av fine partikler av monomerene eller vedheftning mellom suspenderte partikler av den erholdte polymer.

Den "epoxyharpiks med minst 2 epoxygrupper i sitt molekyl" som anvendes ifølge oppfinnelsen, er ovenfor blitt beskrevet ved at den er blitt gruppert i (a) den epoxygruppeholdige epoxyharpiks og (b) den epoxygruppeholdige vinylharpiks. For den foreliggende oppfinnelse har begge disse harpikser i det vesentlige de samme funksjoner.

Den vandige dispersjon som det er vist til i den foreliggende beskrivelse, omfatter ikke bare et system hvori harpiksen er dispergert, men også et system hvori en del av harpiksen er oppløst. Det må imidlertid utvises forsiktighet når det sistnevnte system anvendes, fordi epoxyharpiksen i en slik delvis oppløst tilstand lett kan utsettes for ringåpning, og et belegningsmiddel som gir et belegg med tilfredsstillende egenskaper, kan da vanskelig oppnås.

På den ovennevnte måte fremstilles en vandig dispersjon med et innhold av ikke-flyktige bestanddeler av 30-80 vektprosent og som anvendes som hovedbestanddelen i malingen ifølge oppfinnelsen.

Forskjellige tilsetningsmidler kan etter behov innarbeides i den vandige dispersjon som anvendes som hovedbestanddelen i malingen. Således kan det innarbeides drøyemidler, som talkum, feltbariumsulfat og kalsiumcarbonat, fargegivende pigmenter, som carbon black, titandioxyd, zinkhvitt, rødt jernoxyd, sort jernoxyd, glimmerlignende jernoxyd, aluminiumpulver, ultramarinblått og fthalcyaninblått, forsterkende pigmenter, som glassfibre, glassflak, glimmerpulver, syntetisk silisumdioxyd og asbest, og fortykningsmidler, rusthindrende midler, forurensningsfrie rusthindrende pigmenter, anti-skumningsmidler, svellemidler, herdingsbefordrende midler og chelatereaksjonsbefordrende midler.

Som rusthindrende middel eller forurensningsfritt rust-

hindrende pigment kan nevnes f.eks. natriumnitrit, fosforsyre, ammoniumfosfat, zinkfosfat, zinkmolybdat og bariummethaborat.

Som herdningsbefordrende middel kan nevnes f.eks. fenol, cresol, nonylfenol, bisfenol A, salisylsyre, resorsin, hexamethylentetramin, 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)fenol og triethylen-diamin. Når et tertiært amin anvendes, kan en herdningsbefordrende virkning ved lav temperatur oppnås.

Som chelat-reaksjonsbefordrende middel kan nevnes f.eks. toverdig jernklorid, treverdig jernklorid, en organisk syre, som eddiksyre, og en uorganisk syre, som saltsyre.

Det er ifølge oppfinnelsen sammen med den epoxygruppeholdige harpiks mulig å anvende også andre harpikser i en mindre mengde, fortrinnsvis opp til 20 vektprosent, basert på den epoxygruppeholdige harpiks. Disse ytterligere harpikser behøver ikke å være reaktive overfor epoxygruppene i den epoxygruppeholdige harpiks eller overfor aminogruppen i et herdemiddel som beskrevet nedenfor. Disse ytterligere harpikser innarbeides for å forbedre påførbarheten av malingen og egenskapene og utseendet til den erholdte belagte film. Som eksempler på ytterligere harpikser kan nevnes melaminharpikser, urinstoffharpikser, fenoliske harpikser, hydrocarbonharpikser, som polybutadien, alkydharpikser, polyesterharpikser, maleinsyreoljer, urethanerte oljer, kulltjære, asfalt, xylenharpikser og vinylharpiksemulsjoner. (En kombinert asfalt/epoxy-maling i form av en vandig dispersjon er omtalt i det ovennevnte US patent nr. 3 324 041).

Det herdemiddel av amintypen som i sitt molekyl har minst 2 nitrogenatomer og aktive hydrogenatomer bundet til disse" som anvendes i oppfinnelsen, omfatter aminoforbindelser som er vanlig anvendt som herdemidler for epoxyharpikser, som aminaddisjonsprodukter, polyamider og polyamin.

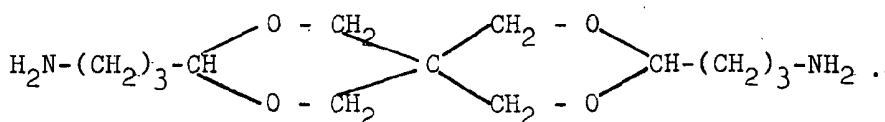
Polyamidharpikser som anvendes ifølge oppfinnelsen, er produkter erholdt ved kondensasjon av dimersyre (et vanlig industriprodukt inneholder ca. 3% monomersyre, ca. 85% dimersyre og ca. 12% trimersyre) med et polyamin, som ethylendiamin, diethylentriamin eller metafenylen diamin. Disse polyamidharpikser er tilgjengelige i handelen f.eks. under varemerket "Tohmide" Y-25, 245

2400 og 2500, under varemerket "Genamid" 2000, under varemerket "Versamid" 115, 125 og DSX-1280, under varemerket "Sunmide" 320 og 330 og under varemerket "Epikure" 3255 og 4255.

Aminaddisjonsproduktharpikser som anvendes ifølge oppfinnelsen, er produkter erholdt ved addisjonsreaksjonen mellom den ovennevnte epoxyharpiks, som en epoxyharpiks av bisfenoltypen, og et polyamin, som ethylendiamin, diethylentriamin eller metafenylendiamin.

Disse aminaddisjonsproduktharpikser er tilgjengelige i handelen, f.eks. under varemerkene "Tohmide" 238, "Fujicura" 202 og "Adeka Hardner" EH-531.

Som et annet eksempel på aminaddisjonsproduktharpikser som kan anvendes ifølge oppfinnelsen, kan nevnes et produkt erholdt ved addisjonsreaksjon mellom butylglycidyleter, glycidylester av "Versatin"-syre eller en epoxyharpiks av bisfenoltypen og et hetrocyclisk diamin som kan representeres ved den følgende formel:



Aminaddisjonsreaksjonsproduktharpikser av denne type er tilgjengelige i handelen, f.eks. under varemerket "Epomate" B-002, C-002 og S-005.

De ovennevnte herdemidler kan anvendes alene eller i form av en blanding av to eller flere av disse.

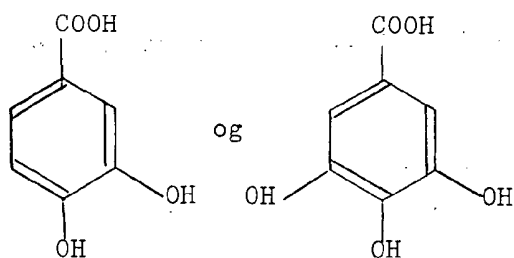
For å oppnå fornettingsreaksjonen mellom herdemidlet og den epoxygruppeholdige harpiks er det nødvendig at herdemidlet i sitt molekyl har minst 2 nitrogenatomer og aktive hydrogenatomer bundet til disse.

Det herdemiddel som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, behøver ikke å tilfredstille andre spesielle krav. På grunn av at herdemidlet er dispergert i vann, foretrekkes det imidlertid at herdemidlets aminverdi er over 100. Anvendelse av et herdemiddel med en for høy aminverdi fører imidlertid

til den ulempe at brukstiden ("pot life") for belegningsmidlet etter at herdemidlet er blitt innført i epoxyharpiksen som anvendes som hovedbestanddel, blir kortere. Dessuten bør også herdemidlets viscositet tas med i vurderingen på grunn av at egenskapene både for belegningsmidlet og den belagte film sterkt påvirkes av herdemidlets viscositet. Vanligvis nedsetter bruk av et herdemiddel med høy viscositet belegningsprosessens tilpasningsbarhet og forkorter den bearbeidbare lagringstid. Disse ulemper kan imidlertid gjøres mindre ved å tilsette en liten mengde av et vannoppløselig oppløsningsmiddel. Som vannoppløselig oppløsningsmiddel kan nevnes f.eks. alkoholer, som methanol og ethanol, og etere, som ethylenglycolmonoethyleter og ethylenglycolmonobutyleter.

Med betegnelsen "reaksjonsprodukt" som anvendt i den foreliggende beskrivelse og patentkrav, er ment et reaksjonsprodukt dannet ved omsetning av et herdemiddel, som nevnt ovenfor, med protocatechuinsyre og/eller gallussyre.

Protocatechuinsyre og gallussyre er forbindelser som kan representeres hhv. ved de følgende strukturformler:



Det fremgår av de ovenstående strukturformler at disse forbindelser er flerverdige fenolforbindelser med en carboxylgruppe og minst 2 hydroxygrupper i 3-, 4-, og 5-stillinger i forhold til carboxylgruppen.

Hvis man anvender en flerverdig fenolforbindelse med en lignende struktur hvori fenoliske hydroxylgrupper er til stede i andre stillinger enn 3-, 4- og 5-stillingene i forhold til carboxylgruppen, kan de ønskede virkninger ved foreliggende oppfinnelse vanskelig oppnås. Dessuten vil en fenolforbindelse med

bare en fenolisk gruppe i en hvilken som helst av 3-, 4- og 5-stillingene i forhold til carboxylgruppen neppe være effektiv. Grunnen antas å være at antallet og stillingen av de fenoliske hydroxylgrupper utøver en betydelig innflytelse på den chelatdannende aktivitet mellom den anvendte forbindelse og overflaten av et jernunderlag.

Protocatechinsyre og/eller gallussyre anvendes i en mengde av 5-30, fortrinnsvis 10-25 vektprosent, basert på faststoffvekten av herdemidlet. Hvis mengden av den chelatdannende forbindelse er mindre enn 5 vektprosent, kan de ønskede virkninger av den foreliggende oppfinnelse vanskelig oppnås. Når på den annen side mengden av forbindelsen er høyere enn 30 vektprosent, vil den vanskelig kunne dispergeres i belegningsmidlet, og gelledannelse vil lett finne sted i herdemidlet. Dessuten vil chelatat dannes i en større mengde enn nødvendig,

og den erholdte belagte film vil bli sprø og dens motstandsdyktighet overfor fuktighet nedsettes. Dessuten er anvendelsen av en for stor mengde av den chelatdannende forbindelse uønsket av økonomiske grunner.

Reaksjonen mellom herdemidlet og protocatechinsyre og/eller gallussyre kan utføres f.eks. på følgende måte:

Ved en metode blandes protocatechinsyre og/eller gallussyre med det ovennevnte herdemiddel av aminotypen, og blandingen omrøres ved en egnet temperatur fra værelsestemperatur til 100°C, hvorved et salt dannes ved den ioniske reaksjon mellom de til aktivt hydrogenbundne nitrogenatomer i herdemidlet og protocatechinsyrens og/eller gallussyrens carboxylgrupper, og det fåes et stabilt reaksjonsprodukt.

Ved en annen metode oppvarmes protocatechinsyre og/eller gallussyre og omrøres med det ovennevnte herdemiddel av aminotypen i nærvær av en inert gass, som nitrogengass, ved en valgfri temperatur innen området 100-240°C i tilstrekkelig tid (vanligvis 3-10 timer) til at det vil dannes en foreskrevet mengde kondensert vann, hvorved fåes et reaksjonsprodukt hvori protocatechinsyren og/eller gallussyren er innført i herdemidlet ved

hjelp av en covalent binding.

Det fremgår av den ovenstående beskrivelse at de reaksjonsbetingelser som anvendes ved den annen metode, er noe forskjellige fra de som anvendes ved den første metode. Det er derfor mulig å få et reaksjonsprodukt med både ionisk binding og covalent binding ved å avbryte omsetningen på et egnet punkt og ved på egnet måte å forandre reaksjonsbetingelsene. Et slikt reaksjonsprodukt kan selvfølgelig også anvendes ifølge oppfinnelsen.

Det således erholdte reaksjonsprodukt som anvendes ifølge oppfinnelsen, har slike karakteristiske egenskaper at det er i stand til å fornette den epoxygruppelholdige harpiks og til å bevirke en chelat-dannende reaksjon med jernoverflaten til en gjenstand som skal belegges. Nærmere bestemt vil når belegningsmidlet belegges på overflaten av et jernsubstrat, det ovennevnte reaksjonsprodukt forårsake en chelat-dannende reaksjon med overflaten av underlaget, uavhengig av graden av overflatebehandling av jernunderlaget eller av graden av rustdannelse på dette, slik at det fås en meget tydelig forbedring av slike egenskaper for den belagte film som motstandsdyktighet overfor vann, fuktighet og korrosjon.

Det vil lett forstås fra den ovenstående beskrivelse at et hvilket som helst underlag som inneholder jern som hovedbestanddel og som er i stand til å danne et jernchelate, som jernblikk og stålblikk, kan anvendes som det underlag som skal belegges med malingen.

Det foretrekkes vanligvis at det ovennevnte reaksjonsprodukt anvendes i flytende form. Et reaksjonsprodukt som er fast ved værelsestemperatur kan selvfølgelig også anvendes dersom det fortynnes med vann og/eller et vannoppløselig oppløsningsmiddel. Reaksjonsproduktet anvendes vanligvis i en slik form at faststoffinnholdet vil utgjøre 60-100 vektprosent.

For å forbedre den chelat-dannende evne er det ifølge oppfinnelsen mulig i reaksjonsproduktet å innføre en egnet mengde, f.eks. 2-30 vektprosent, garvesyre.

De beregnede fordeler ved den foreliggende oppfinnelse kan ikke oppnåes i det hele tatt ved en enkelt anvendelse av den ovennevnte vandige dispersjon av den epoxygruppeholdige harpiks (hovedbestanddelen) eller av reaksjonsproduktet (herdemiddelblandingen) hvori den chelat-dannende forbindelse er blitt innført. De to bestanddeler må med andre ord blandes sammen før de påføres. Blandingen påføres deretter på jern, stålblikk for forskjellige anvendelser eller jernblikk hvorpå rust er blitt dannet, ved hjelp av vanlige belegningsmetoder, f.eks. ved påstrykning med en pensel, sprøytebelegging eller høytrykkssprøyting. Den påførte maling tørkes deretter for dannelsen av en film. Et toppstrøk kan påføres på denne belagte film ved hjelp av en egnet metode for dekorasjonsformål eller et annet formål.

Malingen kan også anvendes som et klebemiddel eller et lignende middel ved at andre særtrekk ved hele malingen utnyttes.

For å forbedre belegningsprosessens anvendbarhet kan ifølge oppfinnelsen ytterligere mengder vann eller en liten mengde av et vannoppløselig oppløsningsmiddel dessuten tilsettes til malingen.

I de ovennevnte tørke- og filmdannelsestrinn bevirkes en fornetting mellom hovedbestanddelen og herdemidlet i malingen. For at denne reaksjon effektivt skal finne sted, bør den epoxy-gruppeholdige harpiks blandes med herdemiddelblandingen dannet ved innføring av den chelat-dannende forbindelse, i et egnet blandeforhold. Det foretrekkes vanligvis at forholdet mellom epoxygruppene i hovedbestanddelen og de aktive hydrogenatomer som i herdemiddelblandingen er bundet til nitrogenatomet, er 1:2-2:1. En maling med blandingsforhold utenfor dette område kan imidlertid også anvendes.

Når den vandige harpiksblanding, som dannes ved å blande de to bestanddeler, får henstå i lang tid, inntreffer geldannelse, og blandingen blir gellignende. Det foretrekkes derfor at malingen påføres i løpet av 4 timer fra blandingen ble avsluttet. Den påførte maling blir deretter

tørket og herdet, og en belagt film med forskjellige utmerkede egenskaper, som god overflatetørking, motstandsdyktighet overfor fuktighet og korrosjon og vedheftning under sterkt fuktige betingelser kan oppnåes.

Da den fremre og bakre overflate av en tørr, belagt film dannet av malingen ble undersøkt ved totalrefleksjonsmetoden ved infrarød spektrofotometri, og hele filmen ble undersøkt ved filmmetoden ved infrarød spektrofotometri og infrarøde absorpsjonsspektra erholdt ved disse metoder ble sammenlignet med hverandre, viste det seg at herdemiddelkonsentrasjonen var høy i filmens overflate og i delen nær det belagte underlag og at konsentrasjonen av hovedbestanddelen var høy i den mellomliggende del av filmen. Det oppnåes derfor ved bruk av malingen den ytterligere fordel at mengden av den chelat-dannende forbindelse sterkt kan minskes sammenlignet med bruk av en homogen blanding inneholdende et organisk oppløsningsmiddel, og denne forbindelse kan utnyttes meget effektivt.

Da dessuten vann anvendes som dispergeringsmiddel i malingen ifølge oppfinnelsen, holdes jernsubstratet lett ioniserbart, og et chelat kan meget lett dannes. Det kan derfor fås en meget god belagt film uten bruk av et spesielt chelatreaksjonsbefordrende middel.

Selv når et rusthindrende pigment ikke spesielt innarbeides gir dessuten malingen belagt film med utmerkede egenskaper. Risikoen for brann eller lignende kan fullstendig unngås, og det forekommer ingen som helst forurensning av omgivelsene. Det fremgår av den ovenstående beskrivelse at det tilveiebringes et vandig harpiksmateriale som gir en belagt film med slike sterkt forbedrede egenskaper som motstandsdyktighet overfor fuktighet og korrosjon og god vedheftning under sterkt fuktige betingelser, uten at bruk av den vandige maling fører til noen av de nevnte ulemper.

Oppfinnelsen vil bli nærmere beskrevet ved hjelp av de nedenstående eksempler hvori alle deler og prosenter er basert på

vekt dersom intet annet er angitt.

#### Eksempel 1

30 deler talkum ble eltet med 15 deler felt. bariumsulfat og 25 deler vann. 20 deler av en epoxyharpiks av bisfenoltypen ("Epikote" 828 med en epoxyekvivalent på 184-194) ble adskilt emulgert i 8 deler vann ved anvendelse av polyoxyethylenbenzylert fenyleter med en HLB-verdi på 16,6 ("Newcol" 723). Den erholdte epoxyharpiksemulsjon ble blandet med den ovennevnte revne pigmentblanding for dannelselse av en hovedbestanddel.

50 deler av en polyamidharpiks ("Tohmide" 2500 med en aminverdi på  $330 \pm 20$ ) ble adskilt jevnt blandet med 2,5 deler gallussyre og 25 deler vann ved  $40^{\circ}\text{C}$  i 30 minutter for fremstilling av en herdemiddelblanding inneholdende den chelat-dannende forbindelse.

Hovedbestanddelen ble blandet med herdemiddelblandingen i et vektforhold av 100:20 for fremstilling av en maling.

Denne ble påført på en avfettet plate av bløtt stål (0,8 mm x 70 mm x 150 mm) ved anvendelse av en 0,356 mm applikator, og det påførte belegg ble tørket i 7 dager i et luftkondisjoneringskammer som ble holdt på en temperatur av  $20^{\circ}\text{C}$  og med en relativ fuktighet av 75%, og den erholdte beleggfilms egenskaper ble undersøkt. De erholdte resultater er gjengitt i tabell 2 sammen med resultater erholdt i de påfølgende eksempler.

#### Eksempler 2 - 5

Den samme hovedbestanddel ble anvendt som ble fremstilt ifølge eksempel 1. Forskjellige typer av herdemiddelblandinger inneholdende en chelat-dannende forbindelse ble fremstilt på samme måte som ifølge eksempel 1, men med den forskjell at blandingsforholdet for gallussyren ble variert som angitt nedenfor. De således erholdte herdemidler ble adskilt blandet med hovedbestanddelen for fremstilling av malinger.

Herdemiddelblandingsens sammensetning og blandingsforholdet mellom herdemiddelblandingen og hovedbestanddelen var som

gjengitt i Tabell 1.

Under anvendelse av de således fremstilte malinger ble filmer dannet på samme måte som beskrevet i eksempel 1, og filmens egenskaper ble undersøkt under erholdelse av de resultater som er gjengitt i Tabell 2, hvorfra det lett vil forståes at disse malinger ga belegg-filmer som var langt bedre enn filmer erholdt i de nedenfor angitte sammenligningseksempler, da de ble undersøkt ved saltsprøyteprøven, prøven for motstandsdyktighet overfor fuktighet, den akselererte saltvannseksponeeringsprøve og prøven for motstandsdyktighet overfor vann.

Det viste seg dessuten at de belagte filmer erholdt ifølge disse eksempler hadde andre vanlige fysikalske egenskaper som var sammenlignbare med eller langt bedre enn de samme egenskaper for filmer erholdt ifølge sammenligningseksempelene.

Tabell 1

Herdemiddelblandingens sammensetning og blandingsforhold med hovedbestanddelen (vektdele)

|                                                      | Eksempel<br><u>2</u> | Eksempel<br><u>3</u> | Eksempel<br><u>4</u> | Eksempel<br><u>5</u> |
|------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Herdemiddelblandings sammensetning                   |                      |                      |                      |                      |
| "Tohmide" 2500                                       | 50,0                 | 50,0                 | 50,0                 | 50,0                 |
| Gallussyre                                           | 5,0                  | 7,5                  | 10,0                 | 15,0                 |
| Vann                                                 | 25,0                 | 25,0                 | 25,0                 | 25,0                 |
| Blandingsforhold hovedbestanddel/herdemiddelblanding | 100/21               | 100/22               | 100/23               | 100/24               |

Tabell 2

## Forsöksresultater (Eksempler 1-5)

| Exempel<br>Nr. | Beleggfilmens farge | Salttidsprøve <sup>1)</sup> |                           | Fuktighetsmotstands-<br>dyktighetsprøve <sup>2)</sup> | Akselerert<br>saltvanns-<br>eksponerings-<br>prøve <sup>3)</sup> | Vannmot-<br>stands-<br>dyktig-<br>hetsprøve <sup>4)</sup> |
|----------------|---------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
|                |                     | uforandret i<br>500 timer   | uforandret i<br>500 timer |                                                       |                                                                  |                                                           |
| 1              | sortbrun            | uforandret i<br>500 timer   | uforandret i<br>500 timer |                                                       | uforandret i<br>500 timer                                        | uforandret                                                |
| 2              | ditto               | uforandret i<br>800 timer   | uforandret i<br>700 timer |                                                       | uforandret i<br>700 timer                                        | ditto                                                     |
| 3              | ditto               | ditto                       | uforandret i<br>800 timer |                                                       | uforandret i<br>800 timer                                        | ditto                                                     |
| 4              | ditto               | ditto                       | uforandret i<br>700 timer |                                                       | ditto                                                            | ditto                                                     |
| 5              | ditto               | uforandret i<br>700 timer   | uforandret i<br>500 timer |                                                       | uforandret i<br>700 timer                                        | ditto                                                     |

## Fotnoter:

- 1) Undersøkt ved salttidsprøvemethoden ifølge JIS Z-2371.
- 2) Fikk henstå ved 50°C og minst 97% relativ fuktighet.
- 3) Tverrsåret prøvestykke ble neddyppet i en 5%-ig saltoppløsning ved 50°C og undersøkt ved klebåndsavrivningsprøven.
- 4) Fikk henstå i vann (20°C) i 30 dager.

Eksempler 6 og 7

Hovedbestanddelen ble fremstilt på samme måte som i eksempel 1, ved anvendelse av en epoxyharpiks av polyglycoltypen ("DER" 736 med en epoxyekvivalent av 175-205) eller en epoxyharpiks av novolaktypen ("Epikote" 152 med en epoxyekvivalent av 172-179). Det samme herdemiddel som ble anvendt i eksempel 3 og som inneholdt en chelat-dannende forbindelse, ble blandet med den ovennevnte hovedbestanddel.

Malingenes sammensetning er gjengitt i Tabell 3, og resultatene av forsøkene som ble gjort med hver belagte film, er samlet gjengitt i Tabell 5.

Tabell 3

Sammensetning for malingene ifølge  
eksemplene 6 og 7 (vektdele)

|                                                          | <u>Eksempel 6</u> | <u>Eksempel 7</u> |
|----------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| Hovedbestanddel                                          |                   |                   |
| Talkum                                                   | 30                | 30                |
| Felt bariumsulfat                                        | 15                | 15                |
| Vann                                                     | 25                | 25                |
| "DER" 736                                                | 2                 | -                 |
| "Epikote" 152                                            | 18                | 20                |
| "Newcol" 723                                             | 2                 | 2                 |
| Vann                                                     | 8                 | 8                 |
| Blandingsforhold hovedbestanddel/<br>herdemiddelblanding | 100/22            | 100/22            |

Eksempler 8 og 9

En hovedbestanddel ble fremstilt på samme måte som i eksempel 1, men med den forandring at polyoxyethylennonylfenyleter med en HLB-verdi på 12,4 ("Emulgen" 909) eller polyoxyethylenalkylester med en HLB-verdi på 10,5 ("Newcol" 150) ble anvendt i stedet for den polyoxyethylenbenzylerte fenyleter som ble anvendt i eksempel 1. Den samme herdemiddelblanding som ble anvendt i eksempel 3 og som inneholdt en chelat-dannende forbindelse, ble

blandet med hovedbestanddelen.

Resultatene av forsøkene som ble gjort for å fastslå egenskapene til filmene fremstilt fra de erholdte malinger, er gjengitt i Tabell 5.

#### Eksempler 10-12

Den samme hovedbestanddel som ble fremstilt ifølge eksempel 1, ble anvendt. En herdemiddelblanding inneholdende en chelatedannende forbindelse ble fremstilt på samme måte som i eksempel 1. Herdemiddelblandings sammensetning og blandingsforholdet med hovedbestanddelen er gjengitt i Tabell 4.

Resultatene av de forsøk som ble gjort for å fastslå egenskapene til de belagte filmer fremstilt fra de således erholdte harpiksmaterialer, er gjengitt i Tabell 5.

#### Tabell 4

Herdemiddelblandings sammensetning og blandingsforhold med hovedbestanddelen

|                                                             | <u>Eksempel<br/>10</u> | <u>Eksempel<br/>11</u> | <u>Eksempel<br/>12</u> |
|-------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Herdemiddelblandings<br>sammensetning                       |                        |                        |                        |
| "Tohmide" 2500                                              | -                      | 20                     | -                      |
| "Genamide" 2000                                             | 50                     | -                      | 25                     |
| "Adeka Hardener EH" 531                                     | -                      | 30                     | 25                     |
| Gallussyre                                                  | 7,5                    | 7,5                    | 7,5                    |
| Vann                                                        | 25                     | 25                     | 25                     |
| Blandingsforhold<br>hovedbestanddel/<br>herdemiddelblanding | 100/22                 | 100/22                 | 100/22                 |

#### Eksempel 13

Den samme hovedbestanddel som ble fremstilt i eksempel 1, ble anvendt. En herdemiddelblanding som inneholdt en chelatdannende forbindelse og som ble fremstilt ved jevnt å blande 50 deler av en polyamidharpiks ("Tohmide" 2500 med en aminverdi av 330<sup>+</sup>20)

med 5,0 deler protocatchinsyre og 25 deler vann, ble anvendt og blandet med hovedbestanddelen i et vektblandingsforhold mellom hovedbestanddelen og herdemiddelblandingen av 100/21. Resultater av de forsøk som ble gjort for å fastslå egenskapene til en belagt film erholdt fra det således fremstilte harpiksmateriale, er gjengitt i Tabell 5.

#### Eksempel 14

Den samme hovedbestanddel som ble fremstilt i eksempel 1, ble anvendt. 50 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 13, ble jevnt blandet med 9,0 deler protocatchinsyre og 25 deler vann, og den erholdte herdemiddelblanding som inneholdt en chelat-dannende forbindelse, ble blandet med hovedbestanddelen i et vektblandingsforhold mellom hovedbestanddelen og herdemiddelblandingen av 100/23. Resultatene av de forsøk som ble gjort for å fastslå egenskapene til en belagt film fremstilt fra den således erholdte maling, er gjengitt i Tabell 5.

#### Eksempel 15

10 deler rødt jernoxyd, 25 deler talkum, 10 deler felt bariumsulfat og 30 deler vann ble blandet og malt sammen. 20 deler av en epoxyharpiks av bisfenoltypen ("Epikote" 828 med en epoxyekvivalent av 184-194) ble adskilt emulgert i 8 deler vann ved anvendelse av 2 deler polyoxyethylenbenzylert fenyleter med en HLB-verdi av 16,6 ("Newcol" 723) for fremstilling av en epoxyharpiksemulsjon. Emulsjonen ble blandet med den ovennevnte revne pigmentblanding for fremstilling av en hovedbestanddel. 50 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 13, ble adskilt og jevnt blandet med 7,5 deler gallussyre og 25 deler vann for fremstilling av en herdemiddelblanding inneholdende en chelat-dannende forbindelse.

Den ovennevnte hovedbestanddel ble blandet med herdemiddelblandingen i et vektblandingsforhold av 105/22. Resultatene av de forsøk som ble gjort for å fastslå egenskapene til en belagt film fremstilt fra den således erholdte maling er gjengitt i Tabell 5.

Tabell 5

| Exempel<br>Nr. | Beleggfilmens<br>färg | Forsöksresultater (Exempler 6-15) |                                         |                                               | Vannmot-<br>stands-<br>dyktig-<br>hetspröve |
|----------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|
|                |                       | Saltusjpröve                      | Fuktighetsmotstands-<br>dyktighetspröve | Akselerert<br>saltvannseks-<br>poneringspröve |                                             |
| 6              | sortbrun              | ufostrandret i<br>800 timer       | ufostrandret i<br>800 timer             | ufostrandret i<br>800 timer                   | ufostrandret                                |
| 7              | ditto                 | ditto                             | ditto                                   | ditto                                         | ditto                                       |
| 8              | ditto                 | ditto                             | ditto                                   | ditto                                         | ditto                                       |
| 9              | ditto                 | ditto                             | ditto                                   | ditto                                         | ditto                                       |
| 10             | ditto                 | ditto                             | ditto                                   | ditto                                         | ditto                                       |
| 11             | ditto                 | ditto                             | ditto                                   | ditto                                         | ditto                                       |
| 12             | ditto                 | ditto                             | ditto                                   | ditto                                         | ditto                                       |
| 13             | ditto                 | ufostrandret i<br>700 timer       | ufostrandret i<br>700 timer             | ufostrandret i<br>700 timer                   | ditto                                       |
| 14             | ditto                 | ditto                             | ufostrandret i<br>600 timer             | ditto                                         | ditto                                       |
| 15             | brun                  | ditto                             | ditto                                   | ditto                                         | ditto                                       |

\*: Alle försök ble utfört på samme måte som beskrevet i Tabell 2.

Eksempel 16

10 deler rødt jernoxyd, 30 deler talkum, 10 deler felt bariumsulfat, 0,05 deler natriumnitrit, 20 deler av den samme epoxyharpiks av bisfenoltypen som ble anvendt i eksempel 1, og 2 deler av det samme polyoxyethylenbenzylerte fenyleteremulgeringsmiddel som ble anvendt i eksempel 1, ble eltet på en 3-valsers mølle, og den revne blanding ble dispergert ved høy hastighet mens 40 deler vann porsjonsvis ble satt til blandingen, for fremstilling av en hovedbestanddel. 50 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 1, ble adskilt og jevnt blandet med 7,5 deler gallussyre, 20 deler vann og 5 deler ethylglycolmonobutyleter for fremstilling av en herdemiddelblanding inneholdende en chelat-dannende forbindelse.

Hovedbestanddelen ble blandet med herdemiddelblanding i et vektblandingsforhold av 112/22, og vann ble satt til blandingen slik at den fikk en viskositet på 50-60 poise målt ved hjelp av et viskosimeter av typen Rion (rotor nr. 1). Den således fremstilte maling ble påført på en sandblåst plate (1,6 mm x 50 mm x 150 mm) til en tørrfilmtykkelse på 200  $\mu\text{m}$  ved anvendelse av en høytrykks sprøytetpistol. Det påførte belegg ble tørket på naturlig måte ved at den belagte plate ble anbrakt i et luftkondisjoneringskammer i 7 dager og som ble holdt på en temperatur av 20°C og hadde en relativ fuktighet av 75%. Egenskapene til den erholdte belagte film ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 7.

Eksempel 17

10 deler rødt jernoxyd, 30 talkum, 10 deler felt bariumsulfat, 2 deler sinkfosfat, 18 deler av den samme harpiks av bisfenoltypen som ble anvendt i eksempel 1, 2 deler av et epoxydert polybutadien ("Sumika Oil ~~#~~ 50"), 2 deler av et ikke-ionisk, overflateaktivt middel ("Newcol" 714) og 0,2 deler av et vannoppløselig, overflateaktivt middel av fluortypen som svellemiddel ble blandet og eltet på en 3-valsers mølle. Mens 40 deler vann porsjonsvis ble innarbeidet i den revne blanding, ble denne dispergert ved høy hastighet for fremstilling av en hovedbestanddel. 35 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 1,

ble adskilt og jevnt blandet med 15 deler av en aminaddisjons-harpiks ("Fuji Cure 202"), 7,5 deler gallussyre og 30 deler vann for fremstilling av en herdemiddelblanding som inneholdt en chelatedannende forbindelse.

Hovedbestanddelen ble blandet med herdemiddelblandingen i et vektblandingsforhold av 115/25, og vann ble satt til blandingen slik at den fikk en viskositet på 30-40 poise målt ved hjelp av et viskosimeter av typen Rion (rotor nr. 1). Den således fremstilte maling ble påført på en rustet plate av bløtt stål (0,8 mm x 70 mm x 150 mm) som var blitt polert med sandpapir (nr. 180), til en tørrfilmtykkelse på 200  $\mu$ m ved hjelp av en høytrykks sprøytepistol, og det påførte belegg ble tørket under de samme betingelser som beskrevet i eksempel 1. Egenskapene til den således erholdte belagte film ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 7.

#### Eksempel 18

10 deler glassflak (med en standard tykkelse på 4  $\mu$ m og med en størrelse på 0,4 mm), 10 deler rødt jernoxyd, 20 deler talkum, 10 deler felt bariumsulfat, 10 deler av den samme epoxyharpiks av bisfenoltypen som ble anvendt i eksempel 1, 10 deler av en annen epoxyharpiks av bisfenoltypen ("Epikote" 834 med en epoxyekvivalent av 230-270), 3 deler fenylglycidyleter og 2 deler av det samme ikke-ioniske, overflateaktive middel som ble anvendt i eksempel 17, ble blandet og malt på en 3-valsers mølle, og mens 40 deler vann porsjonsvis ble innarbeidet i den revne blanding, ble denne dispergert ved høy hastighet for fremstilling av en hovedbestanddel. 50 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 1, ble adskilt og jevnt blandet med 5 deler gallussyre, 2,5 deler protocatechinsyre og 30 deler vann for fremstilling av et herdemiddel som inneholdt en chelatdannende forbindelse.

Hovedbestanddelen ble blandet med herdemiddelblandingen i et vektblandingsforhold av 115/25, og vann ble satt til blandingen slik at den fikk en viskositet på 30-40 poise målt med et viskosimeter av typen "Rion" (rotor nr. 1). Den således fremstilte blanding ble påført på en sandblåst plate (1,6 x 50 x 150 mm) til

en tørrfilmtykkelse på 200  $\mu\text{m}$  ved anvendelse av en pensel, og det påførte belegg ble tørket under de samme betingelser som beskrevet i eksempel 1. Egenskapene til den således erholdte belagte film ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 7.

#### Eksempel 19

10 deler rødt jernoxyd, 30 deler talkum, 10 deler felt bariumsulfat, 20 ddeler av en epoxyharpiks av bisfenoltypen ("Epikote" DX-255 med en epoxyekvivalent av 182-212) og 1 del av en metylert melaminharpiks ble blandet og malt på en 3-valsers mølle, og mens 40 deler vann porsjonsvis ble innarbeidet i den revne blanding, ble denne dispergert ved høy hastighet for fremstilling av en hovedbestanddel. 18 deler av en polyamidharpiks ("Epikure" 4255) ble adskilt og jevnt blandet med 2,5 deler gallussyre og 11 deler vann for fremstilling av en herdemiddelblanding som inneholdt en chelat-dannende forbindelse.

Hovedbestanddelen ble blandet med herdemiddelblandingen i et vektblandingsforhold av 111/31,5, og vann ble tilsatt inntil blandingen fikk en viscositet på 50-60 poise målt med et viscosimeter av typen Rion (rotor nr. 1). Den således erholdte maling ble påført på en sandblåst plate (1,6 x 50 x 150 mm) til en tørrfilmtykkelse på 200  $\mu\text{m}$  ved anvendelse av en høytrykks sprøytepistol, og den påførte maling ble tørket under de samme betingelser som beskrevet i eksempel 1. Egenskapene til den således dannede belagte film ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 7.

#### Eksempel 20

En hovedbestanddel ble fremstilt på samme måte som i eksempel 19, men med den forskjell at 5 deler flytende kulltjære ble anvendt i stedet for den metylerte melaminharpiks som ble anvendt i eksempel 19. Det samme herdemiddel som inneholdt en chelat-dannende forbindelse, ble anvendt som ble fremstilt ifølge eksempel 19.

Hovedbestanddelen ble blandet med herdemiddelblandingen i et vektblandingsforhold av 114/31,5, og den erholdte maling ble

påført og tørket på samme måte som beskrevet i eksempel 19. Egenskapene til den dannede belagte film ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 7.

#### Eksempel 21

En hovedbestanddel ble fremstilt på samme måte som i eksempel 19, men med den forskjell at 2 deler av en epoxysterharpiks (erholdt ved behandling av den samme epoxysterharpiks som ble anvendt i eksempel 1, med en soyafettsyre) ble anvendt i stedet for den metylerte melaminharpiks som ble anvendt i eksempel 19. Den samme herdemiddelblanding som inneholdt en chelat-dannende forbindelse, ble anvendt som ble fremstilt ifølge eksempel 19.

Hovedbestanddelen ble blandet med herdemiddelblandingen i et vektblandingsforhold av 112/31,5. Den erholdte maling ble påført og tørket på samme måte som beskrevet i eksempel 19, og egenskapene til den dannede belagte film ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 7.

#### Eksempler 22-25

For å forbedre herdingen ved lav temperatur ble 2,4,6-tris(dimethylaminometyl)fenol (angitt som A i Tabell 6), triethylendiamin (angitt som B i Tabell 6) og hexamethylentetramin tilsatt som herdningsbefordrende forbindelser, som angitt i Tabell 6, til den samme herdemiddelblanding som ble anvendt i eksempel 16. Den erholdte herdemiddelblanding ble blandet med den samme hovedbestanddel som ble anvendt i eksempel 16, og herdegenskapene til den erholdte maling ved 10°C ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 6.

Tabell 6

Type og mengde av herdningsbefordrende for-  
bindelse (promotor) og virkningen derav

|                                      | (vektdele)     |                |                |                |                |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                                      | Eksempel<br>16 | Eksempel<br>22 | Eksempel<br>23 | Eksempel<br>24 | Eksempel<br>25 |
| Malingens sammensetning              |                |                |                |                |                |
| Hovedbestanddel<br>(Eksempel 16)     | 112            | 112            | 112            | 112            | 112            |
| Herdemiddelblanding<br>(Eksempel 16) | 22             | 22             | 22             | 22             | 22             |
| Promotor A                           | -              | 0,5            | 1,0            | -              | -              |
| Promotor B                           | -              | -              | -              | 1,0            | -              |
| Hexamethylentetramin                 | -              | -              | -              | -              | 1,0            |
| Herdeegenskap ved lav<br>temperatur  | X              | Δ              | 0              | 0              | 0              |

31

Fotnote: Forsøksbetingelser: Temperatur = 10°C, relativ fuktighet = 80%, herdetid = 16 t.

Bedømmelse: X: Noe klebrig

Δ: Törr ved beröring

O: Törr ved håndtering

143667

Tabell 7

## Forsöksresultater (Exemplar 16-21)

| Exempel<br>Nr. | Saltdustrynke             | Fuktighetsmotstands-<br>dyktighetspröve | Akselerert saltvanns-<br>eksponeringspröve | Vannmotstandsdyk-<br>tighetspröve |
|----------------|---------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| 16             | uforandret i<br>800 timer | uforandret i<br>800 timer               | uforandret i<br>800 timer                  | uforandret                        |
| 17             | ditto                     | ditto                                   | ditto                                      | ditto                             |
| 18             | ditto                     | ditto                                   | ditto                                      | ditto                             |
| 19             | uforandret i<br>500 timer | uforandret i<br>500 timer               | ditto                                      | ditto                             |
| 20             | uforandret i<br>800 timer | uforandret i<br>800 timer               | ditto                                      | ditto                             |
| 21             | uforandret i<br>500 timer | uforandret i<br>500 timer               | ditto                                      | ditto                             |

Fotnote: Hvert forsök ble utført på samme måte som beskrevet for Tabell 2.

Sammenligningseksempel 1

Den samme hovedbestanddel ble anvendt som fremstilt ifølge eksempel 1, og et herdemiddel dannet ved å blande 50 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 13, jevnt med 10 deler vann ble anvendt. Hovedbestanddelen ble blandet med herdemidlet i et vektblandingsforhold av 100/16.

Egenskapene til en belagt film erholdt ved anvendelse av den fremstilte maling, ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 9.

Sammenligningseksempler 2-12

Den samme hovedbestanddel ble anvendt som fremstilt ifølge eksempel 1. På samme måte som beskrevet i eksempel 1 ble en herdemiddelblanding fremstilt ved å anvende en rekke forskjellige flerverdige fenoler hvorav alle faller utenfor rammen av den foreliggende oppfinnelse. Sammensetninger for de således fremstilte herdemiddelblandinger som ble anvendt for sammenligningens skyld, er gjengitt i Tabell 8.

Egenskapene til belagte filmer erholdt ved påføring av malinger fremstilt ved å blande hovedbestanddelen med disse herdemiddelblandinger for sammenligningens skyld i de i Tabell 8 gjengitte vektblandingsforhold ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 9.

Tabell 8

Sammensetning ifølge sammenligningseksempler (vektdele)

|                         | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Herdemiddelblanding     |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| "Tohmide" 2500          | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     |
| Pyrogallol              |        | 5      |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Benzoesyre              |        |        | 5      |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Salicylsyre             |        |        |        | 5      |        |        |        |        |        |        |        |        |
| p-hydroxybenzoesyre     |        |        |        |        | 5      |        |        |        |        |        |        |        |
| 2,3-dihydroxybenzoesyre |        |        |        |        |        | 5      |        |        |        |        |        |        |
| 2,4-dihydroxybenzoesyre |        |        |        |        |        |        | 5      |        |        |        |        |        |
| 2,5-dihydroxybenzoesyre |        |        |        |        |        |        |        | 5      |        |        |        |        |
| 2,6-dihydroxybenzoesyre |        |        |        |        |        |        |        |        | 5      |        |        |        |
| 3,5-dihydroxybenzoesyre |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 5      |        |        |
| n-propylgallat          |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 5      |        |
| n-laurylgallat          |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 5      |
| Vann                    | 10     | 25     | 25     | 25     | 25     | 25     | 25     | 25     | 25     | 25     | 25     | 25     |
| Vektblandingsforhold    |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| hovedbestandel/herde-   | 100/16 |        | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 |
| middelblanding          |        | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 | 100/21 |

Tabell 9

Forsøksresultater for sammenligningseksempler

| Sammenl.<br>eksempel<br>nr. | Beleggfil-<br>mens f rve | Salt usj-<br>prøve                    | Fuktighetsmot-<br>standsdyktig-<br>hetspr ve   | Akselerert salt-<br>vannseksponerings-<br>prøve | Vannmotstandsdyk-<br>tighetspr ve             |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1                           | grå                      | blærer dan-<br>net etter<br>100 timer | blærer dannet<br>etter 100 timer               | fullstendig avfla-<br>ket etter 20 timer        | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>2 dager |
| 2                           | sortbrun                 | ditto                                 | ditto                                          | ditto                                           | ditto                                         |
| 3                           | grå                      | blærer dan-<br>net etter<br>50 timer  | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>20 timer | ditto                                           | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>1 dag   |
| 4                           | ditto                    | blærer dan-<br>net etter<br>100 timer | blærer dannet<br>etter 100 timer               | ditto                                           | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>2 dager |
| 5                           | ditto                    | ditto                                 | blærer dannet<br>etter 150 timer               | ditto                                           | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>3 dager |
| 6                           | ditto                    | ditto                                 | ditto                                          | ditto                                           | ditto                                         |
| 7                           | ditto                    | ditto                                 | blærer dannet<br>etter 100 timer               | ditto                                           | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>2 dager |
| 8                           | lysbrun                  | blærer dan-<br>net etter<br>100 timer | blærer dannet<br>etter 150 timer               | fullstendig avfla-<br>ket etter 50 timer        | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>3 dager |
| 9                           | grå                      | ditto                                 | blærer dannet<br>etter 100 timer               | fullstendig avfla-<br>ket etter 20 timer        | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>2 dager |

Tabell 9 (forts.)

| Sammenl.<br>eksempel<br>nr. | Beleggfil-<br>mens farve | Saltduj-<br>prøve                     | Fuktighetsmot-<br>standsdyktig-<br>hetsprøve    | Akselerert salt-<br>vannseksponerings-<br>prøve | Vannmotstandsdyk-<br>tighetsprøve             |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 10                          | ditto                    | ditto                                 | blærer dannet<br>etter 150 timer                | avflaket etter<br>20 timer                      | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>3 dager |
| 11                          | ditto                    | blærer dan-<br>net etter<br>50 timer  | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>100 timer | fullstendig avfla-<br>ket etter 20 timer        | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>2 dager |
| 12                          | ditto                    | blærer dan-<br>net etter<br>100 timer | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>150 timer | avflaket etter<br>20 timer                      | hele overflaten<br>oppblåret etter<br>3 dager |

Fotnote: Hvert forsök ble utfört på samme måte som beskrevet for Tabell 2.

Det vil lett forstås fra de ovenstående resultater at harpiksmaterialet ifølge oppfinnelsen er langt bedre enn materialet ifølge sammenligningseksempel 1 som er fritt for en flerbasisisk fenolcarboxylsyre, når det gjelder korrosjonsmotstandsdyktighet, fuktighetsmotstandsdyktighet og vannmotstandsdyktighet for den erholdte beleggfilm.

Det vil dessuten lett forstås at harpiksmaterialet som anvendes ifølge oppfinnelsen, er langt bedre enn harpiksmaterialet ifølge sammenligningseksempelene 2-12 som inneholder en flerverdig fenol som er fri for en carboxylgruppe, en annen flerbasisisk fenolcarboxylsyre enn protocatechinsyre og gallussyre, eller en ester av en slik syre, når det gjelder den erholdte films egenskaper.

#### Eksempel 26

En blanding av 30 deler talkum, 15 deler felt bariumsulfat og 25 deler vann ble eltet. 20 deler av en epoxyharpiks av bisfenoltypen ("Epikote" 828 med en epoxyekvivalent av 184-194) ble adskilt emulgert i 8 deler vann ved anvendelse av 2 deler av en polyoxyethylenbenzylert fenyleter med en HLB-verdi av 16,6 ("Newcol" 723). Den således fremstilte emulsjon ble blandet med den ovennevnte revne pigmentblanding for fremstilling av en hovedbestanddel. 50 deler av en polyamidharpiks ("Tohmide" 2500 med en aminverdi av  $330 \pm 20$ ) ble adskilt omsatt med 5 deler gallussyre ved  $180^{\circ}\text{C}$  i nærvær av en inert gass inntil en foreskrevne mengde vann var blitt dannet ved omsetningen, og avkjølt for fremdtilling av et chelat-dannende herdemiddel.

Den ovennevnte hovedbestanddel ble blandet med det således erholdte chelat-dannende herdemiddel i et vektblandingsforhold av 100/13 for fremstilling av et vandig epoxyharpiksmateriale ifølge oppfinnelsen. Materialet ble påført på en avfettet plate av bløtt stål (0,8 x 70 x 150 mm) ved anvendelse av en 0,508 mm applikator, og det påførte materiale ble tørket ved at den belagte plate ble plassert i et luftkondisjoneringskammer i 7 dager som ble holdt på en temperatur av  $20^{\circ}\text{C}$  og hadde en relativ fuktighet av 75%. Egenskapene til den erholdte beleggfilm ble undersøkt.

Resultatene av undersøkelsene er samlet gjengitt i

Tabell 10 sammen med resultatene erholdt ifølge de påfølgende eksempler.

Det fremgår av forsøksresultatene at beleggfilmene erholdt fra det vandige epoxyharpiksmateriale som anvendes ifølge oppfinnelsen og ifølge dette eksempel hadde langt bedre egenskaper enn beleggfilmene erholdt fra materialet ifølge det nedenstående sammenlignings-eksempel 13.

#### Eksempel 27

En blanding av 10 deler rødt jernoxyd, 25 deler talkum, 35 deler felt bariumsulfat og 30 deler vann ble malt. 20 deler av en epoxyharpiks av polyglycoltypen ("DER" 736 med en epoxy-ekvivalent av 175-205) ble adskilt emulgert i 8 deler vann ved anvendelse av 2 deler av en polyoxyethylennonylfenyleter med en HLB-verdi av 12,4 ("Emulgen" 909) for fremstilling av en harpiks-emulsjon. Denne ble blandet med den ovennevnte revne pigmentblanding for fremstilling av en hovedbestanddel.

35 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 26, ble adskilt omsatt ved 170-190°C og i nærvær av en inert gass med 15 deler av en aminaddisjonsharpiks ("Fuji Cure 202" med en aktiv hydrogenekvivalent av 120) og 7,5 deler gallussyre inntil en foreskrevet mengde vann var blitt dannet ved omsetningen, for fremstilling av et chelat-dannende herdemiddel.

Hovedbestanddelen ble blandet med et herdemiddel i et vektforhold av 105:14 for fremstilling av en maling.

Malingen ble påført og tørket på samme måte som beskrevet i eksempel 26. Den erholdte beleggfilmens egenskaper ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 10.

Det fremgår av undersøkelsesresultatene at beleggfilmene dannet av belegningsmidlet ifølge dette eksempel var langt bedre enn beleggfilmer erholdt fra harpiksmaterialer fremstilt i de nedenstående sammenligningseksempler, når det gjaldt motstandsdyktighet overfor saltdusj, motstandsdyktighet overfor fuktighet, motstandsdyktighet overfor saltvann og motstandsdyktighet overfor vann.

Eksempel 28

En blanding av 30 deler talkum, 15 deler felt bariumsulfat og 25 deler vann ble eltet. 20 deler av den samme epoxyharpiks av bisfenoltypen som ble anvendt i eksempel 26, ble adskilt emulgert i 8 deler vann under anvendelse av 2 deler av den samme polyoxyethylenbenzylerte fenyleter som ble anvendt i eksempel 26 (med en HLB-verdi på 16,6). Den erholdte epoxyharpiksemulsjon ble blandet med den ovennevnte revne pigmentblanding for fremstilling av en hovedbestanddel.

50 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 26, ble adskilt omsatt ved 170°C og i nærvær av en inert gass med 7,5 deler protocatechinsyre inntil en foreskrevet mengde vann var blitt dannet ved omsetningen, for fremstilling av et chelat-dannende herdemiddel. Den ovennevnte hovedbestanddel ble blandet med dette herdemiddel i et vektforhold av 100:14.

Det erholdte harpiksmateriale ble påført og tørket på samme måte som beskrevet i eksempel 26, og egenskapene for den erholdte beleggfilm ble undersøkt, og resultatene av undersøkelsen fremgår av Tabell 10.

Eksempel 29

En hovedbestanddel ble fremstilt på samme måte som i eksempel 26, men med den forandring at 2 deler polyoxyethylenbenzylert fenyleter med en HLB-verdi på 15,0 og som selges under varemerket "Newcol" 714, ble anvendt i stedet for 2 deler av den polyoxyethylenbenzylerte fenyleter med en HLB-verdi på 16,6 og som ble anvendt i eksempel 26.

30 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 26, 20 deler av den samme aminaddisjonsharpiks som ble anvendt i eksempel 27, 5,0 deler gallussyre og 2,5 deler protocatechinsyre ble adskilt omsatt ved 170-180°C i nærvær av en inert gass inntil en foreskrevet mengde vann var blitt dannet ved omsetningen, og ble avkjølt for fremstilling av et herdemiddel hvori en chelat-dannende forbindelse ble innført ved hjelp av den covalente binding.

Den ovennevnte hovedbestanddel ble blandet med det således

fremstilte chelat-dannende herdemiddel i et vektforhold av 100:15 for fremstilling av en maling.

Malingen ble påført og tørket på samme måte som i eksempel 26, og den erholdte beleggfylms egenskaper ble undersøkt, og resultatene av undersøkelsene fremgår av Tabell 10.

#### Sammenligningseksempel 13

Den samme hovedbestanddel som ble fremstilt i eksempel 26, ble anvendt. Den samme umodifiserte polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 26, ble anvendt som herdemiddel. Hovedbestanddelen ble blandet med herdemidlet i et vektforhold av 100:14. Den erholdte blanding ble påført og tørket på samme måte som i eksempel 26. Den erholdte beleggfylms egenskaper ble undersøkt, og resultatene av undersøkelsene er gjengitt i Tabell 10.

#### Sammenligningseksempel 14

Den samme hovedbestanddel som ble fremstilt i eksempel 27, ble anvendt. En homogen blanding av 35 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 26, og 15 deler av det samme aminaddukt som ble anvendt i eksempel 27, ble anvendt som herdemiddel.

Hovedbestanddelen ble blandet med herdemidlet i et vektforhold av 100:13. Den erholdte maling ble påført og tørket på samme måte som i eksempel 26, og den erholdte beleggfilm ble undersøkt, og resultatene av undersøkelsene er gjengitt i Tabell 10.

Tabell 10

Sammenligningsresultater av undersøkelser

| <u>Eksempel<br/>nr.</u> | <u>Saltklusprøve</u>             | <u>Fuktighetsmotstands-<br/>dyktighetsprøve</u> | <u>Akselerert saltvanns-<br/>eksponeringsprøve</u> | <u>Vannmotstandsdyk-<br/>tighetsprøve</u>    |
|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 26                      | uforandret i<br>500 timer        | uforandret i 500<br>timer                       | uforandret                                         | uforandret                                   |
| 27                      | uforandret i<br>300 timer        | uforandret i 300<br>timer                       | ditto                                              | ditto                                        |
| 28                      | uforandret i<br>400 timer        | uforandret i 400<br>timer                       | ditto                                              | ditto                                        |
| 29                      | uforandret i<br>500 timer        | ditto                                           | ditto                                              | ditto                                        |
| Sammenl.<br>eks. 13     | blærer dannet<br>etter 100 timer | blærer dannet etter<br>100 timer                | hele overflaten opp-<br>blærer etter 2 dager       | hele overflaten opp-<br>blærer etter 2 dager |
| Sammenl.<br>eks. 14     | blærer dannet<br>etter 50 timer  | blærer dannet etter<br>50 timer                 | ditto                                              | ditto                                        |

Fotnote: Hver undersøkelse ble utført på samme måte som beskrevet for Tabell 2. Ved eksponeringsundersøkelsen for saltvann ble temperaturen forandret til værelsestemperatur fra temperaturen på 50°C som ble anvendt ved undersøkelsen ifølge Tabell 2.

Eksempel 30

12,0 deler natriumlaurylsulfat, 8,0 deler polyoxyethylen-lauryleter og 2,5 deler kaliumpersulfat ble oppløst i 410 deler vann, og en blanding av 180 deler methylmethacrylat, 160 deler butylacrylat og 60 deler glycidylmethacrylat ble satt til oppløsningen for å dispergere monomerene i oppløsningen, hvorved en emulsjon A ble dannet. 167,5 deler vann ble fylt i en kolbe, og etter at nitrogen var blitt tilført i 5 minutter, ble ca. 168 deler av emulsjon A satt til kolben. Temperaturen ble øket til 75°C, og ved denne temperatur ble en første polymerisering utført i 30 minutter. Resten (622 deler) av emulsjon A ble dråpevis satt til chargen i kolben ved en temperatur på  $75 \pm 1^\circ\text{C}$  i løpet av 1,0-1,5 timer. Etter at den dråpevis tilsetning avar avsluttet, ble reaksjonsblandingen lagret ved den samme temperatur i 1 timer. Deretter ble 50 deler av den erholdte emulgerte copolymer eltet sammen med en blanding av 15 talkum, 10 deler felt bariumsulfat, 5 deler sinkfosfat og 5 deler vann i en digelmølle for fremstilling av en hovedbestanddel.

50 deler av en polyamidharpiks som selges under varemerket "Tohmide" 2500 og har en aminverdi på  $330 \pm 20$ , ble ved værelsestemperatur adskilt blandet med 5 deler gallussyre og 25 deler vann for fremstilling av en chelat-dannende herdemiddelblanding.

For å lette blandingen av hovedbestanddelen med herdemiddelblandingen, ble eddiksyre på forhånd satt til herdemiddelblandingen i en mengde av 5% for oppnåelse av en delvis nøytralisering.

Hovedbestanddelen ble deretter blandet med den chelat-dannende herdemiddelblanding i et vektforhold av 100:5. Den således erholdte blanding ble påført på en avfettet plate av blött stål (0,8 x 70 x 150 mm) ved anvendelse av en 0,356 mm applikator, og den påførte blanding ble tørket ved at den belagte plate ble anbrakt i et luftkondisjoneringskammer og holdt i dette i 7 dager ved 20°C og en relativ fuktighet på 75%. Den erholdte belagte films egenskaper ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i tabell 12 sammen med resultater erholdt i påfølgende eksempler.

Eksempel 31

Den samme hovedbestanddel som ble fremstilt i eksempel 30, ble anvendt. Et herdemiddel ble adskilt fremstilt ved å omsette 30 deler av en polyamidharpiks som selges under varemerket "Tohmide" 2500 og som har en aminverdi av  $330 \pm 20$ , 20 deler av en aminadduktharpiks som selges under varemerket "Fuji Cure" 202 og som har en aktiv hydrogenekvivalent av 120, og 7,5 deler protocatechinsyre ved  $160-180^{\circ}\text{C}$  i nærvær av en inert gass inntil en foreskrevne mengde vann var blitt dannet under omsetningen. For å lette blandingen av hovedbestanddelen med det således fremstilte chelat-dannende herdemiddel, ble eddiksyre på forhånd satt til herdemidlet i en mengde av 5% for oppnåelse av en delvis nøytralisering.

Hovedbestanddelen ble blandet med det chelat-dannende herdemiddel i et vektforhold av 100:3,9 for fremstilling av et harpiksmateriale for anvendelse ifølge oppfinnelsen. Den således fremstilte maling ble påført og tørket på samme måte som beskrevet i eksempel 30, og den erholdte beleggfilmens egenskaper ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 12.

Eksempler 32-34

En emulgert copolymer ble fremstilt på samme måte som beskrevet i eksempel 30, men med den forandring at i emulsjon A av hovedbestanddelen ble 180 deler styren anvendt i stedet for 180 deler metylmethacrylat som ble anvendt i eksempel 30.

Deretter ble 50 deler av den således fremstilte emulgerte copolymer eltet med 15 deler talkum, 10 deler felt bariumsulfat, 5 deler sinkmolybdat og 5 deler vann i en digelmølle for fremstilling av en hovedbestanddel.

Et chelat-dannende herdemiddel ble fremstilt på samme måte som i eksempel 30 med en sammensetning som gjengitt i Tabell 11. Hovedbestanddelen ble blandet med herdemidlet i et vektforhold som er angitt i Tabell 11. For å lette blandingen ble polyoxyethylenbenzylfenyleter (ikke-ionisk overflateaktivt middel) på forhånd satt til herdemidlet i en mengde av 5%. Den erholdte blanding ble påført og tørket på samme måte som i eksempel 20, og den erholdte

beleggfilms egenskaper ble undersøkt, og de ved undersøkelsen erholdte resultater er gjengitt i Tabell 12.

Tabell 11

Sammensetning av herdemiddel og blandingsforhold med hovedbestanddel (vektdele)

|                                              | Eksempel<br>32 | Eksempel<br>33 | Eksempel<br>34 |
|----------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Sammensetning av herdemiddel                 |                |                |                |
| "Tohmide" 2500                               | 50             | -              | 50             |
| "Epikote" 3255 <sup>1)</sup>                 | -              | 40             | -              |
| "Fuji Cure" 202                              | -              | 10             | -              |
| Gallussyre                                   | 7,5            | -              | 5              |
| Garvesyre                                    | -              | -              | 3              |
| Protocatechinsyre                            | -              | 7,5            | -              |
| Vann                                         | 25             | 25             | 25             |
| Blandingsforhold hovedbestanddel:herdemiddel | 100:5,5        | 100:5,5        | 100:5,5        |

Fotnote: 1) Varemerke for en polyamidharpiks.

Sammenligningseksempel 15

Den samme hovedbestanddel som ble fremstilt i eksempel 30, ble anvendt. En homogen blanding ble fremstilt fra 50 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 30, og 25 deler vann, og 5% eddiksyre ble satt til blandingen. Den erholdte blanding ble anvendt som herdemiddel.

Hovedbestanddelen ble blandet med herdemidlet i et vektforhold av 100:3,3 for fremstilling av en maling. Egenskapene for beleggfilmen fremstilt av denne maling, ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i tabell 12.

Sammenligningseksempel 16

Den samme hovedbestanddel som ble fremstilt i eksempel 30,

ble anvendt. En homogen blanding ble fremstilt fra 30 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 31, 20 deler av den samme aminadduktharpiks som ble anvendt i eksempel 31 og 25 deler vann, og 5% eddiksyre ble satt til blandingen.

Den erholdte blanding ble anvendt som herdemiddel.

Hovedbestanddelen ble blandet med herdemidlet i et vektforhold av 100:3,3 for fremstilling av en maling. Egenskapene for beleggfilm laget av denne maling, ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 12.

#### Sammenligningseksempel 17

Den samme hovedbestanddel som ble fremstilt i eksempel 33, ble anvendt. En homogen blanding ble laget fra 40 deler av den samme polyamidharpiks som ble anvendt i eksempel 33, 10 deler av den samme aminadduktharpiks som ble anvendt i eksempel 33, og 25 deler vann, og 5% av et ikke-ionisk overflateaktivt middel ble satt til blandingen. Den erholdte blanding ble anvendt som herdemiddel.

Hovedbestanddelen ble blandet med herdemidlet i et vektforhold av 100:3,5 for fremstilling av en maling, og egenskapene for beleggfilm laget av denne maling, ble undersøkt, og de erholdte resultater er gjengitt i Tabell 12.

Tabell 12

## Forsøksresultater

| Eksempel<br>nr.     | Saltdustprøve                              | Fuktighetsmotstands-<br>dyktighetsprøve | Akselerert saltvanns-<br>eksponeringsprøve                   | Vannmotstandsdyk-<br>tighetsprøve                                |
|---------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 30                  | uforandret i<br>300 timer                  | uforandret i 300<br>timer               | uforandret                                                   | uforandret                                                       |
| 31                  | uforandret i<br>250 timer                  | uforandret i 250<br>timer               | ditto                                                        | ditto                                                            |
| 32                  | uforandret i<br>300 timer                  | uforandret i 300<br>timer               | ditto                                                        | ditto                                                            |
| 33                  | ditto                                      | uforandret i 250<br>timer               | ditto                                                        | ditto                                                            |
| 34                  | ditto                                      | uforandret i 300<br>timer               | ditto                                                        | ditto                                                            |
| Sammenl.<br>eks. 15 | blærer og rust<br>dannet etter<br>50 timer | blærer og rust dannet<br>etter 50 timer | blærer og rust dannet<br>på hele overflaten<br>etter 2 dager | blærer og rust dannet<br>net på hele overflaten<br>etter 2 dager |
| Sammenl.<br>eks. 16 | ditto                                      | ditto                                   | ditto                                                        | ditto                                                            |
| Sammenl.<br>eks. 17 | ditto                                      | ditto                                   | ditto                                                        | ditto                                                            |

Fotnote: Hver undersøkelse ble utført på samme måte som beskrevet for Tabell 2. Ved eksperimenteringen for saltvann ble temperaturen ved undersøkelsen forandret til værelses-temperatur fra temperaturen på 50°C som ble anvendt for undersøkelsen ifølge Tabell 2.

P a t e n t k r a v

Anvendelse som korrosjonsbeskyttende maling av en blanding  
av

- a) en vandig dispersjon av en syntetisk harpiks med minst to epoxygrupper i molekylet og
- b) som herdemiddel for denne harpiks, en aminosforbindelse med minst to nitrogen-atomer i molekylet og aktive hydrogenatomer bundet til disse, hvilken forbindelse er gitt chelat-dannende egenskaper ved omsetning med 5-30%, beregnet på vekten av forbindelsen, av protocatechinsyre og/eller gallussyre, og eventuelt
- c) vanlige malingstilsetningsmidler.