



FI 000110515B



SUOMI – FINLAND  
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

(10) FI 110515 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

14.02.2003

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

C09D 179/02

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20001164

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

15.05.2000

(24) Alkupäivä - Löpdag

15.05.2000

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

16.11.2001

(73) Haltija - Innehavare

1 •Panipol Oy, PL 163, 06101 Porvoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Tiitu, Mari, Abrahaminkatu 17 C 41, 00180 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Talo, Anja, Komentajankatu 8 H 65, 02600 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Blomqvist, Kurt, Tornihaukantie 8, 02620 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

4 •Jussila, Matti, Annantie 8, 06400 Porvoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

5 •Ikkala, Olli, Merikasarminkatu 12 G 71, 00160 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Oy  
Itämerenkatu 3 B, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Korroosiolta suojaavat pinnoitteet  
Korrosions skyddsbeläggningar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

-----

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Kaksikomponenttinen kovettava maali koostumus käsittää peruskomponentin, joka sisältää ainakin yhden kovettuvan hartsin, ja kovettavan komponentin, joka sisältää ei-johtavan polyaniliinin ja nestemäisen tai sulassa tilassa olevan silloittajan, joka kykenee kovettamaan mainitun hartsikomponentin hartsin ja liuottamaan ei-johtavan polyaniliinin. Keksinnön mukaan silloittaja käsittää orgaanisen amiiniyhdisteen, jossa on ainakin kaksi primääristä amiini-funktionaalisuutta, jotka ovat yhdistettyinä toisiinsa hiilivetyketjulla, joka valinnaisesti on keskeytynyt ainakin yhdellä heteroatomilla, mainitun amiiniyhdisteen osoittaessa epäsäännöllisyyksiä sen hiilivetyketjun rakenteessa. Keksintö saa myös aikaan menetelmän maali koostumusten valmistamiseksi, menetelmän maalipinnoilleen muodostamiseksi pinnalle sekä pinnoitetun metallipinnan. Keksinnön mukaan valmistetut liuokset ovat stabiileja pitkien ajanjaksojen ajan, ja maali koostumusten korroosionesto-ominaisuudet ovat hyvät jopa erittäin alhaisilla polyaniliinipitoisuuksilla.

En tvåkomponents hårdbar målfärgssammansättning inbegriper en baskomponent, som innehåller minst en hårdbar harts, samt en hårdningskomponent, som innehåller icke-ledande polyanilin och ett tvärbindingssämne i vätskeformigt eller smält form, vilket förmår härda hartsen i nämnda hartskomponent och upplösa det icke-ledande polyanilinet. Enligt uppfinningen omfattar tvärbindingssämnet en organisk aminförening, som uppvisar minst två primära aminfunktioner, som är förenade med varandra medelst en kolvätekedja som valbart är avbruten med minst en heteroatom, varvid nämnda aminförening uppvisar oregelbundenheter i strukturen hos dess kolvätekedja. Uppfinningen tillhandahåller även ett förfarande för framställning av målfärgssammansättningar, ett förfarande för åstadkommandet av en målfärgsbeläggning på en yta samt en belagd metall. Lösningarna som är framställda enligt uppfinningen är stabila över en lång tidsperiod och målfärgssammansättningarna uppvisar goda antikorrosionsegenskaper t.o.m. vid synnerligen låga polyanilinhalter.

### Korroosiolta suojaavat pinnoitteet

Esillä oleva keksintö liittyy metalleille tarkoitettuihin korroosionestomaaleihin. Erityisesti se liittyy maaleihin, jotka käsittävät konjugoituneita polymeerejä korroosiota estävinä aineina ja  
 5 menetelmiin niiden valmistamiseksi. Esillä oleva keksintö koskee myös menetelmää maalipinnoitteen muodostamiseksi esineen pinnalle ja pinnoitettuja metallipintoja, jotka käsittävät korroosiota estävän maalikoostumuksen

Metallipintojen, kuten teräksen, korroosio on merkittävä ongelma, ja tunnetussa tekniikassa on  
 10 ehdotettu useita tehokkuudeltaan erilaisia tapoja tämän ongelman ratkaisemiseksi.

Yksinkertaisin menetelmä on pinnoittaa metallipinta passiivisesti maalilla, joka käsittää epoksit, alkydit, polyuretaanit, fenolit, ja vastaavat. Se saa aikaan suojan, mikäli pinnoite on täydellinen (virheetön), eikä se salli merkittävää veden, hapen, elektrolyyttien ja vastaavien diffuusiota lävitseen. Yleinen tekniikka on lisätä maalikoostumuksiin lisäaineita aktiivisen  
 15 suojan aikaansaamiseksi. Sinkkiä ja sinkkiä sisältäviä lisäaineita, kuten sinkkikromaatteja, sinkkifosfaatteja tai kalsiumplumbaattia, lisätään yleisesti maaleihin, jotta mahdollistettaisiin katodinen suojaus. Yksityiskohtaisen kuvauksen tunnetun tekniikan korroosiota estävistä pigmenteistä voi löytää esim. julkaisusta *Paints and surface coating*, jonka ovat kirjoittaneet R. Lambourne ja T.A. Strivens, Woodhead Publishing, Ltd, 1999, s. 162-165. On kuitenkin ollut  
 20 paineita raskasmetallipigmenttien vähentämiseksi tai poistamiseksi turvallisuus- ja ympäristösyistä, ja siksi kaivataan uusia konsepteja.

Konjugoitujen oligomeerien ja polymeerien käyttöä pinnoitteina tai pinnoitteiden lisäaineina korroosionestovaikutusten aikaansaamiseksi on alalla laajasti arvioitu (W.-K. Lu, S. Basak, ja  
 25 R.L. Elsenbaumer, julkaisussa *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, Inc. 1998, s. 881). On ehdotettu oligomeeristen pyrroleiden tai substituoitujen pyrroleiden käyttöä korroosiota estävinä lisäaineina (R.M. Hudson ja C.J. Warning, *Metal Finish*. 64 (1966) 63). Myös oligomeerisen aniliinin on kuvattu olevan estävä lisäaine miedolle teräkselle kuten suolahappoliuoksessa (C.C. Nathan, *Corrosion* 9 (1953) 199). Oligomeeriset tiofeenit on myös  
 30 kuvattu (Z. Szklarska-Smialowska ja M. Kaminski, *Corros. Sci.* 13 (1973) 1). Voidaan päätellä, että tunnetussa tekniikassa on osoitettu konjugoiduilla oligomeereilla olevan korroosionesto-ominaisuuksia. Niiden myrkyllisyys kuitenkin rajoittaa niiden laajamittaista

käyttöä käytännön pinnoitteissa, sillä on hankalaa sitoa oligomeerit täydellisesti pinnoitteeseen mekaanisen ja ympäristöllisen stabiiliuden saavuttamiseksi.

Konjugoituneita polymeerejä voidaan periaatteessa käyttää tämän ongelman ratkaisemiseksi.

- 5 A.G. MacDiarmid ehdotti sähköä johtavien konjugoitujen polymeerien käyttöä anodisen suojausten luomiseksi teräkselle ja muille metalleille (Luentosarja New Yorkin valtion yliopistossa, 1985). D.W. DeBerry (J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1022) havaitsi, että ruostumattomalle teräkselle sähkökemiallisesti saostettu polyaniliini saa aikaan anodisen suojausten. Sen jälkeen on ollut huomattavia yrityksiä konjugoituihin polymeereihin, kuten
- 10 substituoituihin polytiofeeneihin, polypyrroleihin ja polyaniliineihin, perustuvien menetelmien kehittämiseksi. Konjugoitujen polymeeriketjujen jäykkyyden vuoksi on kuitenkin suuri ja laajalti raportoitu ongelma: normaalissa tapauksessa sellaiset materiaalit eivät sulaa, ja ne liukenevat ainoastaan harvinaisiin liuottimiin tai joissain tapauksissa eivät mihinkään liuottimeen alhaisen konformaatioenergian vuoksi. (J.I. Kroschwitz, High Performance
- 15 Polymers and Composites, Wiley, 1991). Tätä keskeistä havaintoa voidaan kuvata käyttämällä polymeerejä, joilla on läheisesti samankaltaiset joustavat ja jäykät muodot: 1) Joustavat pyridiiniä sisältävät polymeerit, kuten poly-4-vinyylipyridiini liukenee useisiin eri liuottimiin, kuten alkoholeihin (metanoli, etanoli ja vastaavat), fenoleihin (*m*-kresoli ja muut alkyylifenolit), halogenoituihin liuottimiin (kloroformi, tetraklooribentseeni ja vastaavat),
- 20 amiineihin (*N*-metyylipyrrolidoni ja vastaavat), happoihin (muurahaishappo, sulfonihapot); 2) Jäykkä konjugoitu polymeeri poly-*p*-pyridiini liukenee ainoastaan muutamiin yllä kuvatuista liuottimista, eli muurahaishappoon (protonoimattomassa muodossa), vahvoin happoihin, kuten metaanisulfonihappoon (protonoidussa muodossa) ja dikloorietikkahappoon. Yleisesti käytetty menetelmä liuottimien löytämiseksi perustuu yhteen sopiviin liukoisuusparametreihin
- 25 (D. W. Van Krevelen, Properties of polymers, Elsevier, New York, 1990, s. 875). Liukoisuusparametrejä voidaan arvioida käyttämällä ryhmän vaikutuksen menetelmiä, jolloin poly-4-vinyylipyridiinille saadaan  $\delta = 22,4 \text{ MPa}^{1/2}$  ja poly-*p*-pyridiinille  $\delta = 21,7 \text{ MPa}^{1/2}$ , mikä viittaisi siihen, että näillä kahdella polymeerillä pitäisi olla oleellisesti samat liuottimet. Se tosiasia, että vain muutamat poly-4-vinyylipyridiinin liuottimista liuottavat myös poly-*p*-pyridiinin osoittaa, että liukoisuusparametreillä on ainoastaan marginaalinen ennustuskyky
- 30 jäykkien polymeerien, kuten konjugoitujen polymeerien, kuten polyaniliinin, liuottimien

ennustamiseksi. Tästä hyvin dokumentoidusta epäjohdonmukaisuudesta huolimatta, polyaniliinin liuottimien löytämiseksi on yritetty käyttää liukoisuusparametrejä, kuten julkaisussa US 5 278 213 on esitetty.

- 5 Jäykkien polymeerien yleisen huonon liukoisuuden vuoksi sopivien valmistusmenetelmien löytäminen pinnoitteiden, erityisesti korroosionestopinnoitteiden, valmistamiseen tulee erityisen haastavaksi, ja pinnoitteiden valmistus ja liuottimien tunnistaminen ovat läheisesti yhteydessä toisiinsa. Tunnetussa tekniikassa tiedetään hyvin, että yleisessä tapauksessa neutraalien ja interkaloitujen polymeerien liuottimet ovat erilaisia. Esillä oleva hakemus
- 10 käsittelee neutraaleja konjugoituja polymeerejä. Ei-interkaloidulle (neutraalille) polyamiinille on kokeellisesti löydetty ja esitetty lukuisia liuottimia. US 4 913 867 kuvaa *N*-metyylipyrrolidonin (NMP) neutraalin polyaniliinin liuottimena. Lähemmät tutkimukset osoittavat, että sellaiset liuokset eivät ole stabiileja geeliytymisen suhteen pitkittyneen varastoinnin aikana (K.T. Tzou ja R.V. Gregory, *Synthetic Metals* 69 (1995) 109). Myös
- 15 muista liuottimista, kuten dimetyylisulfoksidi, dimetyyliformamidi ja *NN'*-dimetyylipropyleeniurea, on raportoitu. US 5 278 213 kuvaa laajan valikoiman liuottimia, ja patenttivaatimuksissa on esitetty liuottimet, joilla on riittävän korkea polaarisuus suhteellisen dielektrisyyksivakion ollessa suurempi kuin 5, dipolimomentin ollessa suurempi kuin  $3,5 \cdot 10^{-30}$  Cm, vetysidosten nettomuodostamiskyvyn ollessa suurempi kuin noin 50, ja Hildebrandin
- 20 liukoisuusparametrin ollessa noin  $17\sqrt{MPa}$  - noin  $29\sqrt{MPa}$ . Jäykkien polymeerien liuottimien liukoisuusparametrien avulla tapahtuvassa luokittelussa ilmenevien ongelmien lisäksi mainittu patenttijulkaisu kuvaa ainoastaan sellaisten polyaniliini/liuotin-liuosten käyttöä, joissa kaikki tai osa liuottimesta poistetaan lopuksi liuoksesta kiinteiden neutraalien polyaniliinipinnoitteiden muodostamiseksi (palsta 4 rivit 21-24 ja palsta 14 rivit 16-24).
- 25 Lisäksi on syytä huomauttaa, että US 5 278 213 ei esitä tai ennakoit tapausta, jossa liuos silloitettaisiin poistamisen sijaan.
- EP-patenttijulkaisu nro 0 581 886 B1 esittää konseptin, jossa neutraali polyaniliini muodostaa nestemäisessä väliaineessa sellaisen hienojakoisen dispersion, jonka partikkelikoko on alle
- 30 100 nm ja jossa väliaine lopuksi poistetaan ja jossa esine interkaloidaan johtokyvyn vuoksi, poiketen esillä olevasta keksinnöstä, joka käsittelee konsepteja neutraaleille, ei-johtaville

esineille. EP-patenttijulkaisu nro 0 623 159 B1 liittyy maaleihin, jotka perustuvat neutraaleihin konjugoituihin polymeereihin, jotka on dispergoitu nestemäiseen väliaineeseen, mikä mahdollistaa korroosionestovaikutuksen, kun konjugoidun polymeerin määrä on 3 - 20 paino-% lopullisessa kuivuneessa maalissa, joka sisältää sideaineen. Koska konjugoitu polymeeri on maalissa vain dispergoituneena erillisinä partikkeleina ilman, että se muodostaisi jatkuvampia rakenteita (kuten patentin selitysosassa on esitetty: vrt. s. 2, rivit 20 ja 28), korroosiota estävän vaikutuksen aikaansaamiseksi vaadittava pitoisuus on suhteellisen korkea. Sen vuoksi on tarve uusille tavoille saada aikaan konjugoidun polymeerin tasaisempi jakautuminen, ei dispersioihin perustuva vaan liuoksiin perustuva.

10

US 5 441 772 kuvaa neutraalien polyaniliinien käytön sellaisten pinnoitteiden aikaansaamiseksi, jotka liuottimen poiston yhteydessä suojaavat teräksen korroosiolta. US 5 441 772 esittää, että koostumus voi sisältää muita polymeerejä, jotka ovat sekoittuvia polyaniliinin kanssa. Koska neutraali polyaniliini ei ole sekoittuva epoksihartsin, kuten polykondensoitujen bifenolidiglysydylieettereiden, kanssa (ks. esimerkki 8 alla), on ajatus erilainen kuin esillä olevassa keksinnössä. US 5 658 649 esittää menetelmän sellaisen kaksikerroksisen rakenteen aikaansaamiseksi, jossa interkaloitu, johtava polyaniliini sekoitetaan epoksihartsin kanssa ja kovetetaan. Tämän jälkeen lisätään toinen kerros eli päällyskerros, jotta saadaan aikaan parempi mekaaninen koskemattomuus. Meidän työstämme poiketen US 5 658 649 käsittelee polyaniliinin johtavaa muotoa. US 5 645 890 jälleen kuvaa ratkaisuja, joissa neutraalit ei-interkaloidut polyaniliinikalvot on valettu liuottimista, kuten *N*-metyylipyrrolidonista tai dimetyylisulfoksidista, liuottimen poiston yhteydessä. US 5 648 416 esittää laajan valikoiman maalikoostumuksia, joissa neutraali ei-interkaloitu polyaniliini on dispergoitu mainittuihin maalikoostumuksiin, jotka koostuvat yhdestä tai useammasta sideaineesta, joka on dispergoitu nestemäiseen väliaineeseen. Koska liukoisuutta ei ole käsitelty ja polyaniliini on dispergoitujen partikkelien muodossa, polyaniliinia vaadittava määrä on suhteellisen korkea, kuten siinä esitetyt esimerkit näyttävät. Sen vuoksi tarvitaan uusia vaihtoehtoja, jotta saadaan aikaan koostumuksia, joissa on pienempi määrä polyaniliinia. US 5 853 621 liittyy sellaisiin ei-johtaviin pinnoitteisiin, joissa käytetään dispergoitua polyaniliinia.

30

Yllä lyhyesti arvioitu tunnettu tekniikka kuvaa useita konsepteja saada aikaan korroosiota

estävä pinnoite, joka perustuu johtaviin polymeereihin. Neutraali ei-interkaloitu polyaniliini on toteutettavissa oleva vaihtoehto estää korroosion eteneminen lähes neutraaleissa olosuhteissa. Ottaen huomioon myös sen taloudelliset näkökohdat, tunnetussa tekniikassa on esitetty lukuisia polyaniliiniin perustuvia konsepteja, jotka perustuvat joko liuosvaluun, jossa

5 liuotin poistetaan lopuksi kokonaan tai osittain neutraalin pinnoitteen aikaansaamiseksi, tai dispersioon, jossa neutraali polyaniliini on dispergoitu lukuisiin erilaisiin maalikoostumuksiin. Ensimmäisessä tapauksessa ollaan tekemisissä suurten määrien haihtuvien, mahdollisesti haitallisten orgaanisten liuottimien haihtumisen kanssa, ja jälkimmäinen tapaus vaatii suhteellisen suuren määrän dispergoituja polyaniliinipartikkeleita korroosionestovaikutuksen

10 aikaansaamiseksi.

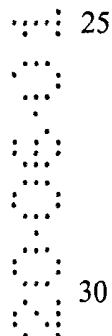
X.-H. Wang et al. esittävät julkaisussa Polyaneline as marine antifouling and corrosion-prevention agent, Synthetic Metals 102 (1999) 1377 mielenkiintoisen lähestymistavan pinnoitteiden valmistamiseksi ei-johtavasta polyaniliinista ja epoksihartsista. Wangin mukaan

15 liuotinvapaan korroosiota estävän pinnoitteen, joka perustuu epoksiin ja neutraaliin polyaniliiniin, voisi valmistaa liuottamalla emeraldiiniemästä tetraetyleenipenta-amiiniin, joka on mainittu epoksihartsin kovettajana.



Wangin ehdottamalla amiinilla tehdyt kokeet, jotka on esitetty alla yksityiskohtaisemmin, ovat

20 kuitenkin osoittaneet, että emeraldiiniemäksen liuos tetraetyleenipenta-amiinissa (TEPA) ei ole stabiili. Viikon kuluessa liuos muuttuu sameaksi, mikä on merkki saostumisesta ja erottumisesta. Tuloksena sellaisten maalikoostumusten korroosionestovaikutus, jotka sisältävät tetraetyleenipenta-amiinin ja emeraldiiniemäksen erottuneita seoksia, on huomattavasti heikompi, ks. esimerkki 12 sekä kuviot 6 ja 7.



25 Esillä olevan keksinnön tavoitteena on saada aikaan uusi kaksikomponenttinen kovettuva maalikoostumus, joka käsittää kovettuvan sideaineen ja kovetteen.

Keksinnön toisena tavoitteena on saada aikaan menetelmä kaksikomponenttisen

30 maalikoostumuksen valmistamiseksi.

Keksinnön kolmantena tavoitteena on saada aikaan menetelmä maalipinnoitteen

muodostamiseksi esineen pinnalle.

Keksinnön neljäntenä tavoitteena on saada aikaan pinnoitettuja metallialustoja, joilla on parantunut vastustuskyky korroosiota vastaan.

5

Nämä ja muut tavoitteet, sekä niiden edut tunnettuihin menetelmiin ja tuotteisiin nähden, jotka käyvät ilmi seuraavasta selityksestä, saavutetaan keksinnöllä, kuten alempana kuvataan ja patenttivaatimuksissa esitetään.

- 10 Esillä oleva keksintö perustuu siihen havaintoon, että polyaniliini voidaan liuottaa sellaiseen erityiseen ryhmään kovetteita, joka käsittää orgaanisen amiinin, jossa on primäärisiä amiiniryhmiä, stabiilin liuoksen muodostamiseksi. Esillä olevien kaltaisilla amiineilla on sen hiiliketjun kemiallisessa rakenteessa epäsäännöllisyyksiä. Nämä epäsäännöllisyydet käsittävät joko haaroja tai tyydyttymättömyyttä ketjussa, tai molempia.

15

Yllättäen, ja vastoin yllä esitetyn tunnetun tekniikan opetuksia, esillä olevan keksinnön mukaiset amiinit ovat hyvin tehokkaita liuottimia polyaniliinille vaikka ne ovat enimmäkseen vähemmän polaarisia ja niillä on melko alhainen liukoisuusparametri.



- 20 Edullisen sovellutusmuodon mukaan neutraali polyaniliini liuotetaan yhteen tai useampaan epoksihartsien emäksiseen kovetteeseen, joka muodostaa stabiileja liuoksia, jotka valinnaisesti sisältävät myös muita lisäaineita, ja seos silloitetaan sen jälkeen kiinteän pintapäällysteen muodostamiseksi.

- 25 Menetelmä maalipinnoitteen muodostamiseksi esineen pinnalle sisältää tyypillisesti vaiheet, joissa

i) liuotetaan neutraali polyaniliini epoksikovetteeseen, joka valinnaisesti sisältää myös muita lisäaineita,

ii) sekoitetaan mainittuun polyaniliini/kovete-seokseen epoksihartsi, joka valinnaisesti sisältää myös muita lisäaineita,

30

iii) lisätään valinnaisesti lisää lisäaineita,

iv) levitetään seos esineen pinnalle, ja

iii) annetaan pinnoitteen kovettua.

Täsmällisemmin esillä olevalle keksinnölle on tunnusomaista se, mitä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

5

Esillä olevan keksinnön mukaiselle menetelmälle maalikoostumusten valmistamiseksi on tunnusomaista se, mitä on esitetty patenttivaatimuksen 21 tunnusmerkkiosassa.

10 Menetelmälle maalipinnoitteen muodostamiseksi esineen pinnalle on tunnusomaista se, mitä on esitetty patenttivaatimuksen 28 tunnusmerkkiosassa, ja pinnoitetulle metallipinnalle on tunnusomaista se, mitä on esitetty patenttivaatimuksen 33 tunnusmerkkiosassa.

Huomattavia etuja saavutetaan. Niinpä esillä oleva keksintö edustaa suoraviivaista ja taloudellisesti kiinnostavaa menetelmää neutraalin ei-interkaloidun polyaniliinin liuoksiin perustuvien pinnoitteiden ja pinnoitettujen esineiden valmistamiseksi. Liuottimien poiston sijaan keksintö saa aikaan polyaniliinin silloittumisen käyttämällä polymeerisiä tai oligomeerisiä hartseja sellaisten neutraalien polyaniliinipinnoitteiden valmistamiseksi, joilla on korroosiota estävä vaikutus alhaisemmalla polyaniliinipitoisuudella kuin mitä dispersiomenetelmillä on mahdollista.

20

Keksinnön mukaisesti valmistetut liukset ovat stabiileja pidennetyillä aikaväleillä, mikä helpottaa maalikoostumusten varastointia ja kuljetusta. Maalikoostumusten korroosionestovaikutus on hyvä jopa hyvin alhaisilla polyaniliinipitoisuuksilla. Yllättäen on havaittu, että merkittävän korroosionestovaikutuksen aikaansaamiseksi tarvittava polyaniliinimäärä on alhainen, tyypillisesti noin 1 paino-%.

25

Kuvio 1. Optinen mikrokuva näytteestä, joka sisältää 0,5 paino-% polyaniliinia sekoitettuna kovettamattoman epoksihartsin kanssa, kuva näyttää, että neutraali polyaniliini ei liukene epoksihartsiin.

30

Kuvio 2. Korroosiorintaman eteneminen kahdessa epoksinpinnoitteessa, jotka sisältävät nimellisesti saman koostumuksen lopullisessa kovettuneessa pinnoitteessa. A) Polyaniliini on sekoitettu epoksin kanssa, jossa se on liukenemattomana dispersion aikaansaamiseksi, ja seos



kovetetaan seuraavaksi trimetyyliheksaanidiamiinilla (TMDA). B) Polyaniliini on sekoitettu TMDA:han, joka on liuotin neutraalille polyaniliinille, kanssa, ja seos kovetetaan seuraavaksi saattamalla se kosketuksiin epoksihartsin kanssa.

- 5 Kuvio 3. Optinen mikrokuva näytteestä, joka sisältää 0,5 paino-% neutraalia polyaniliinia, joka on sekoitettu TMDA:n kanssa, kuva näyttää, että neutraali polyaniliini liukenee yhteen yleiseen epoksihartsin emäksiseen kovetteeseen laimeissa pitoisuuksissa.

- Kuvio 4. Optinen mikrokuva näytteestä, joka sisältää 0,5 paino-% neutraalia polyaniliinia, 10 joka on sekoitettu isoforondiamiinin kanssa, kuva näyttää, että neutraali polyaniliini ei liukene yleisesti epoksihartsin emäksisiin kovettimiin laimeissa pitoisuuksissa.

- Kuvio 5. Tyypillinen esimerkki TMDA/epoksihartsipinnoitteesta teräslevyllä. Näyte on valmistettu käyttämällä menetelmää B. On tehty viilto, ja näyte on altistettu 3,5 % NaCl- 15 liuokselle 2 viikon ajan. Pinnoite on poistettu altistuksen jälkeen, jotta nähdään korroosion eteneminen viillosta.

- 20 Kuvio 6. Tyypillinen esimerkki TMDA/epoksihartsipinnoitteesta, joka sisältää 1 % neutraalia polyaniliinia, polyaniliini on ensin liuotettu TMDA:han ja sitten kovetettu käyttäen epoksihartsia. Näyte on valmistettu käyttämällä menetelmää B. On tehty viilto, ja näyte on altistettu 3,5 % NaCl-liuokselle 2 viikon ajan. Pinnoite on poistettu altistuksen jälkeen, jotta nähdään korroosion eteneminen viillosta.

- 25 Kuvio 7. Tyypillinen esimerkki TEPA/epoksihartsipinnoitteesta, joka sisältää 1 % neutraalia polyaniliinia, polyaniliini on ensin liuotettu tetraetyleenipentamiiniin (TEPA), ja sitten kovetettu käyttäen epoksihartsia. Näyte on valmistettu käyttämällä menetelmää B. On tehty viilto, ja näyte on altistettu 3,5 % NaCl-liuokselle 2 viikon ajan. Pinnoite on poistettu altistuksen jälkeen, jotta nähdään korroosion eteneminen viillosta.

- 30 Kun tässä hakemuksessa käytetään termiä "polyaniliini", sitä käytetään yleisesti sisältämään substituoidut tai substituomattomat polyaniliinit tai polyaniliinin kopolymeerit tai näiden seokset, jollei asiayhteydestä ole selvää, että tarkoitetaan erityistä substituimatonta muotoa.

Termi "neutraali" viittaa tapaukseen, jossa polyaniliinia ei ole interkaloitu elektroni- tai protonisiirrolla ja johtokyky on alhainen, vähemmän kuin noin  $10^{-6}$  S/cm.

- Polyaniliini (tai lyhennettynä PANI) on alalla hyvin tunnettu, ja sen synteesi ja sähköä johtamattomien muotojen valmistus on kuvattu erittäin yksityiskohtaisesti tunnetussa tekniikassa, jossa kuvataan myös ei-johtavan polymeerin sähköä johtavien muotojen valmistus esimerkiksi saattamalla polyaniliinit kosketuksiin proottisten happojen kanssa, jolloin tuloksena saadaan suolakomplekseja [vrt. esimerkiksi A. G. Green ja A. E. Woodhead, "Aniline-black and Allied Compounds, Part 1," J. Chem. Soc. 101 (1912) 1117; Kobayashi, et al., "Electrochemical Reactions ... of Polyaniline Film-Coated Electrodes," J. Electroanal. Chem. 177 (1984) 281; US-patenttijulkaisut nro 3 963 498, 4 025 463, 4 983 322 ja 5 232 631; J.-C. Chiang ja A. G. MacDiarmid, "Polyaniline: Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime", Synthetic Metals 13 (1986) 196; W. R. Salaneck et al., "A Two-Dimensional-Surface "State" Diagram for Polyaniline", Synthetic Metals 13 (1986) 297].
- Yllä kuvatussa tunnetussa tekniikassa esitetyistä proottisista hapoista tyypillisiä esimerkkejä ovat HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, R<sub>1</sub>-SO<sub>3</sub>H-tyyppiset sulfonihapot, jossa R<sub>1</sub> tarkoittaa hiilivetyjäännettä, fosforihapot, jne. Sellaiset hapot muodostavat polyaniliinin kanssa suolakomplekseja, joiden sähköjohtokyky voi olla  $10^{-3}$  S/cm tai enemmän. Niiden sähköisten ominaisuuksien vuoksi nämä niin kutsutut "interkaloidut" polyaniliinit (tai, kuten niitä alempana kutsutaan, polyaniliinisuolakompleksit), ja niiden sekoitukset ja kompaundit tavanomaisten eristävien bulkkipolymeerien kanssa, soveltuvat lukuisiin antistaattisiin ja suojaussovellutuksiin, joissa nykyisin käytetään metallilla tai hiilimustalla täytettyä polymeerikoostumusta.
- Kun tässä hakemuksessa käytetään termiä "sähköisesti ei-johtava polyaniliini", sitä käytetään yleisesti tarkoittamaan sähköä johtamattomia substituomattomia ja substituoituja polyaniliineja ja sähköä johtamattomia polyaniliinikopolymeerejä ja niiden seoksia. Kuten yllä on mainittu, nämä voidaan tehdä sähköjohtaviksi lisäämällä vasta-ioneina yhtä tai useampaa vahvaa proottista happoa, jonka pK<sub>a</sub>-arvo on alle 3,0.
- Esillä olevassa keksinnössä käytettävän sähköä johtamattoman polyaniliinin valmistuksessa käytettävä polyaniliini voi olla missä tahansa sen fyysisistä muodoista. Käyttökelpoisia muotoja kuvaavat ne, jotka on esitetty US-patenteissa 5 232 631 ja 4 983 322, jotka

sisällytetään tähän viitteinä. Substituomattomalle polyaniliinille käyttökelpoisia muotoja ovat leukoemeraldiini-, protoemeraldiini-, emeraldiini-, nigraniliini- ja pernigraniliinimuodot. Käyttökelpoisia polyaniliineja voidaan valmistaa millä tahansa niistä kemiallisista tai sähkökemiallisista synteessimenetelmistä, joihin on viitattu esimerkiksi yllä kuvatuissa julkaisuissa, jotka sisällytetään tähän viitteinä.

Esillä olevissa maali koostumuksissa voidaan käyttää komponenttina sähköä johtamatonta substituomatonta tai substituotua polyaniliinin suolakompleksia tai sähköä johtamattoman polyaniliinikopolymerin suolakompleksia, tai näiden seoksia, kuten US-patenttijulkaisuissa nro 5 069 820, 5 160 457 ja 5 232 631 on esitetty.

Voidaan käyttää monenlaisia sideaineita. Kun käytetään termiä "epoksihartsi", sitä käytetään tarkoittamaan molekyyliä, jotka sisältävät yhden tai useampia glysidyyli ryhmiä. Termi "kovete" käsittää minkä tahansa kemiallisen yhdisteen, joka kykenee muodostamaan silloittuneen verkkorakenteen, kun sitä sekoitetaan erityisessä massasuhteessa sideaineeseen, kuten epoksihartsiin, sopivassa kovettumislämpötilassa.

Edulliset epoksihartsit valmistetaan epikloorihydriinistä ja dihydroksi-yhdisteestä, tavallisesti bisfenolista. Polymeroinnissa tapahtuu kaksi reaktiota: kondensaatio, jossa eliminoidaan HCl ja additioreaktiot ketjussa olevien epoksirenkaiden aukaisemiseksi hydroksyyli ryhmien muodostamiseksi. Polymeerissä on kummassakin päässä epoksirengas ja ketjussa hydroksyyli ryhmiä, mikä varmistaa hyvän tarttumisen polaarisiin pintoihin, kuten metalliin. Epoksit täytyy muuntaa käyttökelpoisiksi silloitetuiksi tuotteiksi reaktiolla kovetteiden, esim. amiinien, polyamidihartsien, polysulfidihartsien, anhydriiden, metallisten hydroksidien tai Lewis-happojen, kanssa. Suurin osa näistä aineista toimitetaan kahden pakkauksen järjestelmänä, ja ne sekoitetaan juuri ennen käyttöä. Polymeerin kovettuminen tapahtuu kovetteen reagoidessa epoksirenkaiden kanssa polymeerin silloittamiseksi. Näistä polymeereistä tehdyillä maaleilla on erinomainen kemikaalien kestävyys ja kovuus, ja niitä käytetään usein korroosionestossa, huolto pinnoitteissa, erikoiskauppamaaleina ja teollisissa pinnoitteissa. Ulkoaltistuksessa tapahtuva liituuntuminen ja kahden pakkauksen järjestelmä rajoittavat epoksi-viimeistelyaineiden käyttöä. Epoksihartsin voidaan myös antaa reagoida kuivuvien öljyjen tai rasvahappojen kanssa ilmakehässä tai lämmön vaikutuksesta

kuivuvien epoksiestereiden muodostamiseksi. Epoksiestereistä tehtyjen maalien kemikaalien ja liuottimien kestävyys ei ole yhtä hyvä kuin katalysoitujen epoksien, mutta ne ovat öljyjä ja alkydejä parempia tässä suhteessa. Myös ne liituuntuvat ulkoaltistuksessa.

- 5 Muihin vaihtoehtoisiin sideaineisiin kuuluvat polyamidit, alkydit, polyuretaanit, akrylaatit, polyesterit, vinyylit, klooratut kumit ja yllä mainittujen aineiden seokset. Perinteisiin kaksikomponenttisiin maalikoostumuksiin kovettuva hartsi valitaan kuitenkin edullisesti ryhmästä, joka koostuu epoksihartseista ja amiinihartseista, ja erityisesti sideaine käsittää epoksihartsin, joka koostuu bisfenolin kondensaateista ja jossa on glysidyyli ryhmiä.

10

Esillä olevan keksinnön mukaan kovete käsittää yhdisteen, jossa on ainakin kaksi funktionaalista pääteryhmää, jotka erottaa toisistaan yhdistävä ryhmä, jota seuraavassa kutsutaan “yhdistäväksi hiilivetyketjuksi”. Kovetteen funktionaaliset ryhmät kykenevät reagoimaan sideaineen funktionaalisten ryhmien kanssa, ja siksi kovetemolekyylit pystyy

15 sitomaan yhteen ainakin kaksi sideainemolekyylit, jolloin saavutetaan sideaineen silloittuminen. Edullisesti kovete on emäksinen amiini, joka käsittää primäärisiä amiiniryhmiä, jotka kykenevät reagoimaan sideaineen funktionaalisten ryhmien kanssa. Erityisesti esillä oleva kovete kykenee reagoimaan epoksihartsin glysidyyli ryhmiä kanssa.



- 20 Primääriset amiini-funktionaalisuudet ovat yhdistettyinä toisiinsa hiilivetyketjulla (tai yleisesti “runko” tai “ketju”), joka valinnaisesti on keskeytynyt ainakin yhdellä heteroatomilla. Sen hiilivetyketjussa on “epäsäännöllisyyksiä”, mikä tarkoittaa, että yhdistävä ketju on erilainen kuin lineaarinen hiilivetyketju. Erityisesti hiilivetyketju voi käsittää tyydyttymättömyyttä tai haaroittuneisuutta (haaraketjuja). Hiilivetyketju on edullisesti keskeytetty ainakin yhdellä
- 25 heteroatomilla, joka valitaan ryhmästä, joka koostuu rikistä, piistä, tpeestä ja hapesta. Epäsäännöllisyydet amiinin hiilivetyrungossa voivat käsittää haaroittuneisuutta, esim. hiilivetyketjuja, jotka valinnaisesti ovat keskeytyneet heteroatomeilla ja jotka ovat sitoutuneina ainakin yhteen hiiliatomiin tai heteroatomiin amiini-funktionaalisuudet yhdistävässä hiilivetyketjussa. Haaraketjut voivat olla substituoituja tai substituioimattomia.
- 30 Edullisesti haaraketjujen substituentit käsittävät funktionaaliset ryhmät, jotka kykenevät reagoimaan hartsin kanssa.



Hiilivetyketjun epäsäännöllisyydet voivat myös käsittää kaksoissidokset kahden hiiliatomin välillä tai heteroatomin ja viereisen hiiliatomin välillä.

Edullisesti kovete käsittää haaroittuneen alifaattisen amiiniyhdisteen, jossa on ainakin kaksi primääristä amiiniryhmää ja jonka liukoisuusparametri polyaniliinille on ainakin  $17 \text{ MPa}^{1/2}$  ja joka kykenee liuottamaan ainakin 0,5 paino-% neutraalia polyaniliinia siten, että optisessa mikroskopiassa ei oleellisesti ole partikkeleita. On myös havaittu, että haaroittunut amiini voi olla dendriittistä muotoa, sisältäen erittäin haaroittuneen ytimen ja lukuisia primäärisiä amiiniryhmiä pinnalla ja jonka liukoisuusparametri on ainakin  $17 \text{ MPa}^{1/2}$  ja joka kykenee liuottamaan ainakin 0,5 paino-% neutraalia polyaniliinia siten, että optisessa mikroskopiassa ei oleellisesti ole partikkeleita. Vaihteohtoisesti amiini voi olla tyydyttymätön alifaattinen amiiniyhdiste, jossa on ainakin kaksi primääristä amiiniryhmää ja jonka liukoisuusparametri polyaniliinille on ainakin  $17 \text{ MPa}^{1/2}$  ja joka kykenee liuottamaan ainakin 0,5 paino-% neutraalia polyaniliinia siten, että optisessa mikroskopiassa ei oleellisesti ole partikkeleita.

15

Tyypillisesti amiiniyhdisteellä on kaava

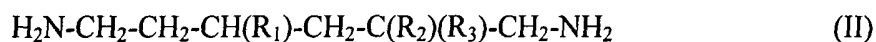


20

jossa A on haaroittunut alkyleeniketju, jossa on 3 – 10 hiiliatomia tai suoraketjuinen tai haaroittunut alkenyleeniketju, jossa on 2 – 10 hiiliatomia, joka kykenee liuottamaan ainakin 0,5 paino-% neutraalia polyaniliinia siten, että optisessa mikroskopiassa ei oleellisesti ole partikkeleita.

25

Erityisesti amiiniyhdisteellä on kaava



30

jossa  $R_1$ ,  $R_2$  ja  $R_3$  tarkoittavat itsenäisesti  $C_{1-6}$ -alkyyliryhmää.

Edullinen kovete on trimetyyliheksaanidiamiini (TMDA).

Vaihtoehtoisesti, kuten yllä on mainittu, haaroittunut yhdiste voi olla dendriittistä muotoa. Dendrimeerit tunnetaan myös "tähti"-polymeereinä. Termi "amiinidendrimeerit" tarkoittaa hyperhaaroittuneita molekyyliä, joilla on amiinipääteryhmät. Erityisinä esimerkkeinä voidaan mainita seuraavat: polyamidoamiinit ja polyalkaani-imiinit kuten polyetylenei-imiini ja polypropyleeni-imiini.

5

Dendrimeerit valmistetaan parvina, joita kutsutaan sukupolviksi, ja niillä on erityiset molekyyllipainot. Amiinipääteryhmien määrä amiinidendrimeereissä vaihtelee sukupolven mukaan. Sukupolvelle 1 määrä on neljä ja sukupolvelle 2 määrä on 8.

10

Dendrimeerejä valmistaa esim. DSM Alankomaissa, ja niitä on kaupallisesti saatavilla Aldrichista.

15

Edullisia amiinidendrimeerejä ovat ne, jotka ovat sukupolvea 0 – 5, alhaisemman hinnan ja valmistuksen helppouden vuoksi. Edullisimmin käytetään amiini-päätteisiä dendrimeerejä, jotka ovat sukupolvea 0 – 2. Erityisinä esimerkkeinä voidaan mainita N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropyyli)-1,4-butaanidiamiini ja 4,17-bis(3-aminopropyyli)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropyyli)amino]propyyli]-4,8,13,17-tetra-atsoli.

25

Esillä olevan keksinnön yhteydessä olemme havainneet, että esillä olevien amiiniyhdisteiden liuotuskykyä voidaan käyttää myös muihin tarkoituksiin. Itse asiassa odotamme, että kaavan 1 ja kaavan 2 mukaiset haaroittuneet amiiniyhdisteet ja dendrimeerit kykenevät liuottamaan mitä tahansa polymeerejä, joilla on jäykkä tai puolijäykkä runko. Esimerkkejä tällaisista polymeereistä ovat polyaniliinin lisäksi muut johtavat polymeerit, jotka käsittävät konjugoituneen polymeeriketjun, esim. substituomaton ja substituoitu polypyrroli, pyrolysoitu polyakryylinitriili ja substituoidut polytiofeenit, kuten polyetylenidioksitiofeeni. Lisäksi konseptin liuottaa haaroittuneisiin amiineihin odotetaan soveltuvan muille jäykille tai puolijäykille polymeereille, jotka käsittävät esimerkiksi polypyridiinit, polypyridiinivinyleenit, sekä täysin aromaattisille tai puoliaromaattisille nestekidepolymeereille, kuten polyesterit, polyesterimidit, polyesteriuretaanit, polyamidit, polybentsatsolit ja polybentstioatsolit.

30

Haaroittuneeseen amiiniliuottimeen liuenneiden polymeerien pitoisuus voi vaihdella laajasti, ja se on tyypillisesti noin 0,01 – 10 paino-%. Liuottamalla funktionaaliset jäykät tai

puolijäykät polymeerit haaroittuneisiin amiiniyhdisteisiin ennen kovettamista tulee mahdolliseksi vähentää sitä funktionaalisen polymeerin määrää lopullisessa silloittuneessa koostumuksessa, joka tarvitaan haluttujen mekaanisten ominaisuuksien ja sähkönjohtavuuden sekä optisten ominaisuuksien saavuttamiseksi, verrattuna menetelmään, jossa funktionaalinen polymeeri on ainoastaan dispergoitujen partikkelien muodossa silloittuneessa tuotteessa. Sovellutuksia voidaan löytää pintapäälystysten alueella, ja sellaisten ekstrudoitujen ja muovattujen esineiden alueella, joilla on räätälöidyt ja funktionaaliset ominaisuudet.

Kovettava komponentti käsittää 0,01 – 10 %, edullisesti 5 – 10 %, laskettuna kovetteen painosta, ei-johtavaa polyaniliinia liuenneena nestemäiseen tai sulassa tilassa olevaan kovetteeseen. Ei-johtava polyaniliini käsittää ei-interkaloidun polyaniliinin, jonka johtokyky on alle  $10^{-6}$  S/cm, edullisesti alle  $10^{-8}$  S/cm.

Esillä oleva kovete on tyypillisesti nestemäinen kovete, joka kykenee kovettamaan kovettuvan hartsikomponentin ja liuottamaan ei-johtavan polyaniliinin. Kovete voi kuitenkin joissain sovellutuksissa, kuten pulverimaaleissa, olla kykenevä kovettamaan hartsin sulassa tilassa.

Minkä tahansa kovetteen kyky liuottaa ei-johtava polyaniliini (tai jokin yllä mainituista jäykistä tai puolijäykistä polymeereistä) arvioidaan käyttämällä optista mikroskopiaa. Siksi polyaniliini/kovete-näytteen, jossa ei näy lainkaan tai jossa näkyy vain pienen pieniä määriä liukenemattomia partikkeleita, katsotaan käsittävän kovetteeseen liunneen polyaniliinin. Alla olevat esimerkit valaisevat tätä piirrettä yksityiskohtaisemmin liitteenä oleviin mikrokuviin viitaten.

Sellaisenaan olevan polymeerin lisäksi ei-johtava polyaniliini voi käsittää polyaniliinikompleksin. Kovete sisältää, liunneen neutraalin polyaniliinin lisäksi, myös hieman dispergoitunutta plastisoitunutta neutraalia polyaniliinia.

Ei-johtavan polyaniliinin korroosionestoaktiivisuuden parantamiseksi maalikoostumukseen voidaan lisätä alkuainemetalli tai metallisuola liuottamalla dispersio kovetteeseen. Alkuainemetalli sellaisessa metallilla muunnetussa koostumuksessa valitaan edullisesti ryhmästä, joka koostuu sinkistä, mangaanista, raudasta, kuparista, nikkelistä, titaanista,

kromista ja vanadiinista. Metallisuola valitaan ryhmästä, joka koostuu sinkkihalogenideista, sinkkikromaateista, sinkkifosfaateista ja litiumhalogenideista. Myös korroosionestokyvyn ja tartunnan edistämiseksi ennakoidaan, että kinoniryhmien voidaan antaa reagoida kovetteen amiinien kanssa, kuten tunnetussa tekniikassa hyvin tiedetään, kinonidiamiinipolymeerien saamiseksi.

- 5
- Nestemäinen kovete on oleellisesti vapaa dispergoituneesta polyaniliinista, kun tutkittiin käyttäen optista mikroskopiaa.
- 10 Edullisen sovellutusmuodon mukaan keksinnön mukainen menetelmä käsittää pohjimmiltaan vaiheet, joissa
- järjestetään hartsikomponentti, joka sisältää sideaineen,
  - järjestetään kovettava komponentti, joka sisältää nestemäisen tai sulassa tilassa olevan silloittajan sideaineelle, joka silloittaja käsittää emäksisen orgaanisen amiinin, jonka
- 15 hiilivetyketjun kemiallisessa rakenteessa on epäsäännöllisyyksiä, ja
- liuotetaan 0,01 - 10 % ei-johtavaa polyaniliinia tai muuta konjugoitunutta polymeeriä nestemäiseen silloittajaan, mainitun ei-johtavan polyaniliinin määrän ollessa laskettu silloittajan painosta.



- 20 Sideaine järjestetään ensimmäiseen säiliöön valinnaisesti yhdessä sinänsä tunnettujen liuottimien ja lisäaineiden kanssa, ja silloittaja, joka sisältää liuenteen ei-johtavan polyaniliinin, valinnaisesti yhdessä sinänsä tunnettujen liuottimien ja lisäaineiden kanssa, järjestetään toiseen säiliöön.

- 25 Menetelmä maalipinnoitteen muodostamiseksi esineen pinnalle käsittää vaiheet, joissa järjestetään sellainen hartsikomponentti (jota seuraavassa kutsutaan myös peruskomponentiksi), joka sisältää ainakin yhden kovettuvan hartsin,
- järjestetään peruskomponentin kovettava komponentti, joka sisältää nestemäisen tai sulassa tilassa olevan kovetteen, joka kykenee kovettamaan peruskomponentin,
- 30 – sekoitetaan peruskomponentti kovettavan komponentin kanssa kovettuvan seoksen aikaansaamiseksi,



- levitetään kovettuvaa seosta esineen pinnalle, ja
- annetaan seoksen kovettua pinnoitteen muodostamiseksi pinnalle.

Keksinnön mukaan kovettava komponentti käsittää yllä kuvatun kaltaisen orgaanisen amiinin.

- 5 Kovettavan komponentin kovetteeseen on liuotettu, ennen kuin se on sekoitettu hartsikomponentin kanssa, ei-johtavaa polyaniliinipolymeeriä määrä, joka on riittävä saamaan aikaan esineen pinnalle sellaisen kovettuneen pinnoitteen, joka sisältää korkeintaan 2 % polyaniliinia tai muuta konjugoitunutta polymeeriä.
- 10 Maalipinnoite muodostetaan pinnalle, joka on altis korroosiolle, jos se altistetaan syövyttävälle olosuhteille. Pinta käsittää metallipinnan. Pinnoite voidaan interkaloida jälkeensä.

Esillä olevan keksinnön kokonaiskoostumukset voivat vaihdella laajalti. Edullisena valinnaisena koostumuksena tämän keksinnön maali käsittää väriaineen tai pigmentin. Koska

15 polymeerit, joiden runko on konjugoitunut, ovat useimmiten värillisiä, ne voivat saada aikaan väritoiminnon. Toisissa tapauksissa lisäpigmenttejä tai -väriaineita voidaan tarvita. Sellaiset aineet ovat alalla hyvin tunnettuja, eikä niitä kuvata yksityiskohtaisemmin. Käyttökelpoisia pigmenttejä kuvaavat metallioksidit, kuten titaanioksidi, sinkkioksidi, lyijyoksidi ja vastaavat, ja sulfidit, kuten sinkkisulfidi, kadmiumsulfidi ja vastaavat.

20

Pigmentin, sideaineen ja nesteen, joka voi olla liuotin tai vesi, lisäksi maali voi myös sisältää monia valinnaisia lisäaineita, kuten vaahdonestoaineita, täyteaineita, paksunnosaineita, tasoitusaineita, kuivausaineita, katalyytteja, säilöntäaineita, kostutusaineita, sulunparantajia kuten savi ja kiille, pinta-aktiivisia aineita, viskositeetin muuntajia ja pehmittimiä maalin

25 lukuisten ominaisuuksien parantamiseksi. Nämä valinnaiset lisäaineet ovat alalla hyvin tunnettuja, eikä niitä kuvata tässä yksityiskohtaisesti. Pigmenttien, sideaineen ja lisäaineiden valinta riippuu tietysti tehtävän maalin halutuista ominaisuuksista.

30

Edullisen sovellusmuodon mukaan neutraali polyaniliini liuotetaan trimetyyliheksaanidiamiiniin (TMDA), joka tunnetussa tekniikassa tiedetään epoksi-

sideaineen kovetteeksi. Tämä johtaa sellaiseen liuokseen, jossa olennaisesti ei ole partikkeleita

optisen mikroskopian perusteella. Sellainen liuos silloitetaan tämän jälkeen lisäämällä epoksihartsi, jotta saadaan metallipintojen syvänsininen pinnoite. Sellaisissa koostumuksissa odotetaan olevan lisäksi lisääaineita, kuten väripigmenttejä, lisähartseja tai kovetteita, sekä lisäksi muita korroosionestopigmenttejä, missä tapauksessa odotetaan synergistisiä

5 vaikutuksia. On myös odotettavissa, ettei konsepti ole rajoittunut neutraaliin polyaniliiniin tai amiinilla kovettuviin epoksihartseihin, vaan muita johtavia polymeerejä voidaan myös ensin liuottaa kertamuovien kovetteisiin, minkä jälkeen lisätään polymeerinen hartsifaasi ja kovetetaan. Se, että sekoitusjärjestys on merkityksellinen keksintö, osoitetaan jäljempänä

10 esimerkeissä, joissa se kuvataan yksityiskohtaisesti, jotta näytetään, että jos nimellisesti sama loppukoostumus valmistetaan sekoittamalla polyaniliini ensin epoksihartsin kanssa, kuten tunnetussa tekniikassa on esitetty liukenemattoman dispersion aikaansaamiseksi, ja sen jälkeen se kovetetaan lisäämällä kovete, saadaan aikaan dispergoitu morfologia, jolla on huomattavasti huonommat korroosionesto-ominaisuudet.

15 Esillä olevan keksinnön mukaisia maaleja voidaan käyttää samoihin tarkoituksiin kuin perinteisiä maaleja, esim. pintamaaleina, pohjamaaleina kuten täytemaaleina ja hiontalakkoina, pintamaalin tartuntaa pintaan parantavina pohjamaaleina ja huokoslakkoina, joita perinteisesti on käytetty estämään aineiden vaeltamista maalattavalta pinnalta pintamaaliin.

20

Esillä oleva keksintö saa aikaan menetelmän metallien korroosion vähentämiseksi (hidastamiseksi). Menetelmän mukaan metallille järjestetään suojaava pinnoite, joka käsittää esillä olevat maalit. Metallia voi olla rauta tai rautaa sisältävä metalliseos, kuten teräs ja terässeokset, tai se voi käsittää muun metallin.

25

Metallin pinta esikäsitellään ensin ennen maalikoostumuksen levittämistä sille.

Esikäsitelyvaihe käsittää tyypillisesti lian, pölyn ja rasvan poistamisen pesemällä.

Tarvittaessa pinta voidaan myös altistaa hankaavalle aineelle, kuten hiekalle tai pienille teräspalloille kaapimalla, hiekkapuhaltamalla, hiomalla tai kaapimalla, jotta poistetaan hapettuneen metallin pintakerros.

30

Maali voidaan levittää pinnoitteen muodostamiseksi käyttämällä sinänsä tunnettuja

menetelmiä. Niinpä maalikoostumukset voidaan levittää erityisesti ruiskuttamalla käyttäen ilma- tai ilmatonta ruiskutuslaitetta. Lukuiset muut teollisuudessa käytettävät menetelmät, sisältäen höyryruiskutuksen, kaston, ja sähkökemiallisen saostuspinnoituksen ovat mahdollisia. Levittäminen on lisäksi mahdollista pulverimaalauksella. Tietenkin voidaan  
5 käyttää myös perinteisiä levitysmenetelmiä, kuten siveltimiä ja teloja.

Kaksikomponenttinen ruiskutuslaitteisto koostuu kahdesta materiaalinjasta, jotka johtavat sumuttimeen siten, että ne kaksi materiaalia, esim. hartsikomponentti ja kovettava komponentti, voidaan sekoittaa sumuttimessa juuri ennen levitystä.

10

Seuraavat yleiset menetelmät ja erityiset esimerkit esitetään vain valaisemaan keksintöä, eikä niitä pidä tulkita sen rajoituksiksi.

#### Menetelmä A: Polyaniliinin polymerointi

15

Polyaniliini (PANI) valmistettiin menetelmällä, jonka kuvaavat Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger ja P. Smith, Polymer 30 (1989) 2305: Liuos, jossa oli 40 ml:a juuri tislattua aniliinia (Aldrich), 50 ml:a 35 % HCl:a (Fisher) ja 400 ml:a tislattua vettä valmistettiin 1 litran Erlenmeyer-pullossa. Pullo asetettiin jäädyttävään hauteeseen, jota pidettiin 0 °C:ssa.



20

Polymerointiin vaikutettiin lisäämällä hapetinliuosta, joka koostui 46 g:sta  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ :a (Aldrich) ja 100 ml:sta tislattua vettä. Kun kaikki hapetin oli lisätty (2 tunnin jakson aikana), pullo suljettiin, ja jätettiin sekoittumaan vielä 3 tunnin ajaksi. Saostunut polymeerijauhe otettiin talteen, suodatettiin ja pestiin tislattulla vedellä kunnes pesuveden pH oli 6 – 7. Tämän jälkeen polymeeriä pestiin metanolilla, kunnes neste oli kirkasta, ja sitten etyylietterillä

25

jäännösveden ja metanolin poistamiseksi. Lopulta polymeeriä kuivattiin alipaineuunissa huoneenlämmössä 48 tunnin ajan. Molekyylipaino oli  $M_n=25\ 000$  g/mol.

#### Menetelmä B: Korroosiorintaman etenemisen mittaaminen

30

Pinnoite, joka käsitti hartsin (hartsit), kovetteen (kovetteet) ja muut lisäaineet (pinnoitteen laadulle ja tyyppille soveltuen), sekä valinnaiset konjugoituneet polymeerit, kuten polyaniliinin, levitettiin teräskoelevylle, jonka pinta oli erityisesti puhdistettu (Q-Panel Lab Products, Inc.)

käyttämällä applikaattoria, joka antaa tasaisen kerroksen, jonka paksuus on 200 µm. Pinnoite kovetettiin valmistajan suosittelemassa lämpötilassa, kuten 24 h 60 °C:ssa epoksinnoituksen tapauksessa. Pinnoitettuun levyyn tehtiin viilto, jonka leveys oli 1,0 mm ja joka ulottui teräspintaan saakka. Viillon muoto ja dimensiot kuvattiin käyttäen digitaalikameraa (Kodak DC260), ja ne tallennettiin tietokoneen muistiin. 35 g NaCl:a (Aldrich) liuotettiin 1 litraan tislattua vettä. Pinnoitettu teräslevy, jossa oli viilto, upotettiin NaCl:n 3,5 paino-% vesiliuokseen. Määrätyn ajan kuluttua levy otettiin liuoksesta tarkkaa tutkimista varten. Tutkittiin tartunta, ja sen jälkeen päällyste poistettiin varovasti jättäen viilto, joka sisälsi myös edenneen korroosiorintaman, koskemattomaksi. Syöpyneen viillon muoto ja dimensiot kuvattiin jälleen digitaalikameraa käyttäen. Vertaamalla digitaalisesti kohta kohdalta syöpynttä viiltoa alkuperäiseen viiltoon ja ottamalla keskiarvo viillon koko pituudelta, saatiin arvio korroosion edistymisestä millimetreinä mainittuna upotusaikana. Koe toistettiin erilaisilla polyaniliinipitoisuuksilla pinnoitteessa, erilaisilla näytteenvalmistusmenetelmillä ja erilaisilla upotusajoilla.

15

#### Esimerkki 1 (keksinnön ulkopuolella)

9,95 g:a N-metyylipyrrolidonia kaadetaan Erlenmeyer-pulloon, ja lisättiin 0,05 g:a neutraalia polyaniliinia, joka on valmistettu kuten menetelmässä A. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 7 päivän ajan käyttäen magneettisekoitinta. Optinen mikroskopia näyttää tasaisesti sinisen seoksen, ilman partikkeleita, jotka näkisi optisessa mikroskopiassa, mikä viittaa liukenemiseen.

#### Esimerkki 2 (keksinnön ulkopuolella)

Esimerkin 1 neutraalia PANI/*N*-metyylipyrrolidoni-liuosta levitettiin puhdistetulle teräslevylle (Q-Panel Lab Products, Inc.). NMP-liuottimen annetaan haihtua ja muodostuu kiinteä pinnoite teräslevylle.

Johtopäätöksenä neutraali polyaniliini liukenee *N*-metyylipyrrolidoniin. Tämä havainto on yhdenmukainen tunnetun tekniikan julkaisujen EP 0 581 886 B1 ja US 5 289 213, jotka esittävät lisää liuottimia ja menetelmiä pinnoitteiden aikaansaamiseksi haihduttamalla liuotin.



epoksihartsia, jolloin saatiin 0,5 paino-% polyaniliinia lopullisessa kovettuneessa pinnoitteessa (TMDA 0,346 g). Optisessa mikroskopiassa nähdään oleellisesti liukenemattomia dispergoituneita polyaniliinipartikkeleita kovettuneessa pinnoitteessa.

##### 5 Vertailuesimerkki 5 (Keksinnön ulkopuolella)

Esimerkki 3 toistettiin ilman polyaniliinia, jotta saadaan vertailunäyte. Neutraaliin polyaniliiniin, dispergoituna ensin epoksihartsiin ja kovettuna sen jälkeen TMDA:ta käyttäen (esimerkit 3, 4 ja 5), perustuvia korroosiota estäviä ominaisuuksia tutkittiin käyttäen

10 menetelmää B, ja yhteenveto on esitetty taulukossa 1 ja kuviossa 2a.

TAULUKKO 1

Upotusaika (päiviä) NaCl:n vesiliuoksessa (3,5 paino-%)	Korroosion keskimääräinen eteneminen (mm) 0 paino-% PANI:a	Korroosion keskimääräinen eteneminen (mm) 0,5 paino-% PANI:a	Korroosion keskimääräinen eteneminen (mm) 1,0 paino-% PANI:a
0	0	0	0
7	0,16	0,16	0,12
17	1,08	0,95	1,03

15 Voidaan päätellä, että kun polyaniliini on ensin dispergoitu epoksihartsiin, johon se ei liukene, ja silloitettu sen jälkeen, alhainen polyaniliinipitoisuus, kuten 1 paino-%, ei ole riittävä saamaan aikaan olennaista korroosionestovaikutusta. Esimerkki 3 toistettiin tekemällä näyte, joka sisälsi 6,7 paino-% polyaniliinia lopullisessa koostumuksessa. Se vähensi etenemisen noin puoleen verrattuna tapaukseen ilman polyaniliinia.

20

Johtopäätöksenä, menetelmä, joka käsittää neutraalia polyaniliinia dispergoituna epoksihartsiin (johon se ei liukene) ennen silloittamista, saa aikaan korroosionestovaikutuksen teräkseen, mutta se saavutetaan ainoastaan korkeilla polyaniliinipitoisuuksilla. Tämä varmistaa tunnetun tekniikan EP 623 159 B1 tulokset, korroosionestovaikutukset on esitetty  
25 dispergoituneen polyaniliinin korkeilla massaosuuksilla 2-20 % käyttäen monia erilaisia pinnoitteita. Siksi onkin selvästi tarve tavalle saada aikaan korroosionestovaikutus alhaisemmalla polyaniliinipitoisuudella.

Esimerkki 6

0,05 g:a neutraalia polyaniliinia sekoitettiin 9,95 g:an trimetyyliheksaanidiamiinia (TMDA)  
 5 magneettisekoitinta käyttäen Erlenmeyer-pullossa huoneenlämmössä. Yhden päivän  
 sekoituksen jälkeen liukenematonta polyaniliinia oli selvästi optisessa mikroskopiassa. Kun  
 sekoitusta kuitenkin jatkettiin viikon ajan, seos tuli homogeenisesti siniseksi. Optinen  
 mikroskopia ei paljastanut juuri lainkaan liukenemattomia partikkeleita, kuten kuvio 3 esittää.  
 Voidaan päätellä, että polyaniliini liukenee alhaisissa pitoisuuksissa, kuten 0,5 paino-%,  
 10 epoksihartsin emäksiseen kovetteeseen, eli TMDA:han.

Esimerkki 7

Esimerkki 6 toistettiin käyttäen korkeampaa pitoisuutta: 0,50 g:a EB:tä sekoitettiin 8,61 g:n  
 15 TMDA:ta kanssa 1 viikon ajan. Seos oli syvänsininen. Optinen mikroskopia kuitenkin näyttää  
 jonkin verran epähomogeenisuutta. Voidaan päätellä, että neutraali polyaniliini liukenee  
 osittain TMDA:han korkeassa pitoisuudessa, kuten 5,8 paino-%, ja syvänsiniset partikkelit  
 ovat plastisoitunutta neutraalia polyaniliinia.


 20 Esimerkki 8 (keksinnön ulkopuolella)

Esimerkki 7 toistettiin käyttäen epoksihartsia: 0,50 g:a neutraalia polyaniliinia sekoitettiin  
 8,61 g:n epoksihartsia kanssa yhden viikon ajan. Optinen mikroskopia näyttää oleellisesti  
 värittömiä polyaniliinipartikkeleita dispergoituneena epoksihartsissa, mikä on merkki  
 25 oleellisesta liukenemattomuudesta.

Esimerkki 9

0,364 g:a esimerkin 7 syvänsinistä seosta sekoitettiin 1,636 g:an epoksihartsia ja kovetettiin  
 30 menetelmän B mukaisesti, jolloin saatiin 1,0 paino-% polyaniliinia lopulliseen kovettuneeseen  
 pinnoitteeseen. Syvänsininen kiinteä pinnoite levitettiin teräskoelevylle. Korroosiorintaman  
 etenemistä tutkittiin käyttämällä menetelmää B.

Vertailuesimerkki 10

5 Esimerkki 9 toistettiin erilaisilla määrillä neutraalia polyaniliinia, joka liuotettiin TMDA:han ja kovetettiin sen jälkeen käyttäen epoksihartsia. Saatiin aikaan teräkselle syvänsinisiä pinnoitteita, jotka esittivät korroosiota estäviä ominaisuuksia, jotka on esitetty taulukossa 2 ja kuviossa 2b.

TAULUKKO 2

Upotusaika (päiviä) NaCl:n vesiliuoksessa (3,5 paino-%)	Korroosion keskimääräinen eteneminen (mm) 0 paino-% PANI:a	Korroosion keskimääräinen eteneminen (mm) 0,5 paino-% PANI:a	Korroosion keskimääräinen eteneminen (mm) 1,0 paino-% PANI:a
0	0	0	0
7	0,16	0,11	0,11
17	1,08	0,78	0,23

10

Merkittävää korroosion estymistä havaittiin pitoisuudessa 1 paino-% neutraalia polyaniliinia, mikäli viimeksi mainittu oli ensin liuotettu TMDA-kovetteeseen ennen silloittamista. Huomaa, että kuvio 2a näytti, yhtä pitävästi tunnetun tekniikan EP 623 159 B1 kanssa, että kun käytetään dispersioita, pienet määrät eivät riitä saamaan aikaan korroosionestovaikutusta.

15

Seuraava esimerkki osoittaa, ettei ole suoraviivaista saada aikaan liuoksia epoksien emäksisissä kovetteissa.

20 Vertailuesimerkki 11 (keksinnön ulkopuolella)

Esimerkki 6 toistettiin käyttämällä muita epoksin emäksisiä kovetteita. Katso taulukko 3.



TAULUKKO 3

Nimi		$\delta \sqrt{MPa}$	Liukoisuus
Etyleenidiamiini	$H_2N-C_2H_4-NH_2$	23,7	Partikkeleita
Dietyleenitriamiini	$H_2N-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$	22,4	Pieniä partikkeleita
Trietyleenitetramiini (monohydraatti)	$H_2N-(C_2H_4-NH)_2-C_2H_4-NH_2$	21,8	Partikkeleita
Tetraetyleenipentamiini	$H_2N-(C_2H_4-NH)_3-C_2H_4-NH_2$	21,4	Kirkas 3 päivän jälkeen, mutta muuttuu sameaksi 1 viikossa
Pentaetyleeniheksamiini	$H_2N-(C_2H_4-NH)_4-C_2H_4-NH_2$	21,1	Pieniä partikkeleita
Trimetyyliheksaani- diamiini	$H_2N-C_2H_4-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-NH_2$	18,3	Kirkas, kuv. 3
Isoforonidiamiini		22,2	Partikkeleita, kuv. 4

Voidaan tehdä useita johtopäätöksiä: ensinnäkin, ei ole yleinen ominaisuus, että epoksihartsin emäksinen kovete on samalla polyaniliinin liuotin. Toiseksi, polyaniliinin liukoisuusparametri on  $\delta = 22\sqrt{MPa}$  (L.W. Schacklette, Synthetic Metals 65 (1994) 123). Sen vuoksi, liukoisuusparametreihin perustuen, on hämmästyttävää havaita, että trimetyyliheksaanidiamiini on parempi liuotin kuin esim. trietyleenitetramiini monohydraatti.

10 Trimetyyliheksaanidiamiini on haaroittunut molekyyli, jossa sisäinen yhdistyminen on steerisesti estynyt.

#### Vertailuesimerkki 12

15 Toistettiin esimerkki 10 käyttäen 2 viikon upotusaikaa. Näytteet valmistettiin ja tutkittiin käyttäen menetelmää B (katso taulukko 4).

TAULUKKO 4.

Kovete	Neutraalin polyaniliinin määrä lopullisessa kovettuneessa pinnoitteessa massana.	Katso kuv.	Korroosion eteneminen verrattuna vertailunäytteeseen
Trimetyyliheksaanidiamiini	0 %	Kuv. 5.	(Referenssi)
Trimetyyliheksaanidiamiini	1,0 %	Kuv. 6.	Pienempi eteneminen
Tetraetyleenipentamiini	1,0 %	Kuv. 7.	Leveämpi eteneminen

Niinpä voidaan päätellä, että pinnoitteet, jotka on valmistettu käyttäen tetraetyleenipentamiinia saavat aikaan paljon huonommat korroosionesto-ominaisuudet kuin esillä oleva keksintö.

### Vertailuesimerkki 13

5

Esimerkki 11 toistettiin dietyleenitriamiinilla, joka sisälsi lisäksi 0,5 paino-% LiCl:a.

Liukoisuuden havaittiin parantuvan, siten että 0,5 paino-% neutraalia polyaniliinia liukenee melkein kokonaan dietyleenitriamiiniin, kun käytetään 0,5 paino-% LiCl:a. Tällaiset seokset voidaan silloittaa lisäämällä epoksihartsia ja kovettamalla kuten menetelmässä B.

10

Esimerkit näyttivät, että korroosionesto-ominaisuuksissa saavutetaan merkittävä parannus, kun tunnustetaan epoksihartsin emäksinen kovete, joka samanaikaisesti toimii liuottimena neutraalille polyaniliinille, minkä jälkeen lisätään epoksihartsia. Tämän työn keskeinen keksintö on, että tietyillä aineilla voi hämmästyttävästi olla tämä toiminto. Kun tämä on

15

ymmärretty, tulee luonnolliseksi odottaa, että samanlainen käytös voi olla yleisempää laatua, joskin se riippuu paljon aineesta. Voidaan esimerkiksi odottaa, että valikoidut muut substituoidut tai substituomattomat konjugoidut polymeerit voivat olla liukoisia

epoksihartsien kovetteisiin, kuten polypyrroli, pyridiiniä sisältävät polymeerit, polytiofeenit ja pyrolysoidut polyakryliiniitit. Kun periaate on ymmärretty, on odotettavissa, että on myös

20

muuta maali- ja pinnoitekoostumuksia, joissa sen sijaan, että pelkästään dispergoidaan konjugoitu polymeeri polymeeriseen sideaineeseen (kuten tunnetussa tekniikassa on tehty),

voitaisiin ensin tunnistaa sen kovetteet, jotka liuottavat myös mainitun konjugoidun

polymeerin. Esimerkkeihin kuuluvat erityisesti kertamuovit ja pinnoitteet, joissa käytetään

emäksisiä amiinikovetteita, erityisemmin amiinilla kovettavat fenolihartsit, polyuretaanit,

25

syanaatti-kertamuovit. On myös odotettavissa, että esillä olevan keksinnön ja perinteisten

korroosionestolisäaineiden, kuten sinkkikromaatin, yhdistelmällä voisi olla synergistisiä

korroosionesto-ominaisuuksia.

### Esimerkki 14

30

2,27 g:n ZnO:a annettiin reagoida 18,23 g:n dodekyylibentseenisulfonihappoa (DBSA)

(Tokyo Kasei) kanssa vedettömässä etanolissa sinkkidodekyylibentseenisulfonaatin  $Zn(DBS)_2$

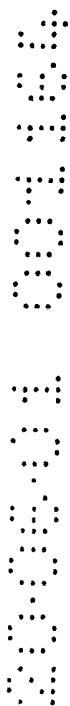
valmistamiseksi (katso Ruokolainen et al. *Macromolecules* 29 (1995) 7779). 0,795 g:a Zn(DBS)<sub>2</sub>:ta ja 0,205 g:a neutraalia polyaniliinia liuotettiin noin 100 g:an *N*-metyylipyrrolidonia ja sekoitettiin magneettisesti 2 päivän ajan. *N*-metyylipyrrolidoni poistettiin sen jälkeen tislamalla alipaineessa, ja aine kuivattiin. FTIR osoitti, että muodostuu

5 lähes soikiometrinen koostumus PANI(Zn(DBS)<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub>:a, jossa imiinisetyypit ovat koordinoituneet Zn(DBS)<sub>2</sub>:n Zn<sup>2+</sup>-kationeihin. Tämä tapa saa aikaan erittäin haaroittuneen kampamuotoisen supermolekyylin, jossa dodekyylihännät ovat kompleksoituneina polyaniliinirunkoon koordinaatiosidoksilla. J.-M. Lehn on kuvannut supermolekyyliekemaa julkaisussa *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995. Tällaisten alkyylihäntien

10 odotetaan muuntavan liukoisuutta. Alkyylihäntien sijaan sulfonihapot voivat sisältää muita funktionaalisia kokonaisuuksia. Esimerkki annetaan antamalla 1 moolin ZnO:a reagoida 2 moolin kamforisulfonihappoa (CSA) (Aldrich) kanssa, jotta saadaan sinkkikamforisulfonaattia Zn(CS)<sub>2</sub> ja muodostamalla koordinaattikompleksi PANI(Zn(CS)<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub> polyaniliinin imiinisetyyppien kanssa. Tällaisilla supermolekyyleillä odotetaan olevan suurempi liukoisuus yleisiin

15 liuottimiin Zn(CS)<sub>2</sub>:n vetysidoksia muodostavien karbonyyliryhmien vuoksi, jolloin mahdollistetaan liukoisuus maalien ja pinnoitteiden kovetteisiin. Siksi odotetaan, että neutraaliin polyaniliiniin tai muihin konjugoituihin polymeereihin, yhdessä valikoitujen lisäaineiden kanssa, perustuvien fysikaalisesti sitoutuneiden supermolekyylin rakentaminen mahdollistaisi suuremman liukoisuuden laajempaan valikoimaan maalien ja pinnoitteiden

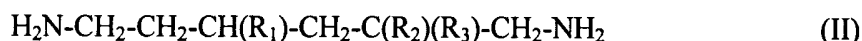
20 kovetteita.



**Patenttivaatimukset:**

1. Kaksikomponenttinen kovettava maalikoostumus, joka käsittää
- a) peruskomponentin, joka sisältää ainakin yhden kovettuvan hartsin, ja
- 5 b) kovettavan komponentin, joka sisältää
- ei-johtavan polyaniliinin, ja
  - nestemäisen tai sulassa tilassa olevan kovetteen, joka kykenee kovettamaan mainitun hartsikomponentin kovettuvan hartsin ja liuottamaan ei-johtavan polyaniliinin,
- 10 mainitun kovetteen käsittäessä haaroittuneen alifaattisen amiiniyhdisteen, jossa on ainakin kaksi primääristä amiini-funktionaalisuutta, jotka ovat yhdistettyinä toisiinsa hiilivetyketjulla, joka valinnaisesti on keskeytynyt ainakin yhdellä heteroatomilla, jolloin amiiniyhdisteen liukoisuusparametri polyaniliinille on ainakin  $17 \text{ MPa}^{1/2}$ .
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen maalikoostumus, t u n n e t t u siitä, että kovete käsittää
- 15 emäksisen amiinin.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen maalikoostumus, t u n n e t t u siitä, että kovete käsittää amiinin, joka sisältää hiilivetyketjun, joka on keskeytynyt ainakin yhdellä sellaisella heteroatomilla, joka on valittu rikin, piin, typen ja hapen ryhmästä.
- 20 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen maalikoostumus, t u n n e t t u siitä, että ketjun haarautuminen käsittää hiilivetyketjut, jotka ovat valinnaisesti keskeytyneitä heteroatomeilla ja sitoutuneina ainakin yhteen sen hiilivetyketjun hiiliatomiin tai heteroatomiin, joka yhdistää amiinifunktionaalisuudet.
- 25 5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 4 mukainen maalikoostumus, t u n n e t t u siitä, että amiiniyhdisteellä on kaava
- $$\text{H}_2\text{N-A-NH}_2 \quad (\text{I})$$
- 30 jossa A on haaroittunut alkyleeniketju, jossa on 3 – 10 hiiliatomia.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen maalikoostumus, t u n n e t t u siitä, että amiiniyhdisteellä on kaava



5

jossa  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  ja  $\text{R}_3$  tarkoittavat itsenäisesti  $\text{C}_{1-6}$ -alkyyliryhmää.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen maalikoostumus, t u n n e t t u siitä, että kovete on trimetyyliheksaanidiamiini.

10

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 4 mukainen maalikoostumus, t u n n e t t u siitä, että amiiniyhdiste on dendriittistä muotoa.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen maalikoostumus, t u n n e t t u siitä, että amiiniyhdiste on polyamidoamiini tai polyalkaani-imiini, kuten polyetyleni-imiini tai polypropyleeni-imiini.

15

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 9 mukainen maalikoostumus, t u n n e t t u siitä, että kovettava komponentti sisältää 0,01 - 10 %, edullisesti 5 - 10 %, ei-johtavaa polyaniliinia, joka, optista mikroskopiaa käyttäen arvioituna, liukenee nestemäiseen tai sulassa tilassa olevaan kovetteeseen, prosenttiosuuksien ollessa laskettuna kovetteen massasta.

20

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 10 mukainen maalikoostumus, t u n n e t t u siitä, että ei-johtava polyaniliini käsittää ei-interkaloidun polyaniliinin, jonka johtokyky on alle  $10^{-6}$  S/cm, edullisesti alle  $10^{-8}$  S/cm.

25

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen maalikoostumus, t u n n e t t u siitä, että ei-johtava polyaniliini käsittää emeraldiiniemäksen, nigraliinin, leukoemeraldiinin tai polyaniliiniemäksen missä tahansa muussa hapetusasteessa.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen maalikoostumus, t u n n e t t u siitä, että ei-johtava polyaniliini käsittää polyaniliinikompleksin.

30

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen maalikoostumus, t u n e t t u siitä, että kovete sisältää liunneen neutraalin polyaniliinin lisäksi myös joitain määriä dispergoitunutta, plastisoitunutta neutraalia polyaniliinia.
- 5 15. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen maalikoostumus, t u n e t t u siitä, että kovete lisäksi sisältää alkuainemetallin tai metallisuolan liunneena tai dispergoituneena kovetteeseen.
16. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen maalikoostumus, t u n e t t u siitä, että  
10 alkuainemetalli valitaan ryhmästä, joka koostuu sinkistä, mangaanista, raudasta, kuparista, nikkelistä, titaanista, kromista ja vanadiinista.
17. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen maalikoostumus, t u n e t t u siitä, että  
15 metallisuola valitaan ryhmästä, joka koostuu sinkkihalogenideista, sinkkikromaateista, sinkkifosfaateista ja litiumhalogenideista.
18. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen maalikoostumus, t u n e t t u siitä, että kovettuva hartsi on epoksihartsi.
- 20 19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen maalikoostumus, t u n e t t u siitä, että sideaine käsittää epoksihartsin, joka koostuu bisfenolin kondensaateista ja jossa on glysidyyli ryhmiä.
20. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen maalikoostumus, t u n e t t u siitä, että  
25 nestemäisessä kovetteessa ei oleellisesti ole dispergoitunutta polyaniliinia optista mikroskopiasa käyttäen arvioituna.
21. Menetelmä maalikoostumuksen valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää vaiheet, joissa:
- saadaan aikaan sideaineen sisältävä hartsikomponentti,
  - saadaan aikaan kovettava komponentti, joka sisältää nestemäisen tai sulassa tilassa olevan  
30 silloittajan sideaineelle, joka silloittaja käsittää haaroittuneen alifaattisen amiiniyhdisteen, jossa on ainakin kaksi primääristä amiini-funktionaalisuutta, jotka ovat yhdistettyinä

toisiinsa hiilivetyketjulla, joka valinnaisesti on keskeytynyt ainakin yhdellä heteroatomilla, jolloin amiiniyhdisteen liukoisuusparametri polyaniliinille on ainakin 17 MPa<sup>1/2</sup>, ja

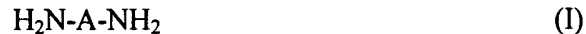
- liuotetaan 0,01 – 10 % ei-johtavaa polyaniliinia nestemäiseen silloittajaan, mainitun polyaniliinimäärän ollessa laskettu silloittajan massasta.

22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideaine käsittää kovettuvan epoksihartsin.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideaine käsittää epoksihartsin, joka koostuu bisfenolin kondensaateista ja jossa on glysidyyliiryhmiä.

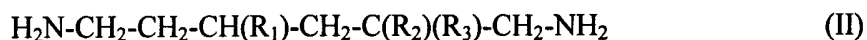
24. Jonkin patenttivaatimuksen 21 – 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että silloittaja käsittää emäksisen alifaattisen amiinin, jolla on kaava

15



jossa A tarkoittaa haaroittunutta alkyleeniketjua, jossa on 3 – 10 hiiliatomia.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että silloittaja käsittää emäksisen alifaattisen amiinin, jolla on kaava



- 25 jossa R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> ja R<sub>3</sub> tarkoittavat itsenäisesti C<sub>1-6</sub>-alkyyliiryhmää.

26. Jonkin patenttivaatimuksen 21 – 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amiiniyhdiste on dendriittistä muotoa.

27. Jonkin patenttivaatimuksen 21 – 26 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideaine järjestetään ensimmäiseen säiliöön valinnaisesti yhdessä sinänsä tunnettujen liuottimien ja

lisäaineiden kanssa, ja silloittaja, joka sisältää liuenneen ei-johtavan polyaniliinin valinnaisesti yhdessä sinänsä tunnettujen liuottimien ja lisäaineiden kanssa, järjestetään toiseen säiliöön.

28. Menetelmä maalipinnoitteen muodostamiseksi esineen pinnalle, joka menetelmä käsittää

5 vaiheet, joissa:

järjestetään hartsikomponentti, joka sisältää ainakin yhden kovettuvan hartsin,

- järjestetään hartsikomponentin kovettava komponentti, joka sisältää nestemäisen kovetteen, joka kykenee kovettamaan mainitun hartsikomponentin hartsin,
  - sekoitetaan hartsikomponentti kovettavan komponentin kanssa kovettuvan seoksen
- 10 muodostamiseksi,

– levitetään kovettuvaa seosta esineen pinnalle, ja

– annetaan seoksen kovettua siten, että muodostetaan pinnalle pinnoite,

t u n n e t t u siitä, että

- silloittajana käytetään haaroittunutta alifaattista amiiniyhdistettä, jossa on ainakin kaksi
- 15 primääristä amiini-funktionaalisuutta, jotka ovat yhdistettyinä toisiinsa hiilivetyketjulla, joka valinnaisesti on keskeytynyt ainakin yhdellä heteroatomilla, jolloin amiiniyhdisteen liukoisuusparametri polyaniliinille on ainakin  $17 \text{ MPa}^{1/2}$ , ja
- silloittajaan liuotetaan ennen sen sekoittamista hartsikomponentin kanssa ei-johtavaa polyaniliinipolymeeriä määrä, joka on riittävä saamaan aikaan esineen pinnalle sellaisen
- 20 kovettuneen pinnoitteen, joka sisältää korkeintaan 2 % polyaniliinia.

29. Patenttivaatimuksen 28 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää maalipinnoitteen muodostamisen pinnalle, joka on altis korroosiolle, kun se altistetaan syövyttävälle olosuhteille.

25

30. Patenttivaatimuksen 29 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pinta käsittää metallipinnan.

31. Jonkin patenttivaatimuksen 28 – 30 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

30 kovettava hartsi on epoksihartsi.



32. Jonkin patenttivaatimuksen 28 – 30 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pinnoite on interkaloitu.
33. Pinnoitettu metallialusta, joka käsittää
- 5 – metallialustan, jonka pinta on altis korroosiolle, kun metallialusta altistetaan syövyttävälle olosuhteille, ja
- pinnoitteen, joka peittää ainakin osan pinnasta, mainitun pinnoitteen käsittäessä polymeerisen sideaineen, joka on silloitettu haaroittuneella alifaattisella amiiniyhdisteellä, jossa on ainakin kaksi primääristä amiini-funktionaalisuutta, jotka ovat yhdistettyinä
- 10 toisiinsa hiilivetyketjulla, joka valinnaisesti on keskeytynyt ainakin yhdellä heteroatomilla, jolloin amiiniyhdisteen liukoisuusparametri polyaniliinille on ainakin  $17 \text{ MPa}^{1/2}$
- ja joka lisäksi käsittää ei-johtavaa polyaniliinia, joka on homogeenisesti jakautuneena pinnoitteessa, kokonaismäärältään 0,1 – 2 % pinnoitteen massasta.
- 15 34. Patenttivaatimuksen 33 mukainen pinnoitettu metallialusta, t u n n e t t u siitä, että pinnoitteen polymeerinen sideaine käsittää epoksihartsin, joka on silloitettu silloittajalla, jolla on kaava



(I)

20

jossa A tarkoittaa haaroittunutta alkyleeniketjua, jossa 3 – 10 hiiliatomia.

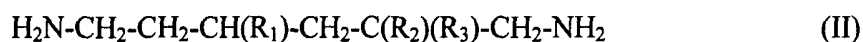
35. Patenttivaatimuksen 34 mukainen pinnoitettu metallialusta, t u n n e t t u siitä, että pinnoitteen polymeerinen sideaine käsittää epoksihartsin, joka on silloitettu dendriittisessä
- 25 muodossa olevalla amiiniyhdisteellä.

**Patentkrav:**

1. En tvåkomponents härdbar målfärgssammansättning, som omfattar
  - a) en baskomponent, som innehåller åtminstone ett härdbart harts, och
  - b) en härdningskomponent, som innehåller
    - 5 – icke-ledande polyanilin, och
    - en härdare i flytande eller smält form, som förmår härda hartset i nämnda hartskomponent och upplösa det icke-ledande polyanilinet, då nämnda härdare omfattar en förgrenad alifatisk aminförening, som uppvisar åtminstone två primära aminfunktioner, som är förenade med varandra medelst en kolvätekedja som valbart
      - 10 är avbruten med åtminstone en heteroatom, varvid aminföreningen uppvisar en löslighetsparameter för polyanilin på åtminstone  $17 \text{ MPa}^{1/2}$ .
2. Målfärgssammansättning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att härdaren omfattar en basisk amin.
- 15 3. Målfärgssammansättning enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att härdaren omfattar en amin, som innehåller en kolvätekedja som är avbruten med åtminstone en heteroatom vald ur gruppen svavel, kisel, kväve och syre.
4. Målfärgssammansättning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att kedjans förgrening omfattar kolvätekedjor, vilka valbart är avbrutna med heteroatomer och bundna till
  - 20 åtminstone en kolatom eller heteroatom av den kolvätekedja som förenar aminfunktionerna.
5. Målfärgssammansättning enligt något av patentkraven 1 – 4, k ä n n e t e c k n a d av att aminföreningen uppvisar följande formel
 
$$\text{H}_2\text{N-A-NH}_2 \qquad (\text{I})$$

vari A utgörs av en förgrenad alkylkedja med 3 – 10 kolatomer.
- 25 6. Målfärgssammansättning enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a d av att aminföreningen

uppvisar följande formel



vari  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  och  $\text{R}_3$  självständigt avser en  $\text{C}_{1-6}$ -alkylgrupp.

7. Målfärgssammansättning enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a d av att härdaren utgörs  
5 av en trimetylhexandiamin.

8. Målfärgssammansättning enligt något av patentkraven 1 – 4, k ä n n e t e c k n a d av att aminföreningen uppvisar en dendritisk form.

9. Målfärgssammansättning enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d av att aminföreningen  
10 utgörs av en polyamidoamin eller polyalkanimin, såsom polyetylenimin eller polypropyleniminer.

10. Målfärgssammansättning enligt något av patentkraven 1 – 9, k ä n n e t e c k n a d av att härdningskomponenten innehåller 0,01 – 10 %, företrädesvis 5 – 10 % icke-ledande polyanilin, som baserat på användningen av ett optiskt mikroskop uppskattats lösa sig i den flytande eller smälta härdaren, då procentandelarna beräknats på basis av härdarens massa.

15 11. Målfärgssammansättning enligt något av patentkraven 1 – 10, k ä n n e t e c k n a d av att det icke-ledande polyanilinet omfattar odopat polyanilin, vars konduktivitet ligger under  $10^{-6}\text{S/cm}$ , företrädesvis under  $10^{-8}\text{S/cm}$ .

20 12. Målfärgssammansättning enligt patentkrav 11, k ä n n e t e c k n a d av att det icke-ledande polyanilinet omfattar en emeraldinbas, nigralin, leukoemeraldin eller polyanilinbas i någon annan oxidationsgrad.

13. Målfärgssammansättning enligt patentkrav 12, k ä n n e t e c k n a d av att det icke-ledande polyanilinet omfattar ett polyanilinkomplex.

14. Målfärgssammansättning enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e -

t e c k n a d av att härdaren innehåller förutom upplöst neutralt polyanilin även vissa mängder dispergerat, plasticerat neutralt polyanilin.

15. Målfärgssammansättning enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e –  
t e c k n a d av att härdaren innehåller vidare en grundämnesmetall eller en metallsalt upplöst  
5 eller dispergerad i härdaren.

16. Målfärgssammansättning enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e –  
t e c k n a d av grundämnesmetallen väljs ur gruppen omfattande zink, mangan, järn, koppar,  
nickel, titan, krom och vanadin.

17. Målfärgssammansättning enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e –  
10 t e c k n a d av metallsaltet väljs ur gruppen omfattande zinkhalogenider, zinkkromater,  
zinkfosfater och litiumhalogenider.

18. Målfärgssammansättning enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e –  
t e c k n a d av att det härdbara hartset utgörs av ett epoxiharts.

19. Målfärgssammansättning enligt patentkrav 18, k ä n n e t e c k n a d av att bindemedlet  
15 omfattar ett epoxiharts bestående av bisfenolkondensater och omfattande glycidylgrupper.

20. Målfärgssammansättning enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e –  
t e c k n a d av att den flytande härdaren inte väsentligen innehåller dispergerat polyanilin,  
vilket uppskattats medelst användningen av ett optiskt mikroskop.

21. Förfarande för framställning av en målfärgssammansättning, vilket förfarande omfattar  
20 följande steg:

- åstadkommande av en hartskomponent innehållande ett bindemedel,
- åstadkommande av en härdningskomponent innehållande ett flytande eller smält  
tvärbindningsämne för bindemedlet, vilket tvärbindningsämne omfattar en förgrenad  
alifatisk aminförening, som uppvisar åtminstone två primära aminfunktioner, som är  
25 förenade med varandra medelst en kolvätekedja som valbart är avbruten med åtminstone

en heteroatom, varvid aminföreningen uppvisar en löslighetsparameter för polyanilin på åtminstone  $17 \text{ MPa}^{1/2}$ , och

- 0,01 -10 % icke-ledande polyanilin upplöses i det flytande tvärbindningsämnet, då nämnda polyanilinmängd beräknas på basis av tvärbindningsämnets massa.

5 22. Förfarande enligt patentkrav 21, k ä n n e t e c k n a t av att bindemedlet omfattar ett härdbart epoxiharts.

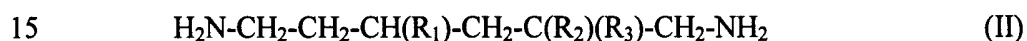
23. Förfarande enligt patentkrav 22, k ä n n e t e c k n a t av att bindemedlet omfattar ett epoxiharts bestående av bisfenolkondensater och omfattande glycidylgrupper.

24. Förfarande enligt något av patentkraven 21 - 23, k ä n n e t e c k n a t av att  
10 tvärbindningsämnet omfattar en basisk alifatisk amin med följande formel



vari A utgörs av en förgrenad alkylkedja med 3 – 10 kolatomer.

25. Förfarande enligt patentkrav 24, k ä n n e t e c k n a t av att tvärbindningsämnet omfattar en basisk alifatisk amin med följande formel



vari  $R_1$ ,  $R_2$  och  $R_3$  självständigt avser en  $C_{1-6}$ -alkylgrupp.

26. Förfarande enligt något av patentkraven 21 - 23, k ä n n e t e c k n a t av att aminföreningen uppvisar en dendritisk form.

27. Förfarande enligt något av patentkraven 21 – 26, k ä n n e t e c k n a t av att bindemedlet  
20 anordnas i en första behållare valbart tillsammans med i sig kända lösningsmedel och tillsatsämnen, och tvärbindningsämnet som innehåller det upplösta icke-ledande polyanilinet anordnas valbart tillsammans med i sig kända lösningsmedel och tillsatsämnen i en andra behållare.

28. Förfarande för bildning av en målfärgsyta på ett föremåls yta, vilket förfarande omfattar följande steg:

tillhandahållande av en hartskomponent, som innehåller åtminstone ett hårdbart harts,

– tillhandahållande av hartskomponentens härdningskomponent innehållande en flytande  
5 hårdare, som förmår härda nämnda härdningskomponents harts,

– hartskomponenten blandas med den härdbara komponenten för att tillhandahålla en  
härdbar blandning,

– den härdbara blandningen breddas ut på ytan av ett föremål, och

– blandningen får härdas så, att en beläggning bildas på ytan,

10 k ä n n e t e c k n a t av att

– som tvärbindningsämne används en förgrenad alifatisk aminförening, som uppvisar  
åtminstone två primära aminfunktioner, som är förenade med varandra medelst en  
kolvätekedja som valbart är avbruten med åtminstone en heteroatom, varvid  
aminföreningen uppvisar en löslighetsparameter för polyanilin på åtminstone  $17 \text{ MPa}^{1/2}$ ,  
15 och

– i tvärbindningsämnet upplöses, innan den blandas med hartskomponenten, en icke-ledande  
polyanilinpolymer i en mängd som är tillräcklig för att på föremålets yta åstadkomma en  
härdat beläggning innehållande högst 2 % polyanilin.

20 29. Förfarande enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a t av att det omfattar bildning av en  
målfärgsbeläggning på en korrosionskänslig yta, då den utsätts för korroderande förhållanden.

30. Förfarande enligt patentkrav 29, k ä n n e t e c k n a t av att ytan omfattar en metallyta.

31. Förfarande enligt något av patentkraven 28 - 30, k ä n n e t e c k n a t av att det härdbara  
hartset utgörs av ett epoxiharts.

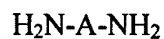
32. Förfarande enligt något av patentkraven 28 - 30, k ä n n e t e c k n a t av att ytan är dopad.

25 33. Belagt metallunderlag omfattande

– ett metallunderlag, vars yta är känslig för korrosion då metallunderlaget utsätts för  
korroderande förhållanden, och

- en beläggning, som täcker åtminstone en del av ytan, då nämnda beläggning omfattar ett polymert bindemedel, som är tvärbundet med en förgrenad alifatisk aminförening, som uppvisar åtminstone två primära aminfunktioner, som är förenade med varandra medelst en kolvätekedja som valbart är avbruten med åtminstone en heteroatom, varvid
- 5 aminföreningen uppvisar en löslighetsparameter för polyanilin på åtminstone  $17 \text{ MPa}^{1/2}$
- och dessutom omfattande ett icke-ledande polyanilin som är homogent fördelat i beläggningen, till sin totalmängd 0,1 – 2 % av beläggningens massa.

34. Belagt metallunderlag enligt patentkrav 33, k ä n n e t e c k n a t av att beläggningens
- 10 polymeriska bindemedel omfattar ett epoxiharts, som är tvärbundet med ett tvärbindningsämne med följande formel



(I)

vari A utgörs av en förgrenad alkylkedja med 3 – 10 kolatomer.

35. Belagt metallunderlag enligt patentkrav 34, k ä n n e t e c k n a t av att beläggningens
- 15 polymeriska bindemedel omfattar ett epoxiharts, som är tvärbundet med en aminförening i dendritisk form.

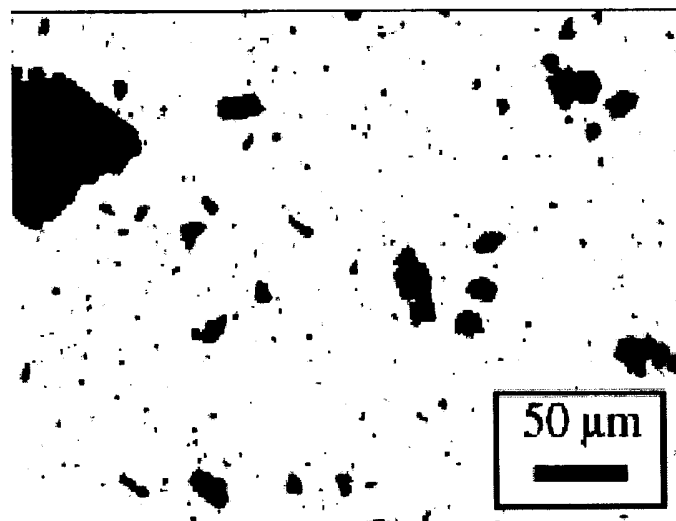
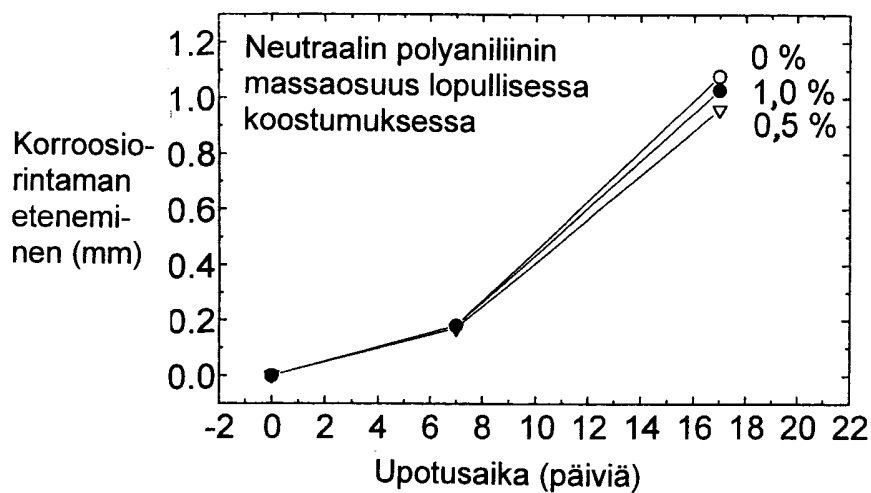


Fig. 1

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100



A) Polyaniliini dispergoitu ensin epoksiin ja kovetettu sitten käyttäen TMDA:ta



B) Polyaniliini liuotettu ensin TMDA:han ja kovetettu sitten käyttäen epoksihartsia

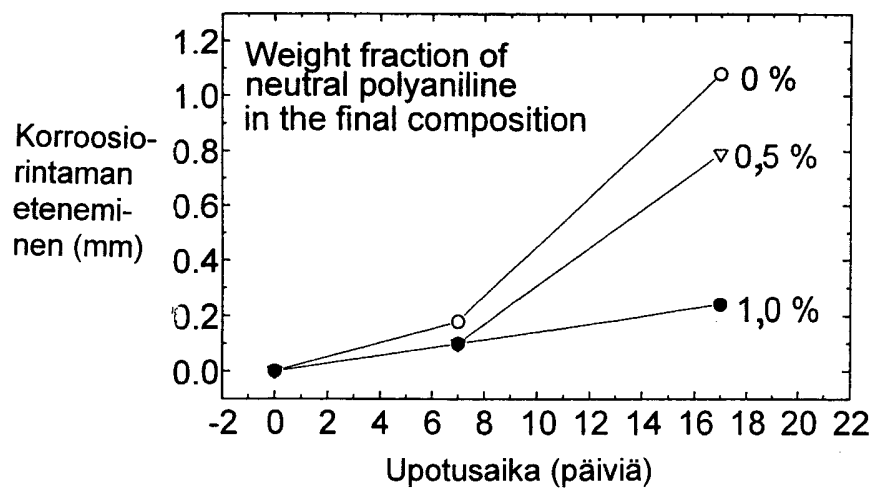


Fig. 2

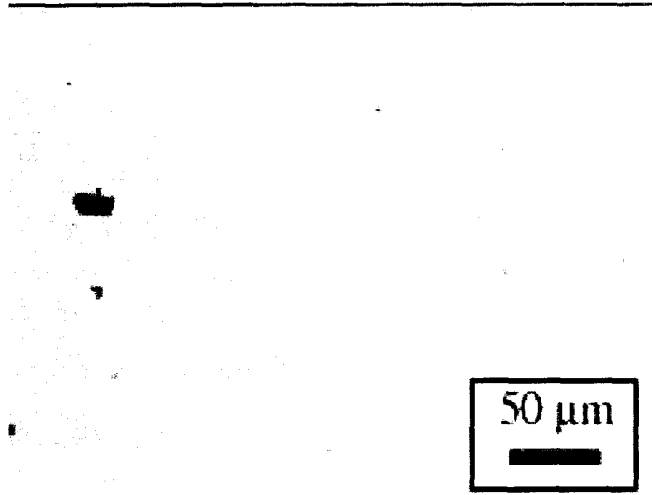


Fig. 3

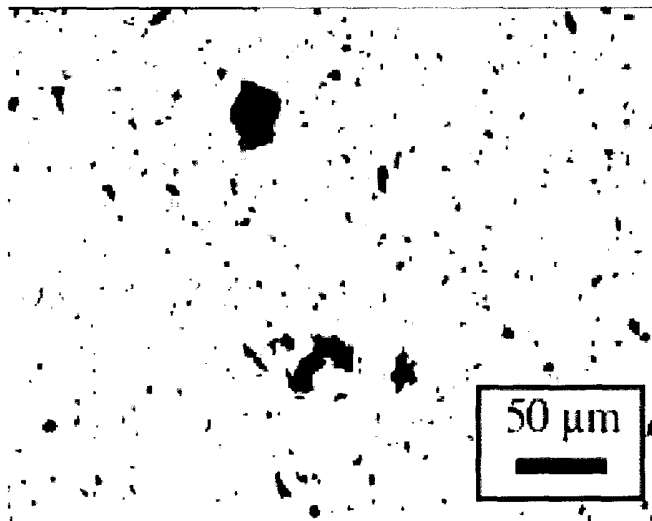


Fig. 4

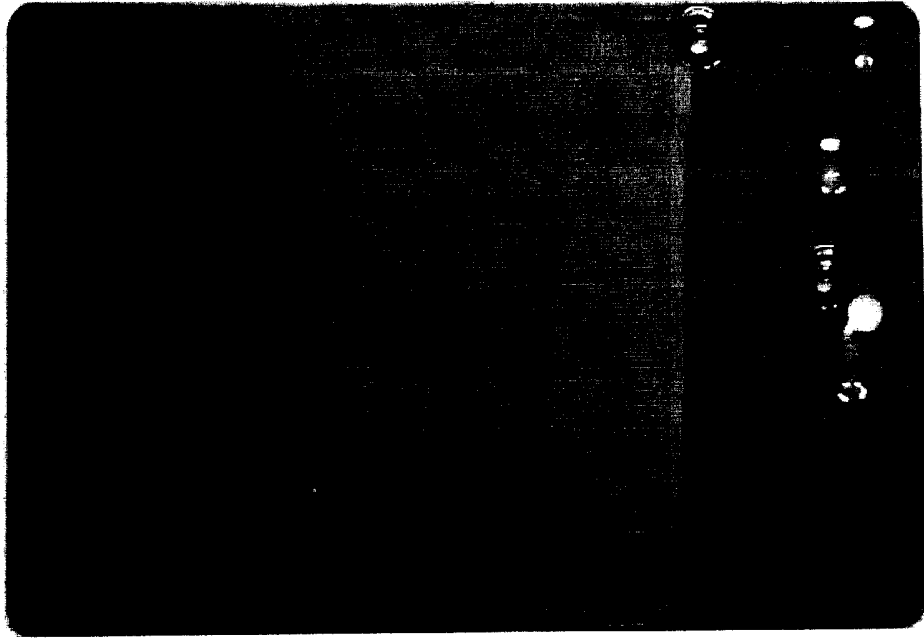


Fig. 5

SECRET

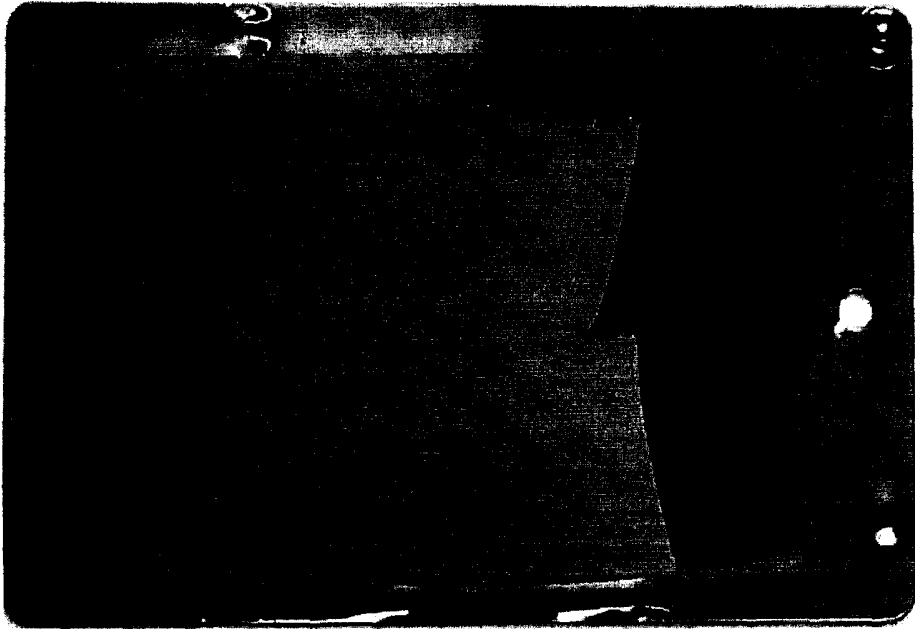


Fig. 6

110515

6/6

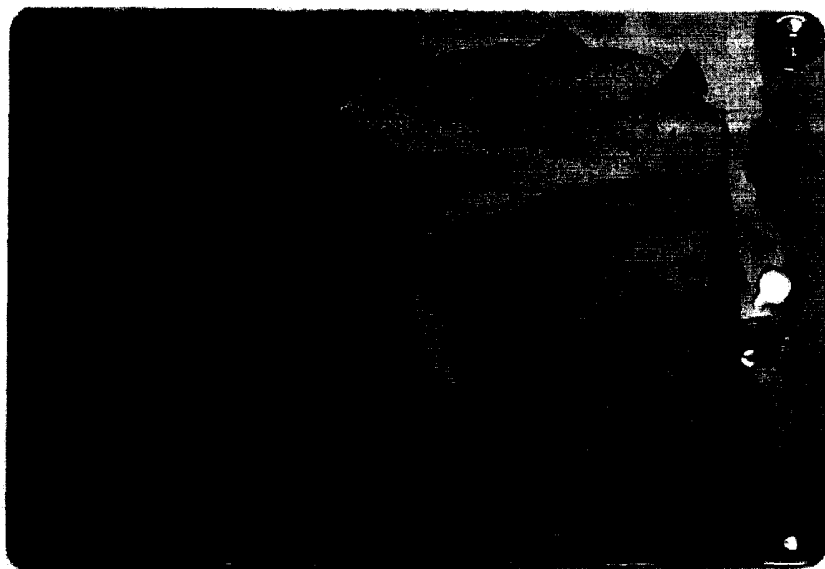


Fig. 7

110515