



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2

Patentgesetz der DDR

vom 27.10.1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 295 737 A7

5(51) B 32 B 27/08

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD B 32 B / 315 565 4

(22) 09.05.88

(45) 14.11.91

(71) BUNA Aktiengesellschaft, O - 4212 Schkopau, DE

(72) Ader, Walter, Dipl.-Ing.; Asche, Waltraud; Eckardt, Kurt, Dr. Dipl.-Chem.; Ostmann, Brigitta; Schülert, Helmut, Dipl.-Chem.; Voltz, Jürgen, DE

(73) BUNA Aktiengesellschaft, O - 4212 Schkopau; Säureschutz, O - 7031 Leipzig, DE

(74) Dr. jur. Pluder, Karl-Heinz, BUNA AG, O - 4212 Schkopau, DE

(54) Schichtverbunde als Korrosionsschutz für Stahloberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung

(55) Korrosionsschutzschicht; Schichtverbund;

Korrosionsschutz; Temperaturwechselbeanspruchung;

Stahloberfläche; Stahlbehälter; mediale Belastung; Haft-

und Ausgleichsschicht; Salzsole; UP-Harz; Vinylesterharz;

Epoxinovolack-Epoxid-Harz; Füllstoff; Haftgrundierung

(57) Die Erfindung betrifft Schichtverbunde als

Korrosionsschutz für Stahloberflächen und ein Verfahren

zu ihrer Herstellung. Schichtverbunde zum

Korrosionsschutz von Stahloberflächen mit wechselnder

Temperaturbeanspruchung unter und über 65°C und hoher

medialer Belastung insbesondere durch Salzsolen auf der

Basis von gefüllten und faserverstärkten UP-Harzen und

Vinylesterharzen bestehen aus 3 Schichten: einer

Haftgrundierung aus einem Additionsprodukt eines

UP-Harzes auf Basis Maleinsäureanhydrid, Propylenoxid,

Ethylhexanol und Styren im Gemisch mit einem UP-Harz

auf Basis Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid,

Butylenglykol in styrenischer Lösung, ausgehärtet in

Gegenwart von Zinkstaub, hochdispersen SiO₂ und

Diisocyanaten einer Haft- und Ausgleichsschicht aus einem

Umsetzungsprodukt eines Epoxinovolack-Epoxidharzes mit

Acrylsäuren in styrenischer Lösung gefüllt mit Quarzmehl,

Montmorillonit und Schamottmehl oder Talkum und einer

bekannten Korrosionsschutzschicht. Diese

Schichtverbunde sind besonders geeignet für die

Auskleidung von thermisch und medial hochbeanspruchten

Stahlbehältern für die Lagerung und Verarbeitung von

chemisch aggressiven Medien. Es können bereits genutzte,

außer Betrieb gesetzte sanierungsbedürftige und neue

Stahlbehälter ausgekleidet werden.

Patentanspruch:

1. Schichtverbunde zum Korrosionsschutz von Stahloberflächen mit wechselnden Temperaturbeanspruchungen unter und über 65°C und hoher medialer Belastung insbesondere durch Salzsolen auf der Basis von gefüllten und faserverstärkten ungesättigten Polyesterharzen und Vinylesterharzen, bestehend aus den drei Schichten Haftgrundierung, Ausgleichs- und Zwischenschicht und Korrosionsschutzschicht, wobei die äußere Korrosionsschutzschicht aus faserverstärkten ungesättigten Polyesterharzen und Vinylesterharzen hoher medialer Beständigkeit besteht, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Haftgrundierung eine ausgehärtete Mischung eines Additionsproduktes aus 100 Masseteilen Maleinsäureanhydrid, 30 bis 70 Masseteilen Propylenoxid und 70 bis 30 Masseteilen 2-Ethylhexanol in styrenischer Lösung und eines hydrolysebeständigen ungesättigten Polyesterharzes auf Basis von 40 bis 85 Masseteilen Maleinsäureanhydrid, 15 bis 60 Masseteilen Phthalsäureanhydrid, 100 Masseteilen Butandiol-1,3 oder anderer hydrolysebeständiger Polyalkohole im Verhältnis 30 zu 70 bis 70 zu 30 ist, gefüllt mit einer Suspension von 5 bis 20 Masseteilen Zinkstaub, 0,5 bis 2 Masseteilen hochdispersem Siliciumdioxid in 1 bis 5 Masseteilen Toluylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat, und daß die zweite Haft- und Ausgleichsschicht aus einem Umsetzungsprodukt eines Epoxinovolack-Epoxidharzes mit Methacrylsäure und Acrylsäure in styrenischer Lösung gefüllt mit Quarzmehl, Montmorillonit und Schamottmehl oder Talkum in einer Massekonzentration von 250 bis 400% bezogen auf die Matrix mit einer Korngrößenverteilung bezogen auf Masse von

0–30 µm	40–90 %
30–60 µm	15–35 %
60–100 µm	10–20 %
100–150 µm	5–15 %

besteht.

2. Verfahren zur Herstellung von Schichtverbunden zum Korrosionsschutz von Stahloberflächen mit wechselnder Temperaturbeanspruchung unter und über 65°C und hoher medialer Belastung, insbesondere durch Salzsolen, die durch Auftragen nacheinander einer Haftgrundierung, einer Ausgleichs- und Zwischenschicht aus einer vernetzten, gefüllten Reaktionsharzmasse auf Basis von Vinylesterharzen und einer Korrosionsschutzschicht auf Basis faserverstärkter Schichten ungesättigter Polyesterharze und/oder Vinylesterharze hoher medialer Beständigkeit auf die Stahloberflächen hergestellt werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß beim Auftrag der Korrosionsschutzschicht auf die Haft- und Ausgleichsschicht die erste Lage Verstärkungsmaterial in die feuchte, noch nicht ausgehärtete Haft- und Ausgleichsschicht eingearbeitet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Schichtverbunde und ein Verfahren zu ihrer Herstellung auf Basis von polymerisierbaren, ungesättigten Reaktionsharzmassen in Verbindung mit Chemieschutzschichten aus vernetzten faserverstärkten ungesättigten Polyesterharzen als innerer Korrosionsschutz von thermisch und medial hochbeanspruchten Stahloberflächen gegenüber chemisch aggressiven Medien, vorwiegend Salz-Solen, bei Temperaturen über 65°C, die für bereits genutzte, außer Betrieb gesetzte, sanierungsbedürftige und für neue Stahlbehälter anwendbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Lager- und Reaktionsbehälter aus Stahl unterliegen in der chemischen Industrie aufgrund der Einwirkung aggressiver Medien und wechselnder Temperaturbeanspruchung einer starken Korrosion.

Bekannt sind zur Verminderung des korrosiven Angriffs Schutzschichten auf Basis von vulkanisiertem Kautschuk und anstelle von zeit- und kostenaufwendigen Ausmauerungen mit säurebeständigen keramischen Materialien auch Beschichtungen auf Basis faserverstärkter ungesättigter Polyesterharze (GFK-Laminat). Eine Diffusion der Medien durch das Laminat führt durch Hinterwanderungen bei ungenügender Haftung des Laminats auf der Stahloberfläche, insbesondere bei Wechselltemperaturbeanspruchungen, zum vorzeitigen Versagen bei Arbeitstemperaturen oberhalb 65°C.

Auch die durch einen speziellen Aufbau von Glasmatten, Glasvliesen oder Synthesefaservliesen und Glasflakes gekennzeichneten Beschichtungen auf Basis von UP- und Vinylesterharzen haben sich bei Temperaturbeanspruchungen über 65°C nicht bewährt, da die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Stahls und des Beschichtungsaufbaus nur ungenügend berücksichtigt wurden.

Bekräftigt wird diese allgemein bekannte Tatsache nach DE-OS 2 711 179 dadurch, daß dauernd haftende GFK-Auskleidungen bei starker Beanspruchung nachteilig sind, da Stahl und Kunststoff unterschiedliche lineare Ausdehnungskoeffizienten und E-Moduli aufweisen, so daß bei großen Temperaturunterschieden oder Belastungen Spannungen entstehen, die zum Reißen der Auskleidungen führen können. Dieser Erkenntnis Rechnung tragend gibt es zahlreiche Vorschläge, um durch spezielle Haftgrundierungen oder gefüllte Massen mit Epoxid-, Phenolharzen oder auch ungesättigten Polyester- und Vinylesterharzen als Matrixmaterial Verbesserungen zu erreichen.

Alle bekannten technischen Lösungen haben den Nachteil, daß keine flexible Reaktion auf unterschiedliche Beanspruchungsanforderungen, wie sie in der chemischen Technologie durch Füll-, Abfüll- und Reaktionsprozesse gegeben sind, erfolgt und vorzeitige Schäden durch Versagen der Auskleidungen/Beschichtungen nicht vermieden werden können.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Standzeit von Schichtverbunden zum Korrosionsschutz von Stahloberflächen, die chemischen und thermischen starken Beanspruchungen ausgesetzt sind, wesentlich zu erhöhen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Schichtverbunde zum Korrosionsschutz von Stahloberflächen mit wechselnder Temperaturbeanspruchung unter und über 65°C und hoher medialer Belastung insbesondere durch Salzsolen auf der Basis von gefüllten und faserverstärkten UP-Harzen und Vinylesterharzen, bestehend aus den drei Schichten Haftgrundierung, Ausgleichs- und Zwischenschicht und Korrosionsschutzschicht zu entwickeln, wobei die äußere Korrosionsschutzschicht aus ungesättigten Polyesterharzen und Vinylesterharzen hoher medialer Beständigkeit besteht und der gesamte Schichtverbund in seinem Ausdehnungsverhalten den Stahloberflächen angepaßt ist. Die Aufgabe besteht weiterhin darin, ein Verfahren zur Herstellung der Schichtverbunde zu entwickeln, mit dem eine feste Verbindung der Schichten untereinander erreicht wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Haftgrundierung eine Mischung eines Additionsproduktes aus 100 Masseteilen Maleinsäureanhydrid, 30 bis 70 Masseteilen Propylenoxid und 70 bis 30 Masseteilen 2-Ethylhexanol als Startkomponente in einer styrenischen Lösung und eines hydrolysebeständigen UP-Harzes auf Basis von 40 bis 85 Masseteilen Maleinsäureanhydrid, 60 bis 15 Masseteilen Phthalsäureanhydrid, 100 Masseteilen 1,3-Butylenglykol oder anderer hydrolysebeständiger Polyalkohole in styrenischer Lösung im Verhältnis 30 zu 70 bis 70 zu 30 ist, aufgebracht auf die Stahloberfläche und ausgehärtet mit üblichen Härtungsinitiatoren in Gegenwart einer Suspension aus 5 bis 20 Masseteilen Zinkstaub, 0,5 bis 2 Masseteilen hochdispersen Siliziumdioxides und 1 bis 5 Masseteilen Toluylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat und daß die zweite Haft- und Ausgleichsschicht aus einem Umsetzungsprodukt eines Epoxinovolack-Epoxidharzes mit Methacrylsäure und Acrylsäure in styrenischer Lösung gefüllt mit Quarzmehl, Montmorillonit und Schamottmehl oder Talkum in einer Massekonzentration von 250 bis 400% bezogen auf die Matrix mit einer Korngrößenverteilung bezogen auf Masse von

0–30 µm	40–90%
30–60 µm	15–35%
60–100 µm	10–20%
100–150 µm	5–15%

besteht.

Eine weitere Lösung der Aufgabe besteht darin, daß bei der Herstellung des Schichtverbundes beim Auftrag der Korrosionsschutzschicht auf die Haft- und Ausgleichsschicht die erste Lage Verstärkungsmaterial in die feuchte, noch nicht ausgehärtete Haft- und Ausgleichsschicht eingearbeitet wird.

Die Haftgrundierung wird auf die gesäuberte Oberfläche mit dem Säuberungsgrad 2,5 gemäß DDR-Standard TGL 32 324 aufgetragen und bei Umgebungstemperaturen oder erhöhten Temperaturen durch Polymerisation soweit ausgehärtet, daß Reststyrangehalte kleiner 2% resultieren.

Da insbesondere durch Zinkstaub die Lagerstabilität der reaktiven Harzmasse stark negativ beeinflusst wird, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Diisocyanat, Zinkstaub in Kombination mit hochdisperssem Siliziumdioxid und anderen Eindickungsmitteln, üblichen Füllstoffen zur Viskositätseinstellung wie Quarzmehl, Kreide, Metallpulvern und Pigmenten, schrumpfmindernden Additiven aus thermoplastischen Polymeren, wie Polystyren, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polymethacrylat, gesättigten Polyestern und üblichen Stabilisatoren in Styren, als Suspension der Reaktionsharzmasse kurz vor der Verarbeitung zuzusetzen.

Besondere Bedeutung für die Anpassung des Ausdehnungsverhaltens des Schichtverbundes an den des zu schützenden Stahles haben die angegebenen Bereiche der Korngrößenverteilung der verwendeten Füllstoffgemische, die auch deutliche Vorteile für maximale Füllung der zu verarbeitenden Beschichtungsmassen bewirken.

Mit dem vorgeschlagenen Schichtverbund ist es erstmals gelungen, Vinylesterharze mit anderen Matrixmaterialien wie z.B. ungesättigten Polyesterharzen zu kombinieren.

Der Schichtverbund wird auf Basis von Chemieschutzschichten faserverstärkter ungesättigter Polyesterharze und Vinylesterharze als Korrosionsschutzschicht entsprechend den vorliegenden medialen und thermischen Beanspruchungen realisiert. In an sich bekannter Weise wird sowohl bei Verstärkungsmaterialien zwischen Glasverstärkungsmaterialien und textilen Materialien als auch bei den Matrixmaterialien zwischen hydrolysebeständigen Standardharzen, HET-Polyesterharzen und Vinylesterharzen alternativ nach Temperatur und Medium entschieden. Aus der Kombination von Haftzwischen-schichten und Korrosionsschutzschicht resultiert die gegenüber dem bekannten Stand der Technik im Sinne einer höheren Verfügbarkeit von Stahlbehältern unter kostenrelevanten Gesichtspunkten wesentlich verbesserte wissenschaftlich-technische Lösung der Erfindung.

Ausführungsbeispiele

1. Haftgrundierung

Beispiel 1

43 Masseteile eines 30 Masseteile Styren enthaltenden ungesättigten Polyesterharzes, umgesetzt aus 100 Teilen Maleinsäureanhydrid, 60 Teilen Propylenoxid und 40 Teilen 2-Ethylhexanol, werden mit 43 Masseteilen eines 30 Masseteile Styren enthaltenden ungesättigten Polyesterharzes, schmelzkondensiert aus 55 Teilen Maleinsäureanhydrid, 45 Teilen Phthalsäureanhydrid, 100 Teilen 1,3-Butylenglykol, und mit 1,72 Masseteilen TDI sowie mit 0,25 Masseteilen hochdispersen Siliciumdioxids und mit 8,6 Masseteilen Zinkstaub, mit 1,72 Masseteilen Cyclohexanonperoxidpaste (mit 50 Masseteilen Phlegmatisierungsmittel) und mit 1,72 Masseteilen Co-Beschleuniger (1 Masseteil Metallgehalt) gemischt.

Beispiel 2

50 Masseteile eines 30 Masseteile Styren enthaltenden ungesättigten Polyesterharzes, umgesetzt aus 100 Teilen Maleinsäureanhydrid, 60 Teilen Propylenoxid und 40 Teilen 2-Ethylhexanol, werden mit 36 Masseteilen eines 30 Masseteile Styren enthaltenden ungesättigten Polyesterharzes, schmelzkondensiert aus 55 Teilen Maleinsäureanhydrid, 45 Teilen Phthalsäureanhydrid, 100 Teilen 1,3-Butylenglykol, und mit 1,72 Masseteilen MDI (Diphenylmethan-diisocyanat), sowie mit 0,2 Masseteilen hochdispersen Siliciumdioxids und mit 9,08 Masseteilen Zinkstaub, mit 1,5 Masseteilen Cyclohexanonperoxidpaste (mit 50 Masseteilen Phlegmatisierungsmittel) und mit 1,5 Masseteilen Co-Beschleuniger (1 Masseteil Metallgehalt) gemischt.

2. Zweite Ausgleichs- und Zwischenschicht

Beispiel 1

19,2 Masseteile eines 30 Masseteile Styren enthaltenden Umsetzungsproduktes aus 70 Teilen Epoxinovolack-Epoxidharz mit 30 Teilen Methacrylsäure werden gemischt mit 1,68 Masseteilen Styren, 0,12 Masseteilen eines Netzmittels auf der Basis eines Alkylphenol-Polyglykolethers, 3,0 Masseteilen eines 30 Masseteile Styren enthaltenden ungesättigten Polyesterharzes, umgesetzt aus 100 Teilen Maleinsäureanhydrid, 60 Teilen Propylenoxid und 40 Teilen 2-Ethylhexanol, gelöst in 30 Teilen Styren, 1,5 Masseteilen hochdisperses Siliciumdioxid, 18,1 Masseteilen Quarzmehl mit einer Teilchengrößenverteilung: 25 Teile $\leq 20\mu\text{m}$, 90 Teile $\leq 63\mu\text{m}$, 100 Teile $\leq 100\mu\text{m}$, 7,2 Masseteilen Montmorillonit mit einer Teilchengrößenverteilung: 85 Teile $\leq 10\mu\text{m}$, 100 Teile $\leq 100\mu\text{m}$, 48,1 Masseteilen Schamottmehl mit einer Teilchengrößenverteilung: 50 Teile $\leq 10\mu\text{m}$, 70 Teile $\leq 63\mu\text{m}$, 100 Teile $\leq 80\mu\text{m}$, 0,5 Masseteilen Cyclohexanonperoxidpaste (mit 50 Masseteilen Phlegmatisierungsmittel) und mit 0,5 Masseteilen Co-Beschleuniger (1 Masseteil Metallgehalt).

Beispiel 2

23,55 Masseteile eines 30 Masseteile Styren enthaltenden Umsetzungsproduktes aus 70 Teilen Epoxinovolack-Epoxidharz mit 30 Teilen Methacrylsäure werden gemischt mit 4,05 Masseteilen Styren, 0,15 Masseteilen eines Netzmittels auf der Basis eines Alkylphenol-Polyglykolethers, 3,2 Masseteilen eines 30 Masseteile Styren enthaltenden ungesättigten Polyesters, umgesetzt aus 100 Teilen Maleinsäureanhydrid, 60 Teilen Propylenoxid und 40 Teilen 2-Ethylhexanol, 1,6 Masseteilen hochdisperses Siliciumdioxid, 22,0 Masseteilen Quarzmehl mit einer Teilchengrößenverteilung: 25 Teile $\leq 20\mu\text{m}$, 90 Teile $\leq 63\mu\text{m}$, 100 Teile $\leq 100\mu\text{m}$, 8,85 Masseteilen Montmorillonit mit einer Teilchengrößenverteilung: 85 Teile $\leq 10\mu\text{m}$, 100 Teile $\leq 100\mu\text{m}$, 35,4 Masseteilen Talkum mit einer Teilchengrößenverteilung: 40 Teile $\leq 10\mu\text{m}$, 90 Teile $\leq 63\mu\text{m}$, 100 Teile $\leq 80\mu\text{m}$, 0,6 Masseteilen Cyclohexanonperoxidpaste mit 0,6 Masseteilen Co-Beschleuniger (1 Masseteil Metallgehalt).

3. Schichtverbund

Beispiel 1

Nach Aushärtung der Haftgrundierung nach Beispiel 1 wird die Ausgleichs- und Zwischenschicht nach Beispiel 2 aufgetragen. In die noch feuchte Ausgleichs- und Zwischenschicht wird eine Lage Glasseidenstapelbinderplatte mit einem Flächengewicht 300g/m^2 eingearbeitet. Der folgende Schichtaufbau besteht aus einer Lage Glasseidenstapelbinderplatte mit einem Flächengewicht von 450g/m^2 , einem Polyesteroberflächenvlies mit einem Flächengewicht von 40g/m^2 und einer Reinharzdeckschicht von ca. 0,2 mm. Als Matrixmaterial für die Korrosionsschutzschicht wird ebenfalls ein 30 Masseteile Styren enthaltendes Umsetzungsprodukt aus 70 Teilen Epoxinovolack-Epoxidharz mit 30 Teilen Methacrylsäure eingesetzt.

Beispiel 2

Nach Aushärtung der Haftgrundierung nach Beispiel 2 wird die Ausgleichs- und Zwischenschicht nach Beispiel 1 aufgetragen. Der weitere Schichtaufbau ist analog Beispiel 1 des Schichtverbundes.

Die erhaltenen Schichtverbunde weisen im Vergleich zur bekannten technischen Lösung folgende Eigenschaften aus:

Eigenschaften	GUP-Laminat	Erfindungsgemäßer Schichtverbund	
		Beispiel 1	Beispiel 2
Biegefestigkeit (MPa)	230	100	106
E-Modul (MPa)	7 500	5 000	5 500
lin. Wärmeausdehnungskoeffizient (1/°C)	$25 \cdot 10^{-6}$	$15 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$
Winkelschälversuch (N)	300	450	450
Schocktest	Ablösung nach einem Versuchszyklus vom metallischen Untergrund	keine visuellen Veränderungen des Schichtverbundes nach 12 Versuchszyklen	keine visuellen Veränderungen des Schichtverbundes nach 12 Zyklen

Erläuterung des Schocktests

Ein sandgestrahltes, fettfreies Stahlblech (Reinheitsgrad 2,5) mit einer Größe von 1000 mm × 500 mm × 3 mm wird mit dem Schichtverbund entsprechend Beispiel 1 bzw. 2 versehen, ca. 48 Stunden bei Raumtemperatur ausgehärtet und anschließend dem Schocktest unterzogen.

Schocktest: 10 Tage bei einer Temperatur von 130°C lagern, dem Heizschrank entnehmen und unmittelbar darauf im Wasser mit einer Temperatur von 15°C ganzflächig abschrecken. Ein Zyklus entspricht: 24 Stunden Tempern bei 130°C, 1mal abschrecken bei 15°C.