

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

292 938

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1996 - 2674

(22) Přihlášeno: 08.03.1995

(30) Právo přednosti:
11.03.1994 US 1994/212632

(40) Zveřejněno: 12.03.1997

(Věstník č. 3/1997)

(47) Uděleno: 12.11.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14.01.2004
(Věstník č. 1/2004)

(86) PCT číslo: PCT/US95/03072

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 95/024433

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 G 59/60

C 08 L 63/00

C 08 K 3/00

(73) Majitel patentu:

Raychem Corporation, Menlo Park, CA, US;

(72) Původce vynálezu:

Rinde James A., Fremont, CA, US;

Pieslak George, Atherton, CA, US;

Glover Leon C., Los Altos, CA, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273, Praha 4,
14021;

(54) Název vynálezu:

**Tvrditelný polymerní prostředek a jeho použití
při ochraně substrátu**

(57) Anotace:

Tvrditelný polymerní prostředek (6), který je při 20 °C tekutý a který obsahuje 25 až 60 % hmotnostních pryskyřice, která obsahuje epoxid, 5 až 25 % hmotnostních tvrdidla, které obsahuje dvě složky, kde první z nich je cykloalifatický nebo aromatický amin a druhá je polyamidový amin, a 20 až 65 % hmotnostních inertního anorganického plnidla. Tvrditelný prostředek (6) lze použít při ochraně substrátu, jako je trubka (4) nebo potrubní spojení, proti korozi nebo mechanickému poškození. Při způsobu ochrany se nejprve na substrát aplikuje tvrditelný prostředek (6), přes tvrditelný prostředek s vnitřní vrstvou teplem aktivovaného tmelu (8) v přímém kontaktu s tvrditelným prostředkem se aplikuje polymerní krycí vrstva (2) a tvrditelný prostředek se pak tvrdí. Během procesu tvrdnutí zůstává teplem aktivovaný tmel např. teplem tající lepidlo v kontaktu s tvrditelným prostředkem a je s ním v interakci.

CZ 292938 B6

Tvrditelný polymerní prostředek a jeho použití při ochraně substrátu

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká tvrditelného polymerního prostředku a jeho použití při ochraně substrátu, zejména kovového potrubí.

10 Dosavadní stav techniky

K ochraně substrátů jako jsou kovové trubky, spoje trubek a potrubí před korozí, mechanickým poškozením vznikajícím abrazí nebo expozicí sluncem, oleji, vlhkostí nebo jinými vlivy, lze na vnější povrch potrubí použít ochranný povlak. Ochranná vrstva je často polymerní a může být ve formě polymerní pásky, která je potažena tmelovou vrstvou a následně přikládána na potrubí, nebo ve formě polymerní vrstvy, která na potrubí nastříkuje, nebo natírá, nebo ve formě nataveného epoxidového potahu, který byl vyroben již u výrobce. Alternativně může být ochranná vrstva v rekuperovatelné formě například jako tepelně stažitelná polymerní páska, obal nebo plát, který se rekuperuje na potrubí nebo substrát. Tyto rekuperační materiály jsou použitelné zejména při ochraně svárů potrubí nebo spojení vytvořených při opravě nebo úpravě potrubí např. při spojování dvou kusů potrubí k sobě. Použití rekuperovatelných materiálů umožňuje provedení ochrany bez nutnosti obtížné, časově náročné a technicky citlivé procedury.

Za účelem zlepšení přilnavosti mezi potrubím a rekuperovatelným materiálem je obvyklé použití tepelně aktivovaného plnidla nebo tmelu, které přilnou k potrubí i rekuperovanému materiálu. Plnidlo nebo tmel je často ve formě vrstvy, která se nanáší na povrch materiálu, který je v kontaktu se substrátem. Pokud se tento materiál zahřívá, obecně pomocí hořáku nebo jiného zdroje tepla, aktivuje se tepelně aktivovaný tmel a materiál se rekuperuje. Vzniká tak silná vazba mezi polymerním materiálem a substrátem. Alternativně nebo doplňkově k tepelně aktivovanému tmelu lze pro zlepšení přilnavosti rekuperované vrstvy k substrátu použít vrstvu základního nátěru často ve formě tvrditelného polymerního prostředku, jako je epoxid.

Tvrditelné epoxidové nátěry pro pokrývání potrubí jsou známy. Patentu US 3 876 606 (Kehr), zde uvedený mezi odkazy, uvádí teplem tvrditelnou epoxidovou pryskyřici obsahující polyglycidový ether polyhydričského fenolu, dihydrazid a plnidlo jako síran barnatý, uhlíčitán vápenatý nebo slídu. Potah má, pokud se zahřívá horkou vodou, dobrou přilnavost k substrátu a také vykazuje dobrou účinnost z hlediska katodické nevodivosti při teplotě místnosti a při 60 °C. Ale potah je ve formě prášku, který se aplikuje na předehřátý substrát. Rovnoměrné pokrytí potrubí a jeho spojů tímto práškem je obtížné a vyžaduje složité zařízení a poměrně vysoké teploty.

Patentu US 4 732 632 a US 4 997 685 (Pieslak a kol.), zde uvedené mezi odkazy, uvádějí způsob nanášení ochranného potahu na substrát. Při tomto způsobu se na substrát provádí nanášení tvrditelného polymerního prostředku, který je při 20 °C kapalný a obsahuje pryskyřici a tvrdidlo a z velké části vytvrdne při teplotě 80 °C do 24 hodin. Krycí polymerní vrstva s nejvnitřnější vrstvou teplem aktivovaného tmelu se nanáší přes tvrdnoucí prostředek a tvrdnoucí prostředek se pak vytvrzuje za dokonalého spojení s nejvnitřnější vrstvou. Výsledný potah má dobrou přilnavost k substrátu i rekuperovanému materiálu a vykazuje dobrou účinnost z hlediska katodické nevodivosti. Je zde ale nezbytný výběr tak, aby tvrditelný prostředek splňoval specifické požadavky při každé aplikaci; stejný prostředek nelze použít pro široký tepelný rozsah aplikací.

Podstata vynálezu

Podle předkládaného vynálezu byl objeven prostředek pro použití jako základní nátěr substrátu pro různé teplotní podmínky, který lze připravit pomocí speciální směsi aminů, která se použije jako tvrdidlo. Dále narozdíl od některých konvenčních prostředků obsahuje prostředek podle předkládaného vynálezu poměrně netěkavé tvrdidlo, a tak nepodléhá během tvrzení vypařování. To znamená, že během dopravy, manipulace ani použití nejsou nutná žádná zvláštní bezpečnostní opatření.

Za prvé tento vynález uvádí tvrditelný polymerní prostředek, který je při 20 °C kapalný a který obsahuje

- 1) 25 až 60 % hmotnostních pryskyřice, která se skládá z epoxidu;
- 2) 5 až 25 % hmotnostních tvrdidla, které se skládá z první složky, což je první cykloalifatický nebo aromatický amin, a druhé složky, což je druhý polyamidový amin;
- a 3) 20 až 65 % hmotnostních inertního anorganického plnidla.

Tvrditelné polymerní prostředky podle předkládaného vynálezu jsou využitelné zejména ve spojení s polymerní ochranou k zajištění substrátu například trubek proti vlivům prostředí. Tyto prostředky slouží k zajištění výborné přilnavosti mezi substrátem a ochranným potahem, který se na tvrditelný prostředek aplikuje v době před vytvrdnutím. Nejvnitřnější vrstva ochranného potahu, obecně lepidlo, je po dobu tvrzení v dokonalém kontaktu s tvrditelným prostředkem. Výsledkem tohoto dokonalého spojení je schopnost interakce mezi tvrditelným prostředkem v souladu s předkládaným vynálezem a vrstvou lepidla.

Předkládaný vynález tak uvádí použití tvrditelného polymerního prostředku jako ochranného potahu na substrát, přičemž se

- (A) nanese tvrditelný polymerní prostředek v souladu s předkládaným vynálezem na substrát;
- (B) nanese vícevrstvý polymerní ochranný potah s vnitřní a vnější vrstvou přes tvrditelný polymerní prostředek tak, že nejvnitřnější vrstva je v dokonalém spojení s uvedeným tvrditelným polymerním prostředkem. vnitřní vrstva obsahuje netvrditelný polymerní aktivovaný teplem schopný interakce s tvrditelným prostředkem; a
- (C) ponechá tvrditelného prostředku vytvrdnout za udržení dokonalého spojení mezi vnitřní vrstvou a prostředkem.

Za třetí se vynález týká systému pro ochranu substrátu; systém tvoří

- (A) substrát;
- (B) první vrstva ve spojení se substrátem, která je tvořena tvrzeným polymerním prostředkem podle předkládaného vynálezu;
- (C) druhá vrstva ve spojení a interakci s první vrstvou obsahující teplem tající lepidlo;
- (D) polymerní ochranný potah tvořící třetí vrstvu ve spojení s druhou vrstvou.

Přehled obrázků na výkrese

Vynález je ilustrován na schematickém obrázku 1, který uvádí pohled na systém v souladu s předkládaným vynálezem, kde je rekuperovaný materiál po rekuperaci umístěn na substrátu; a obrázku 2, který uvádí průřez materiálem v souladu s předkládaným vynálezem podél linie 2-2 na obrázku 1.

Podrobný popis vynálezu

Prostředek v souladu s předkládaným vynálezem je při 20 °C v netvrditelné formě kapalný, takže je na substrát snadno aplikovatelný příslušnými prostředky, například nátěrem, lakem, nástřikem nebo ponořením. Viskozita prostředku v netvrzené formě měřená při 25 °C v souladu s ASTM-D1084, který je zde uveden mezi referencemi, je $3 \cdot 10^{-2}$ až $7 \cdot 10^{-2}$ m²/s (30 000 až 70 000 centipoise). Při této aplikaci je „tvrditelný prostředek“ uváděn také jako „základní nátěr“.

Všechna v popisu uvedená hmotnostní procenta tvrditelného prostředku se týkají netvrzeného prostředku.

Tvrditelný prostředek obsahuje 25 až 60 % hmotnostních, s výhodou 30 až 55 % hmotnostních, nejvýhodněji 35 až 50 % hmotnostních tvrditelného prostředku pryskyřicové látky, která obsahuje epoxid. Výhodné epoxidy zahrnují epoxidy bifenol A a epoxidy novolak nebo jejich směsi. Výhodné jsou zejména modifikované epoxidy jako směsi bifenol A diglycidyl ether polymeru a 10 % hmotnostních polyfunkční pryskyřice na základě 4-glycidyloxy-N-N-diglycidylanilinu. Tyto materiály jsou prodávány společností Ciba-Geigy pod obchodní značkou Araldit XULY 366. Výhodné je, aby pryskyřice a epoxid byly při 20 °C kapalné. Pryskyřicová složka s výhodou kromě epoxidu obsahuje netěkavá změkčovadla, například dibutylftalat, funkcionalizovaná epoxidová ředidla nebo směs epoxidových pryskyřic.

Tvrditelný prostředek zároveň obsahuje 5 až 25 % hmotnostních, s výhodou 10 až 20 % hmotnostních tvrdidla, které obsahuje nejméně dvě složky. První složkou je cykloalifatický nebo aromatický amin. Příkladem vhodného cykloalifatického aminu je 4,4'-methylen-bis-(2-ethyl-6-methylcyklohexylamin), 1,3-diaminocyklohexan, izoforondiamin a diaminomethan. Komerčně dostupné cykloalifatické aminy jsou dicyklohexylmethamin-4,4'-diamin od Pacific Anchor jako Amicuret PACM a další cykloalifatické aminy od Pacific Anchor pod obchodním označením Ancaminet 1770, 2049, 2167X a 2264X. Příklady vhodných aromatických aminů jsou 4,4'-methylen-bis-(2,6-diethylanilin), 4,4'-methylen-bis-(2-izopropyl-6-methylanilin), 4,4'-methylen-bis-(2,6-diizopropylanilin), 4,4'-methylen-dianilin, m-fenylene-diamine a 4,4'-methylen-bis-(2-ethyl-6-methylaniline) a směsi těchto aminů. Komerčně dostupné aromatické aminy zahrnují CMCTM 8401 od Rhone Poulenc a TonoxTM 60-40 od Uniroyal Chemicals. Zda se použije cykloalifatický nebo aromatický amin záleží na dostupných podmínkách tvrzení a požadovaných vlastnostech tvrzeného prostředku. Aromatické aminy například dobře tvrdí epoxidy pouze za zvýšených teplot nad 125 °C, zatímco cykloalifatické nemodifikované aminy dobře tvrdí epoxidy za jen mírně zvýšených teplot 50 až 80 °C. Obecně je první složka tvrdidla složkou hlavní, to je více než 50 % hmotnostních, s výhodou 60 % hmotnostních, ze stejného základu.

Druhou složkou je polyamidový amin. Tato složka slouží k zajištění dobré přilnavosti k polymer-nímu teplem aktivovanému tmelu, například teplem tajícím lepidlu, které tvoří vnitřní vrstvu polymerního potahu. Polyamidové aminy vytvrzují při poměrně nízkých teplotách, například teplotě místnosti. Vhodné polyamidové aminy jsou dostupné od společnosti Henkel pod obchodním názvem Versamid, např. VersamidTM 140, 125, 115 a 150 a od Pacific Anchor pod obchodním názvem Ancamide, např. AncadimeTM 260A, 350A, 375A a 400. Druhá složka obecně tvoří 10 až 45 % hmotnostních, s výhodou 15 až 40 % hmotnostních, nejvýhodněji 25 až 40 % hmotnostních celého tvrdidla ze stejného základu.

První i druhá složka jsou reagující tvrdidla. Pro zajištění tvrdnutí prostředku při menším než optimálním poměru smíchání obsahuje tvrdidlo často třetí složku, kterou je katalytické tvrdidlo. Příkladem vhodných katalytických tvrdidel jsou aniontové katalyzátory jako kovové alkoxidy, izokyanuráty a látky obsahující volné aminoskupiny. Zvláště vhodnými katalytickými tvrdidly jsou terciární aminy. Příkladem vhodných terciárních aminů jsou pyridin, 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)fenol, benzyldimethylamin, triethylendiamin a 1-methylimidazol. Komerčně

dostupný terciární amin je 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)fenol od Pacific Anchor pod obchodním názvem Ancamine K54. Je výhodné, aby byl terciární amin v prostředku přítomen v poměrně malém množství, to je méně než 10 % hmotnostních, s výhodou méně než 5 % hmotnostních, lépe méně než 3 % hmotnostních, zvláště méně než 2 % hmotnostních, nejvýhodněji než 1 % hmotnostních tvrdidla. Dále k minimalizaci negativního vlivu těkavosti terciárního aminu je výhodné, aby některý přítomný terciární amin měl nízkou těkavost, to je vysokou molární hmotnost a/nebo malou tenzi.

Množství tvrdidla se zvolí tak, aby stechiometrický poměr epoxidu a tvrdidla byl v rozsahu 1:0,8 až 1:1,5 s výhodou v rozsahu 1:0,9 až 1:1,3 nejvýhodněji 1:1. Dále se množství tvrdidla a tvrdicí směsi zvolí tak, aby tvrditelný prostředek bylo možno tvrdit z převážné části do 24 hodin při teplotě ne vyšší než 80 °C. „Tvrdit z převážné části“ znamená, že je prostředek dokonale vytvrzen alespoň z 50 % hmotnostních, s výhodou alespoň z 55 % hmotnostních, nejvýhodněji alespoň z 65 % hmotnostních, nejlépe alespoň z 80 % hmotnostních. Je výhodné, aby prostředek v souladu s předkládaným vynálezem při teplotě 80 °C vytvrdil z převážné části za méně než 1 hodinu, s výhodou za 2 až 30 minut. Toto poměrně rychlé tvrdnutí je výhodné pro zajištění dobré vazby k substrátu v krátkém čase, což je v exteriéru důležitý faktor.

Často je výhodné, aby tvrdidlo obsahovalo alespoň jednu látku, která je Bronstedovou bází. Bronsterova báze je sloučenina schopná přijímat proton, to je vodíkový ion. Bylo zjištěno, že pokud z tvrditelného polymerního prostředku vzniká bazický prostředek, získá se silná vazba a katodická nevodivost. Pro zajištění bazicity tvrzeného prostředku je výhodné použít přebytek Bronstedovy báze, to je množství větší než požadované k zajištění vytvrdnutí prostředku. Pro prostředky v souladu s předkládaným vynálezem se Bronstedova báze obecně přidává v množství alespoň 0,01 mol v přebytku nad nezbytné množství pro zajištění vytvrdnutí prostředku, s výhodou 0,01 až 2 mol v přebytku. Množství Bronstedovy báze musí být řízeno, aby se předešlo tvorbě tvrzeného polymerního prostředku, který nemá adekvátní tvrdost nebo odolnost na katodickou nevodivost, což jsou dvě vlastnosti, které mohou být nepříznivě ovlivněny přítomností velkého množství Bronstedovy báze. Dále, protože přítomnost přebytku Bronstedovy báze snižuje T_g tvrzeného polymerního prostředku, je nezbytné zajistit, aby byl přebytek omezen na množství, které zajišťuje zvýšenou vazbu a odolnost na katodickou nevodivost, ale nesnižuje T_g pod požadavky aplikace. Pro většinu aplikací je výhodné aby T_g bylo alespoň 80 °C, s výhodou alespoň 90 °C, nejlépe alespoň 100 °C. Obecně platí, že tvrditelný prostředek s vyšší T_g vykazuje vyšší účinnost při vyšších teplotách.

Dále je v tvrditelném prostředku přítomno inertní anorganické plnidlo, a to v množství 20 až 65 % hmotnostních, s výhodou 25 až 60 % hmotnostních, nejlépe 30 až 55 % hmotnostních celkové váhy tvrditelného prostředku. Obecně platí, že čím větší podíl inertního plnidla, tím lepší odolnost na katodovou vodivost. Limitujícím faktorem množství plnidla v prostředku je viskozita prostředku. Anorganické plnidlo může obsahovat jednu nebo více látek jako je síran barnatý, lithopone (tj. směs síranu barnatého, síranu zinečnatého a sulfidu zinečnatého), slída a oxid titaničitý. Za účelem získání kvalitní směsi je výhodné, aby velikost částic plnidla byla menší než 5 μm , s výhodou menší než 3 μm , nejlépe menší než 2 μm , to je 1 nebo 2 μm . Pro zlepšení disperze inertního plnidla může být toto potaženo spojovačem nebo dispergátorem.

Tvrditelný prostředek může obsahovat i další přísady v množství až 10 % hmotnostních, s výhodou do 8 % hmotnostních, nejlépe do 6 % hmotnostních tvrditelného prostředku. Tyto přísady jsou tixotropní látky (např. jíl), pigmenty (např. saze nebo oxid titaničitý), spojovače (např. silany), povrchově aktivní látky, dispergátory, stabilizátory, promotory, deaktivátory kovů, prostředky pro zlepšení konfekční lepivosti, promotory přilnavosti, hydroxysloučeniny (alifatické alkoholy nebo vodu) a další činidla. Dále až 5 % hmotnostních, s výhodou méně než 3 % hmotností, výhodněji méně než 2 % hmotnostních, například 0 až 2 % hmotnostních (za účelem zkrácení doby potřebné k jeho odpaření během tvrzení) tvrditelného prostředku může tvořit rozpouštědlo. Při některých aplikacích je ale nutné rozpouštědlo použít za účelem získání vhodné viskozity pro nanášení tvrditelného prostředku.

5 Tvrditelný prostředek se míchá před aplikací na substrát. Mísení lze provést všemi běžnými technikami. K maximalizaci užitečné doby tvrditelného prostředku je často výhodné dodávat tvrditelný prostředek ve formě dvou složek. Obě složky, obvykle v jedné
 10 obsahující epoxid (např. část A) a druhé tvrdidlo (tj. část B), lze spojit až na místě těsně před aplikací na substrát. Jedna nebo i obě složky mohou obsahovat anorganické plnidlo a další přísady. Pro snadné míchání je často výhodné, aby obě složky měli poměrně stejnou viskozitu. Dále mohou obě složky obsahovat různé pigmenty, takže je snadné zjistit, jestli bylo dosaženo
 15 rovnoměrného rozmíchání (směs má rovnoměrnou stejnou barvu). Pokud se prostředek skládá ze dvou složek, lze směsný poměr upravit v závislosti na aplikaci. Obvykle je ale mezi 40 dílů : 100 dílů a 100:40, s výhodou mezi 100:100 a 100:25 složky A ku složce B (hmotnostních dílů). bod vzplanutí tvrditelného prostředku v jedné, dvou nebo třech složkách v nevytvrzeném stavu je více než 60 °C, s výhodou více než 93 °C – měřeno podle ASTM D-93 (metoda uzavřené nádoby, která je uvedena mezi referencemi) nebo ekvivaletní metodou. tento
 20 vysoký bod vzplanutí umožňuje dopravu tvrditelného prostředku bez zvláštních opatření.

Substráty, pro které je ochranný prostředek určen jsou s výhodou protáhlé zejména válcovité objekty jako trubky a potrubí. Je výhodné, pokud je substrát kovový, např. železo, ocel nebo slitina. Způsob v souladu s předkládaným vynálezem lze použít k nanesení polymerního potahu
 25 na substrát a k ochraně nekrytých kovových substrátů. Tvrditelný prostředek lze aplikovat jako jeden nebo více potahů. Následující potahy lze aplikovat přímo na předešlé nebo na polymerní vrstvu, která s nimi má být v dokonalém spojení. Tvrditelný prostředek se aplikuje v množství, které po vytvrzení poskytuje potah 0,05 až 0,76 mm; s výhodou 0,05 až 0,64 mm; zejména 0,05 až 0,25 mm; nejvýhodněji 0,05 až 0,18 mm.

Před aplikací tvrditelného prostředku lze substrát předehřát na teplotu max. 120 °C, s výhodou max. 100 °C, výhodněji max. 90 °C, nejvýhodněji max. 80 °C. Vyšší teploty jsou nežádoucí, protože rychlost tvrdnutí je pak příliš velká a omezuje stupeň interakce tvrditelného prostředku s vnitřní vrstvou polymerního potahu. Substrát lze předehřát pomocí hořáku nebo jiného
 30 externího zdroje tepla, nebo pokud je substrátem plněné potrubí pomocí horké tekutiny nebo jiné látky v potrubí.

Tvrditelný prostředek se před úplným vytvrzením potahuje polymerním potahem, který se skládá z jedné nebo více polymerních vrstev, tj. dokud je značně nevytvrzený. Polymerní potah
 35 lze aplikovat všemi vhodnými metodami např. poléváním, stříkáním, balením, srážením, stlačováním, natíráním, ponořováním nebo elektrostatickým potahováním.

Přestože pro některé aplikace může být vhodná jednoduchá polymerní vrstva, je výhodné zvláště pro zajištění ochrany substrátů jako je potrubí, aby polymerní potah obsahoval dvě nebo více
 40 vrstev. V případě dvou vrstev je vnitřní vrstva ve spojení s tvrditelným prostředkem. Vrstvy obsahující polymerní potah mohou být ze stejného nebo různého materiálu a mohou mít stejné nebo různé fyzikální a chemické vlastnosti. Obecně je výhodné, aby vrstvy byly různé za účelem dosažení různých výsledků. Například vnitřní vrstva je obecně netvrzený polymerní teplem aktivovaný tmel schopný interakce s tvrditelným prostředkem. Výhodný polymerní teplem aktivovaný tmel je teplem tající lepidlo. Teplem tající lepidlo může být jakýkoliv tmel typicky používaný pro vazbu protikorozních potahů na kov a s výhodou tento, který se obecně používá pro vazbu potahů proti korozi, abrazi nebo poškození nárazem na potrubí, které je katodicky chráněno. Tato teplem tající lepidla jsou na bázi termoplastických polyamidů, polyolefinů, polyesterů, polyurethanů, polysulfidů. Výhodná jsou zejména teplem tající lepidla na bázi
 50 polyamidů, kopolymerů nebo terpolymerů ethylenu, zvláště výhodná pak ta, která obsahují kopolymery nebo terpolymery ethylenu s vinylacetátem, maleinanhidridem, kyselinou akrylovou, kyselinou methakrylovou nebo alkylakryláty ethylakrylát. Pokud je žádoucí ochrana při poměrně vysoké teplotě, např. vyšší než 100 °C, je výhodné, aby lepidlo obsahovalo polypropylen nebo modifikovaný polypropylen, jak je uvedeno v mezinárodní přihlášce vynálezu
 55 PCT/US93/11 686, zveřejněné pod č. WO 9 412 581 A1 (Raychem Corporation,

zareg. 2. 12. 1993), který je zde uveden mezi odkazy. Lepidlo může obsahovat i různé přísady, např. vosky, pryže, stabilizátory a pigmenty. vnitřní vrstva se na povrch vnější vrstvy obecně aplikuje natíráním, stříkáním nebo jinými vhodnými způsoby.

5 Vnější vrstva s výhodou tvarovaný materiál. Zvláště výhodné je, aby vnější vrstvu tvořil rekuperovatelný materiál, obecně obal, plát, trubice nebo páska. Polymerní materiál byl během výroby zesíten ke zlepšení udržení požadovaných rozměrů. Jeden způsob výroby rekuperovatelných výrobků obsahuje tvarování polymerního materiálu do požadované tepelně stálé formy, následné zesílení polymerního materiálu, zahřátí výrobku na teplotu nad teplotu tání
10 krystalů polymeru (nebo u amorfních materiálů teplotu změknutí polymeru), zformování výrobku a ochlazení výrobku ve zformovaném stavu tak, že se výrobek tento zformovaný tvar udrží. Při použití, protože zformovaný tvar výrobku není tepelně stálý, způsobí zahřívání hořákem nebo jiným zdrojem tepla, že výrobek převezme svůj původní tepelně stálý tvar a v mnoha případech je vyroben tak, že se smrští a substrát. Vnější vrstva působí ochranu substrátu proti vlivům
15 prostředí a je důležité, že tvrditelný prostředek vytvrdne při teplotě, která nezpůsobí roztání nebo roztečení vnější vrstvy. Vnější vrstva s výhodou obsahuje polyolefin jako polyethylen nebo polypropylen a pro některé aplikace i elastomery nebo pryže jako akrylovou pryž, EPDM, nitrilovou nebo butylovou pryž. Stejně jako vnitřní vrstva může i vnější vrstva obsahovat přísady jako vosky, pryže, stabilizátory, promotory zesílení a pigmenty.

20 Tvrditelné prostředky v souladu s předkládaným vynálezem jsou využitelné zejména pro zajištění dobré odolnosti na katodickou nevodivost. Katodická nevodivost je výsledkem přiloženého elektrického proudu, který se u trubek používá jako ochrana proti korozi železa ocelových trub. Mnohé lepicí prostředky používané pro vazbu ochranného potahu na trubky jsou negativně
25 ovlivňovány přiloženým elektrickým proudem. Výsledkem je oslabení vazby a odtržení lepidla od trubky, což ponechá část trubky vystavenou korozivním podmínkám prostředí.

Tvrditelné prostředky v souladu s předkládaným vynálezem lze použít pro přípravu systému v souladu s předkládaným vynálezem. Substrát, často protáhlého tvaru jako trubka nebo spoj
30 trubek, se alespoň částečně potáhne první vrstvou, která obsahuje tvrditelný prostředek v souladu s předkládaným vynálezem. První vrstva je v kontaktu a s výhodou zcela obklopena nebo potažena druhou vrstvou, což je tepelně aktivovatelný tmel jako teplem tající lepidlo. Druhá vrstva je v interakci s první za vzniku silné vazby obecně z důvodu interakce během tvrdnutí tvrditelného prostředku. Druhá vrstva je ve spojení a s výhodou zcela obklopena nebo potažena
35 třetí vrstvou, což je polymerní potah. Polymerní potah může být ve formě pásky, obalu, trubice, plátu, filmu nebo jiné samonosné vrstvy. Polymerní potah je často tepelně rekuperovatelný výrobek, který byl dopředu vytvarován a který je schopen se přizpůsobit tvaru substrátu. Pro snadné použití se často druhá vrstva připojuje ke třetí např. natíráním před spojením druhé vrstvy s první.

40 Vynález je ilustrován schématem, kde Obrázek 1 ukazuje systém v souladu s předkládaným vynálezem. tepelně rekuperovatelný výrobek 2 ve formě polymerní trubice byl rekuperován na substrát 4, což je trubka. Trubka je potažena základní vrstvou tvořenou tvrditelným prostředkem 6. Vrstva lepidla 8, která může být částí tepelně rekuperovatelného výrobku 2 leží mezi
45 tvrditelným prostředkem 6 a vnější vrstvou 10 tepelně rekuperovatelného výrobku 2.

Obrázek 2 ukazuje pohled na příčný řez podél linie 2-2 na Obrázku 1. Na tomto obrázku lze vidět základní vrstvu 6, vrstvu lepidla 8 a vnější polymerní vrstvu 10.

50

Příklady provedení vynálezu

Vynález je ilustrován následujícími příklady:

55

Příklady 1 až 8

- Složky uvedené v tabulce I pro každý příklad byly připraveny smísením 100 g epoxidu (složka A) s uvedeným množstvím předem smíchaných zbývajících složek (složka B) za vzniku tvrditelných prostředků v poměru vyjádřeném hmotnostními procenty. Každý z prostředků byl nanesen natíráním na substrát a ponechán tvrdnout 7 dní při teplotě místnosti (25 °C), 16 h při 80 °C nebo 16 h při 120 °C. Následně byla měřena sklo–tranzitní teplota pomocí tepelného mechanického analyzátoru (TMA).
- Kvalita všech tvrditelných prostředků byla měřena na odolnost na katodickou nevodivost následně po postupu ASTM G–42, který je zde uveden mezi referencemi. Při tomto testu byly na 80 °C, předehřátý čerstvě krátce přezhavené ocelové trubky s vnějším průměrem 57 mm a délkou 0,3 m a na jejich povrch byl natíráním nanesen tvrditelný prostředek. Na potaženou trubku byla nanášena vnější tepelně smrštelná vrstva vyrobená z prostředku obsahujícího polyethylen s vysokou hustotou, ethylen/methylakrylát kopolymer, ethylen–propylen dienovou pryž (EPDM), saze a antioxidanty byla potažena tepelně tajícím lepidlem obsahujícím terpolymer ethylenu, ethylakrylátu a akrylové kyseliny a rekuperována zahříváním propanovým hořákem. Konec trubky, který měl být ponořen, byl utěsněn vodotěsným uzávěrem. Uprostřed trubky byla skrz povrch a lepidlo (ale ne skrz trubku) provrtána 6 mm díra kvůli odhalení povrchu trubky v tomto místě. trubka pak byla ponořena do roztoku elektrolytu obsahujícího vodu a 1% hmotnostní chloridu sodného, 1% hmotnostní síranu sodného a 1% hmotnostní uhličitany sodného. Na trubku bylo vloženo napětí 1,5 V a tak z trubky vytvořena katoda v roztoku elektrolytu, který obsahoval také anodu. Vzorek a roztok elektrolytu byly ponechány 30 dní při teplotě 80 °C. Trubka pak byla vyjmuta a prostor kolem otvoru revidován pro zjištění rozsahu narušení, jehož přibližný poloměr byl zředěn v mm a zaznamenán.

Prostředky obsahující velké množství inertního plnidla vykázaly dobrou odolnost na katodickou nevodivost, to je poloměr narušení menší než 25 mm.

Tabulka I

Materiál/Test	Příklad							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Epoxid 1	45,1 %	67,9 %	63,2 %	48,8 %	66,2 %	46,5 %	50,0 %	61,2
Amin 1	6,1 %	3,2 %	3,9 %	5,1 %	6,9 %	2,9 %	2,4 %	8,3 %
Amin 2	14,3 %	18,2 %	22,1 %	11,9 %	16,1 %	16,2 %	13,4 %	19,4 %
Plnidlo 1	30,9 %	6,1 %	6,6 %	31,0 %	6,3 %	30,7 %	30,9 %	7,0 %
Přísady	3,6 %	4,6 %	4,2 %	3,2 %	4,5 %	3,7 %	3,3 %	4,1 %
Stech. Poměr	1:1,3	1:1	1:1,3	1:1	1:1	1:1,3	1:1	1:1,3
Část B (g)	121,5	47,3	58,3	105,0	52,0	114,9	100,0	63,4
CD při 80 °C (mm)	19,5	55,5	73,5	14	37	22,5	17,5	62,5
T _g (7 dní/25 °C)	44,3	46,3	49,4	41,0	42,8	45,8	44,1	47,5
T _g (16 h/25 °C)	94,2	98,2	97,7	95,5	94,9	94,9	95,9	96,4
T _g (16 h/120 °C)	96,2	144,4	113,9	135,1	138,8	111,9	141,4	106,6

Poznámky k Tabulce I:

- Epoxid 1 je směs bisfenol A diglycidyl ether polymeru a 10 % hmotnostních polyfunkční pryskyřice na bázi 4–glycidylloxy–N–N–diglycidyl anilinu prodávané společností Ciba–Geigy pod obchodním názvem Araldite™ XULY 366. To je složka A.

- Amin 1 je polyamidový amin prodávaný společností Henkel pod obchodním názvem Versamid™ 140.

Amin 2 je aromatický amin prodávaný společností Rhone Poulenc pod obchodním názvem CMD™ 8401.

Plnidlo 1 je síran barnatý (barytes) s velikostí částic menší než 5 μm prodáváný společností Whittaker, Clark & Daniels.

Přísady jsou směs thixotropních sazí, aminosilanu, činidla kontrolujícího průtok/úroveň hladiny a alkoholu.

Stech. poměr je stechiometrický poměr epoxidu ku tvrdidlu.

Složka B je celkové množství složky B v gramech přidané ke 100 g složky A.

CD při 80 °C je průměr okruhu v milimetrech při testu katodické nevodivosti při 80 °C.

T_g je sklo-tranzitní teplota prostředku po tvrzení za různých podmínek.

Příklad 9 (srovnávací příklad)

Za účelem zjištění účinnosti prostředku v souladu s předkládaným vynálezem v porovnání s běžnými směsnými epoxidovými práškovými prostředky byl připraven prostředek podle Příkladu 1 US patentu 3 876 606 (Kehr 8. 4. 1975), který je zde uveden mezi referencemi. V práškové formě byl připraven a na trubku předehřátou na 230 °C nanesen prostředek obsahující 42,6 % hmotnostních polyglycidyl etheru, 0,4 % hmotnostních prostředku upravujícího tok, 0,4 % hmotnostních katalyzátoru (2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)fenol), 2,1 % hmotnostních barviva (oxid chromu a oxid titaničitý), 0,1 % hmotnostních halogenovaného ftalokyaninu, 51,1 % hmotnostních síranu barnatého a 3,3 % hmotnostních azealového dihydrazidu. Prášek okamžitě roztál za vzniku pevného potahu. Trubka byla testována výše zmíněným postupem ASTM G-42 při trojím různém typu podmínek: při 60 °C a 6 V o 6 dní; při 60 °C a 1,5 V po 30 dní a při 80 °C a 1,5 V po 30 dní. Výsledky uvedené v Tabulce II ukázaly, že při všech typech podmínek dochází k rozkladu potahu za vzniku puchýřů takového rozsahu, že bylo možno potah z trubky zcela odloupnout.

Příklady 10 až 13

Podle postupu uvedeného v Příkladech 1 až 8 byly připraveny tvrditelné prostředky uvedené v Tabulce III. Příklad 12 byl srovnávací. Každý z prostředků obsahoval dvě složky. Složka A obsahovala epoxid a složka B obsahovala tvrdidlo. Prostředky byly nanесeny na trubku předehřátou na 60 °C při 60 °C testu, na 80 °C při 80 °C testu a pokryty výše popsáním adhezivním polyethylenovým potahem. Při 60 °C testu adhezivní vrstva obsahovala terpolymer polyethylenu, ethylenakrylátu a akrylové kyseliny. Účinnost na katodickou nevodivost byla měřena za stejných podmínek jako v Příkladu 9.

Výsledky uvedené v Tabulce II ukazují, že prostředek v souladu s předkládaným vynálezem má při 60 °C a 80 °C obecně dobrou účinnost. poloměr katodické nevodivosti menší než 25 mm byl považován za dobrý.

V příkladech 10 a 13 byla podle ASTM D-1000 měřena síla odloupenutí při 23 °C, 60 °C a 80 °C. ASTM D-1000 je zde uveden mezi referencemi. Dále byl v příkladu 10 test proveden při 110 °C za použití lepidla a potahu na bázi polypropylenu podle mezinárodní přihlášky vynálezu PCT/US93/11 686, zveřejněné pod WO 9412 581 A1. Při testu odloupenutí byla trubka s tvrditelným prostředkem a rekuperovanou polymerem potaženou krycí vrstvou nařezána na testovací vzorky o šířce 25 mm. Každý vzorek byl rozříznut ve směru trubky za vzniku volného konce, který byl upevněn do čelistí Instront testovacího zařízení. Po vytemperování vzorku na požadovanou teplotu (23, 60, 80 nebo 110 °C) v termokomoře testovacího zařízení byl nastavena rychlost vzdalování čelistí Instront testovacího zařízení na 51 mm/min. velikost síly potřebné na odloupenutí vrstvy z trubky bylo zaznamenáno v librách na palec (pli). Výsledky jsou uvedeny

v Tabulce IV. Ve všech případech kromě jednoho došlo k narušení adheze k polymerní krycí vrstvě. Jediná výjimka označená AP ukázala narušení adheze k základnímu nátěru.

5 Tabulka II

Výsledky katodické nevodivosti (poloměr v mm)

Podmínky testu	Příklad				
	9	10	11	12□	13
60 °C/6 V/6 dní	B,D*	6	AP*	11	–
60 °C/1,5 V/30 dní	B,D	7	AP	12	11
80 °C/6 V/30 dní	TD	13	20	TD	16

*Poznámky k Tabulce II:

10

B znamená puchýře na potahu

D znamená částečné porušení potahu

TD znamená úplné zničení potahu a oddělení od trubky

AP znamená vadu adheze k základnímu nátěru

15

* znamená srovnávací příklad.

Tabulka III

20 Hmotnostní procenta

Materiál	Příklad			
	10	11	12	13
Epoxid 1	50,0	50,0		47,8
Epoxid 2			51,3	
Amin 1	5,0	11,6		4,6
Amin 2		5,0		
Amin 3			23,7	
Amin 4			4,9	
Amin 5	9,8			9,0
Amin 6	1,0			0,9
Plnidlo 1	30,4	30,3		31,9
Plnidlo 2			15,7	3,8
Přísada 1	3,8	3,1		2,0
Přísada 2			4,4	
Plnidlo 1 umístění	100 % B	100 % B		34,2 % A, 65,8 % A
Plnidlo 2 umístění			100 % A	100 % A
A/B směsný poměr	100/ 100	100/ 100	100/40	100/60

Poznámky k Tabulce III:

25 Epoxid 1 je směs bisfenol A diglycidyl ether polymeru a 10 % hmotnostních polyfunkční pryskyřice na základě 4-glycidyl oxy-N-N-diglycidylanilinu prodáváného společností Ciba-Geigy pod obchodní značkou Araldite™ XULY 366.

Epoxid 2 je bisfenol A epoxid prodáváný společností Shell pod obchodní značkou Epon™ 828.

30 Amin 1 je polyamidový amin prodáváný společností Henkel pod obchodním názvem Versamid™ 140.

Amin 2 je aromatický amin prodáváný společností Rhone Poulenc pod obchodním názvem CMD™ 8401.

35

Amin 3 je polyamidový amin prodáváný společností Henkel pod obchodním názvem VersamidTM 125.

Amin 4 je DMAPA (dimethylaminopropylamin).

Amin 5 je cykloalifatický amin dicyklohexylmethamin-4,4'-diamin prodáváný společností Pacific Anchor pod obchodním názvem AmicureTM PACM.

Amin 6 je terciární amin 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)fenol prodáváný společností Pacific Anchor pod obchodním názvem AmicureTM K54.

Plnidlo 1 je síran barnatý (barytes) s velikostí částic menší než 5 µm prodáváný společností Whittaker, Clark & Daniels.

Plnidlo 2 je lithipone s velikostí částic menší než 5 µm prodáváný společností Sachtleben Chemie GmbH.

Přísada 1 je směs tixotropních sazí, aminosilanu, činidla regulujícího tok/hladinu a alkoholu.

Přísada 2 je směs sazí, silanu a činidla regulujícího tok/hladinu.

Umístění plnidla 1 a 2 určuje jeho výskyt ve složce A, resp. B. A/B směsný poměr je hmotnostní podíl složky A ku B.

Tabulka IV

Síla pro odloupenutí (libry/palec)

Příklad	60 °C vzorky		80 °C vzorky		110 °C vzorky	
	23 °C	60 °C	23 °C	80 °C	23 °C	110 °C
10	22,5 AP	1,1	14,5	2,2	20,2	0,7
14	25,0	0,7	18,7	1,2	—	—

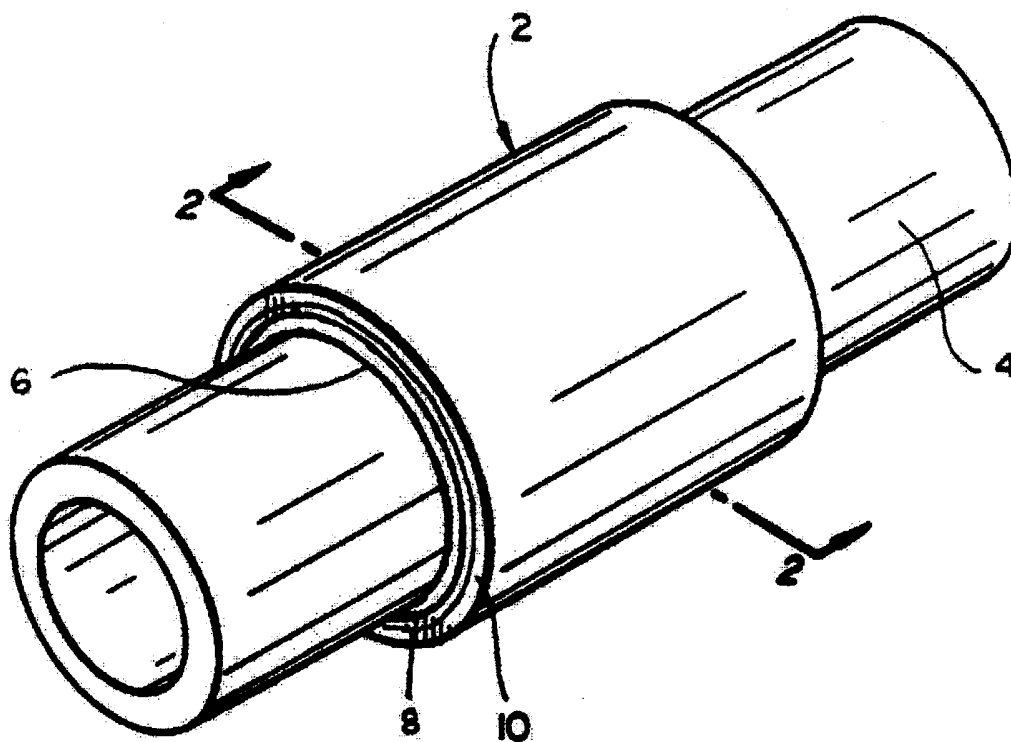
Průmyslová využitelnost

K ochraně substrátů jako jsou kovové trubky, spoje trubek a potrubí před korozi, mechanickým poškozením vznikajícím abrazí nebo expozicí sluncem, oleji, vlhkostí nebo jinými vlivy, lze na vnější povrch potrubí použít ochranný povlak. Ochranná vrstva je často polymerní a může být ve formě polymerní pásky, která je potažena tmelovou vrstvou a následně přidána na potrubí, nebo ve formě polymerní vrstvy, která na potrubí nastříkuje, nebo natírá, nebo ve formě nataveného epoxidového potahu, který byl vyroben již u výrobce. Alternativně může být ochranná vrstva v rekuperovatelné formě například jako tepelně stažitelná polymerní páska, obal nebo plát, který se rekuperuje na potrubí nebo substrát. Tyto rekuperační materiály jsou použitelné zejména při ochraně svárů potrubí nebo spojení vytvořených při opravě nebo úpravě potrubí např. při spojování dvou kusů potrubí k sobě. Použití rekuperovatelných materiálů umožňuje provedení ochrany bez nutnosti obtížné, časově náročné a technicky citlivé procedury. K těmto účelům lze použít prostředek v souladu s předkládaným vynálezem.

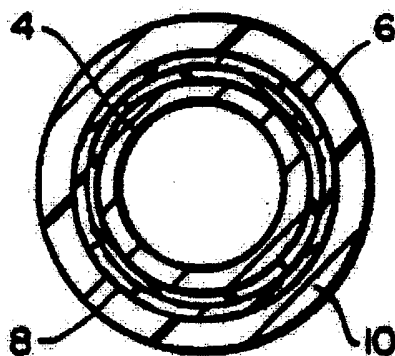
PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Tvrditelný polymerní prostředek, **vyznačující se tím**, že je při 20 °C kapalný a obsahuje 25 až 60 % hmotnostních pryskyřice, která se skládá z epoxidu; 5 až 25 % hmotnostních tvrdidla, které se skládá z první složky, což je cykloalifatický nebo aromatický amin, a druhé složky, což je polyamidový amin; a 20 až 65 % hmotnostních inertního anorganického plnidla.
- 10 2. Tvrditelný polymerní prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že tvrdidlo dále obsahuje třetí složku, což je terciární amin.
- 15 3. Tvrditelný polymerní prostředek podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že tvrdidlo dále obsahuje Bronstedovu bázi.
- 20 4. Tvrditelný polymerní prostředek podle kteréhokoliv nároku 1 až 3, **vyznačující se tím**, že průměrná velikost částic anorganického plnidla je menší než 5 μm a obsahuje síran barnatý, lithopone, oxid titaničitý, slídu nebo jejich směs.
- 25 5. Tvrditelný polymerní prostředek podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že stechiometrický poměr epoxidu ku tvrdidlu je v rozsahu 1:0,8 až 1:1,5 s výhodou 1:1.
- 30 6. Tvrditelný polymerní prostředek podle kteréhokoliv nároku 1 až 3, **vyznačující se tím**, že má teplotu vzplanutí více než 60 °C.
- 35 7. Použití tvrditelného polymerního prostředku podle nároku 1 k vytváření systému pro ochranu substrátu, přičemž se tvrditelný polymerní prostředek aplikuje jako první vrstva přímo na substrát; vícevrstvý ochranný potah mající vnitřní vrstvu a vnější vrstvu přes tvrditelný polymerní prostředek se aplikuje tak, že vnitřní vrstva je v přímém kontaktu s polymerním prostředkem a obsahuje netvrditelný polymerní, teplem aktivovaný tmel schopný interakce s tvrditelným polymerním prostředkem; a tvrditelný polymerní prostředek se ponechá tvrdnout při udržení přímého kontaktu mezi vnitřní vrstvou a polymerním prostředkem.
- 40 8. Použití tvrditelného polymerního prostředku podle nároku 7, přičemž teplem aktivovaný tmel obsahuje teplem tající lepidlo, s výhodou teplem tající lepidlo na bázi polyamidu, kopolymeru ethylenu nebo terpolymeru ethylenu.
- 45 9. Použití tvrditelného polymerního prostředku podle nároku 7, přičemž ochranný potah je tepelně rekuperovatelný materiál.
- 50 10. Systém pro ochranu substrátu, **vyznačující se tím**, že obsahuje substrát; první vrstvu v kontaktu se substrátem, která obsahuje tvrditelný polymerní prostředek podle nároku 1, který se tvrdí jako kapalina při 20 °C; druhou vrstvu, která je v kontaktu a v interakci s první vrstvou, a která obsahuje teplem tající lepidlo; třetí vrstvu, která je v kontaktu s druhou vrstvou, a která je ochranným potahem.

1 výkres



Obrázek 1



Obrázek 2

Konec dokumentu