



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 309276

(13) B1

(51) Int Cl<sup>7</sup> C 08 L 23/10

### Patentstyret

---

(21) Søknadsnr	19951083	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1995.03.21	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1995.03.21	(30) Prioritet	1994.03.22, IT, MI94A000531
(41) Alm. tilgj.	1995.09.25		
(45) Meddelt dato	2001.01.08		

(71) Patenthaver	Montell North America Inc, P.O. Box 15439, Wilmington, DE 19850-5439, US
(72) Oppfinner	Gian Luigi Rigosi, Ferrara, IT Roberto Marzola, Ferrara, IT
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, 0306 Oslo

---

(54) **Benevnelse** Polypropylenmateriale med tunge mineralske fyllstoffer, fremgangsmåte for belegging av metallrør med materialet, og slike metallrør

(56) **Anførte publikasjoner** DE 2558483, EP A 101650

(57) **Sammendrag** Materiale omfattende en propylen-polymermatriks inneholdende (i vektprosent av hele materialet):

A) 60-90 % av ett eller flere tunge mineralfyllstoffer med densitet lik eller større enn 3;

B) 0,1-4 % av et blandbarhetsmiddel for fyllstoffet/fyllstoffene; og materialet har MI fra 1 til 10 g/10 min, bruddforlengelse fra 1,5 til 100 % og bøyemodul fra 3000 til 10.000 MPa.

Den foreliggende oppfinnelse angår et polypropylen-materiale med et høyt innhold av tunge mineralfyllstoffer. Materialet er særlig egnet for belegging av metallrør ved ekstrudering.

Det er kjent at polyolefiner, og polypropylen-polymerer i særdeleshet, hensiktsmessig kan anvendes til å belegge den utvendige overflate av metallrør som skal anvendes til transport av væsker og gasser. Faktisk gjør propylenpolymerer det mulig å oppnå belegg som er svært bestandige mot korrosjon og som har optimale mekaniske egenskaper. Dersom rørene belagt med disse polymerer imidlertid skal anvendes som sjøledninger, må de ofte påføres ekstra ytre lag av tunge materialer, særlig sement, for å hindre rørledningene i å flyte opp. Disse ekstra lag er både

Det er fortsatt behov for et materiale som vil gjøre det mulig å oppnå belegginger med god balanse mellom vekt, korrosjonsbestandighet og høye mekaniske egenskaper, uten å måtte påføre ekstra lag av tunge materialer.

Som svar på det ovennevnte behov tilveiebringer denne oppfinnelse et propylenpolymermateriale som inneholder en stor mengde av ett eller flere tunge mineralfyllstoffer. Materialene er lette å påføre metallrørens utvendige overflate slik at det oppnås enkelt- eller flerlagsbelegg som har den ovennevnte balanse mellom egenskaper.

Flerlagsbeleggene kan omfatte flere lag med plastmaterialer som har forskjellige egenskaper, f.eks. skummede plastmaterialer.

Med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes et materiale omfattende en propylenpolymer-matriks, hvor materialet har kjennetegnene angitt i krav 1. Materialet inneholder således, i vektprosent av hele materialet:

- A) 60 - 90 %, fortrinnsvis 65 - 85 %, mer foretrukket 75 - 85 %, av ett eller flere tunge mineralfyllstoffer med densitet lik eller større enn  $3 \text{ g/cm}^3$ , som f.eks. bariumsulfat eller zirkoniumsilikater;
- B) 0,1 - 4 %, fortrinnsvis 0,5 - 2 %, av et blandbarhetsmiddel for fyllstoffene, fortrinnsvis valgt blant stearinsyrederivater, som uorganiske stearater og stearamider, f.eks. Ca- og Zn-stearater;

idet materialet har en smelteindeks (i henhold til ASTM D 1238, betingelse L) på fra 1 til 10 g/10 min, fortrinnsvis fra 1,7 til 6 g/10 min, en bruddforlengelse (ASTM D 638) på fra 1,5 til 100 %, fortrinnsvis fra 3 til 100 %, og en bøyemodul (ASTM D 790) på fra 3000 til 10.000 MPa.

Med oppfinnelsen tilveiebringes også en fremgangsmåte for belegging av den utvendige overflate av et metallrør ved å ekstruderingsbelegge overflaten med materialet ifølge oppfinnelsen.

Videre tilveiebringes med oppfinnelsen metallrør som har en ytre overflate belagt med et lag av materialet ifølge oppfinnelsen.

Materialet over kan lett påføres på den ytre overflate av metallrør ved anvendelse av ekstruderings teknikker kjent i faget, fordi materialet har tilstrekkelig høy viskositet i smeltet tilstand til å motstå spenningen det utsettes for med tradisjonelle beleggingsprosesser slik at det unngås problemer med smeltebrudd. For å oppnå optimal klebing til røroverflaten er det best å belegge denne med et lag av et smelteklebe-materiale av den type som vanligvis anvendes i faget (f.eks. basert på maleinsyreanhydrid-modifisert polypropylen) før materialet ifølge oppfinnelsen påføres.

Propylenpolymerene som kan anvendes i materialet ifølge den foreliggende oppfinnelse omfatter:

- 1) isotaktisk polypropylen;
- 2) krystallinske kopolymerer av propylen og etylen og/eller andre  $\alpha$ -olefiner som 1-buten, 1-heksen, 1-okten og 4-metyl-1-penten; og
- 3) heterofase-polymerer fremstilt ved mekanisk blanding eller sekvensiell polymerisering, omfattende en fraksjon som inneholder en propylen-homopolymer eller kopolymerer av dem nevnt i (2), og en kopolymer-fraksjon som inneholder elastomere kopolymerer, så som etylen-propylen-gummier (EPR) eller etylen-propylen-dienmonomer-gummier (EPDM).

Eksempler på blandbarhetsmidler for fyllstoffene innbefatter materialer som er forskjellige fra stearinsyre-derivatene, f.eks. maleinsyreanhydrid-modifisert polypropylen eller polypropylen modifisert med andre forbindelser som inneholder karboksylgrupper, vinyl-substituerte alkoksysilaner og peroksider.

De beste verdier for bruddforlengelse (lik eller større enn 3 %) oppnås imidlertid med stearinsyre-derivater.

Materialene ifølge den foreliggende oppfinnelse kan fremstilles med kjente teknikker for fremstilling av blandinger av olefinpolymerer og fyllstoffer. For eksempel kan det anvendes Banbury-, Buss- eller Brabender-blandere ved temperaturer fra 180 °C til 260 °C.

#### Eksempel 1

Følgende materialer ble tilført i en blandemaskin av type Buss-200 (vektprosent):

Polypropylen-homopolymer med MI = 6 g/10 min	21,5 %
Bariumsulfat	76 %
Kalsiumstearat	0,5 %
Polypropylen-homopolymer med MI = 10 g/10 min	2 %

Begge propylen-homopolymerene over hadde en isotaktisk indeks i xylen ved værelsestemperatur på 96 %. Bariumsulfatet var "Barite Primera P 25", med densitet 4,4, produsert av Minerals Girona S.A. og markedsført av Hüls & Capelli.

Materialene over ble ekstrudert ved en temperatur på 230 °C i en Buss-blander.

En del av det resulterende materiale ble anvendt ved et ekstruderingsforsøk i en enkeltskrueekstruder med flatdyse ved en temperatur på ca. 190 °C. Det ble derved oppnådd et homogent ekstrudat uten at det oppsto problemer med smeltebrudd. Dette viser at materialet er egnet i ekstruderingsprosesser for belegging av rør.

For å bestemme de mekaniske egenskaper ble en øvrig del av materialet anvendt til å fremstille prøvestykker i form av 120 mm x 120 mm x 3 mm plater ved sprøytstøping ved 230°C.

MI, densitet og mekaniske egenskaper for det ovennevnte materiale er vist i tabell 1.

#### Sammenligningseksempel 1

Følgende materialer ble fylt i en 2 l Banbury-mikser (vektprosent):

Propylen-homopolymer med MI = 3,5 g/10 min	35 %
Bariumsulfat	65 %

Propylen-homopolymeren over hadde en isotaktisk indeks på 96 %. Bariumsulfatet var det samme som i eksempel 1.

De ovennevnte materialer ble blandet i Banbury-mikseren i 3 min ved en temperatur på 220 °C. Det resulterende materiale ble tatt ut og en del av dette anvendt til samme ekstruderingsforsøk som i eksempel 1. Denne gang oppsto det imidlertid smeltebrudd og det var derfor umulig å arbeide med.

For å bestemme de mekaniske egenskaper ble en annen del av materialet anvendt til fremstilling av prøvestykker som i eksempel 1. MI, densitet og egenskaper for det ovennevnte materiale er vist i tabell 1.

5

Tabell 1

	<u>Eksempel 1</u>	<u>Sammenlign. eks. 1</u>
Densitet (g/cm <sup>3</sup> )	2,2	1,85
MI (g/10 min)	5,3	1,4
Bøyemodul (MPa)	5000	2000
Bruddforlengelse (%)	45	30

Anm.: Densitet ble målt i henhold til BS 4370.

10 Eksempel 2

Følgende materialer ble tilført en 65 cm<sup>3</sup> Brabender-mikser (vektpro-senter):

Polypropylen-homopolymer med MI = 3,35 g/10 min	23,5 %
Zirkoniumsilikat	76 %
Kalsiumstearat	0,5 %

15 Propylen-homopolymeren over var den samme som i sammenlignings-  
eksempel 1; zirkoniumsilikatet var "Zircon 30 MY" med densitet 4,6 produsert av  
Tisand Ltd. (Sør-Afrika) og markedsført av Cam Prodotti S.p.A., som hadde et ZrO<sub>2</sub>-  
innhold over 65 vekt%.

20 De ovennevnte materialer ble blandet i Brabenderen i 3 minutter ved  
temperatur 220 °C. Det således oppnådde materiale ble tatt ut og en del av det  
anvendt i samme ekstruderingsforsøk som i eksempel 1. Som i eksempel 1 var i dette  
tilfelle det fremstilte ekstrudat også homogent og det var ingen problemer med  
smeltebrudd.

25 For å bestemme de mekaniske egenskaper ble en øvrig del av materialet  
anvendt til å fremstille prøvestykker som i eksempel 1. De resulterende egenskaper  
var som følger:

Densitet	2,34 g/cm <sup>3</sup>
MI	6,2 g/10 min
Bøyemodul	5800 MPa
Bruddforlengelse	5 %

5 Med denne oppfinnelse tilveiebringes følgelig et propylenpolymer-  
materiale med et høyt innhold av tunge mineralfyllstoffer, og som er anvendelig til  
belegging av metallrør.

10

#### P a t e n t k r a v

1. Materiale omfattende en propylen-polymermatriks,  
karakterisert ved at det inneholder, i vektprosent av hele materialet:

- 15 A) 60 - 90 % av ett eller flere tunge mineralfyllstoffer med densitet lik eller  
større enn 3 g/cm<sup>3</sup>;
- B) 0,1 - 4 % av et blandbarhetsmiddel for fyllstoffet/fyllstoffene;  
idet materialet har en smelteindeks fra 1 til 10 g/10 min, en bruddforlengelse fra 1,5  
til 100 % og en bøyemodul fra 3000 til 10.000 MPa.

20

2. Materiale ifølge krav 1,  
karakterisert ved at blandbarhetsmidlet for fyllstoffet/fyllstoffene er et  
stearinsyre-derivat.

25

3. Materiale ifølge krav 2,  
karakterisert ved at stearinsyre-derivatet er et uorganisk stearat eller et  
stearamid.

30

4. Materiale ifølge krav 1,  
karakterisert ved at det tunge mineralfyllstoff er bariumsulfat eller et  
zirkoniumsilikat.

5. Fremgangsmåte for belegging av den utvendige overflate av et metallrør, karakterisert ved at den omfatter det trinn å ekstruderingsbelegge overflaten med materialet ifølge krav 1.

5

6. Metallrør, karakterisert ved at det har en ytre overflate belagt med et lag av materialet ifølge krav 1.