NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **312638** (13) B1

(51) Int Cl[7] C 09 D 5/00, 5/08, 163/00, B 05 D 1/36, 7/14, F 16 L 58/10

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19964470	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1996.10.21		
(24) Løpedag	1996.10.21	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	1997.04.28	(30) Prioritet	1995.10.26, FR, 95012637
(45) Meddelt dato	2002.06.10		

(71) Patenthaver Elf Atochem SA, 4/8, Cours Michelet, F-92800 Puteaux, FR
(72) Oppfinner Régis Jacquemet, Evreux, FR
Patrice Perret, Serquigny, FR
(74) Fullmektig Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgansmåte for belegning av en metalloverflate**

(56) Anførte publikasjoner DE C 3422920

(57) Sammendrag

En metalloverflate er belagt med en termoplastisk polymer som oppviser en avpillingsstyrke ved 130°C på over 400 N/5 cm, målt i henhold til DIN 30 670.

Denne verdi kan oppnås ved mellom metallet og termoplasten å anbringe et sjikt av epoksyharpiks med en T_g-verdi over 120°C mot metallet og på dette et sjikt av polypropylenbasert bindemiddel.

Oppfinnelsen finner særlig anvendelse for belegning av de ytre overflater av rør.

Foreliggende oppfinnelse angår belegning av metalloverflater med en termoplastisk polymer og særlig angår den belegning av rør.

En måte for å oppnå denne avpillingsstyrke er for eksempel, mellom metallet og det termoplastiske sjikt, å anordne et sjikt av epoksyharpiks som har en glass-overgangstemperatur over 120°C og et sjikt av polypropylenbasert bindemiddel der sjiktet av epoksyharpiks ligger mot metallet.

DE 3 422 920 beskriver belegg for stålrør som suksessivt omfatter et sjikt av epoksyharpiks, et sjikt av podet polypropylen og til slutt et ytre sjikt av en blanding av polypropylen og av en polypropylen/polyetylen blokk-kopolymer. Glassovergangstemperaturen, T_g, for epoksyharpiksen ligger mellom 80 og 94°C. Disse belegg er egnet for varmt vann ved 90°C.

US-Re 30 006 beskriver belegg for stålrør som suksessivt omfatter en epoksyharpiks og et polyetylen som er modifisert ved poding eller kopolymerisering med maleinsyreanhydrid. Det sies intet om T_g-verdien for epoksyharpiksen; imidlertid gjør polyetylenet det umulig å arbeide over 80°C.

Således har den kjente teknikk ikke beskrevet noe belegg som har en har en høy avpillingsstyrke ved 130°C slik tilfellet er ifølge oppfinnelse.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for belegning av en metalloverflate med en termoplastisk polymer omfattende belegning i suksessive sjikt av:
et sjikt omfattende en epoksyharpiks anbragt mot metallet,
et sjikt omfattende et bindemiddel idet bindemidlet omfatter podet polypropylen,
et sjikt omfattende en termoplastisk polymer,
karakterisert ved at første sjiktet avsettes med en epoksyharpiks med en glassovergangstemperatur på 150°C eller høyere.

Foreliggende oppfinnelse muliggjør ved denne fremgangsmåte fremstilling av en metalloverflate som er belagt med en termoplastisk polymer der belegget viser en avpillingsstyrke ved 130°C (målt i henhold til DIN standard 30 670), som er over 400 N/5 cm.

Metalloverflaten kan være av en hvilken som helst type, imidlertid er oppfinnelsen særlig brukbar for ytre overflater av rør der det er mulig at disse rør har ytre diametere for eksempel opp til 0,8 eller sågar 1,5 meter og tykkelser på 2 til 25 mm.

Den termoplastiske polymer kan være av en hvilken som helst type forutsatt at dens arbeidstemperatur er lik eller høyere enn 130°C mellom 130 og 150°C.

Som eksempel kan nevnes polypropylen, polyamider og polyamidblandinger der det er mulig at disse polymerer er fylt med glassfibre. Polypropylen er ment å omfatte propylen homopolymerer og kopolymerer av propylen med minst et α og med propylen som vektoverveiende bestanddel. α-olefinet er for eksempel etylen.

Polyamid er ment å omfatte produkter fra kondensasjon:

- av en eller flere aminosyrer som aminocapron, 7-aminoheptan-, 11-aminoundecanog 12-aminododecansyre eller av et eller flere lactamer som caprolactam, oenantolactam og layuryl-lactam;
- av et eller flere salter eller blandinger av diaminer som heksametylendiamin, dodecametylendiamin, meta-xylylendiamin, bis-p-aminocycloheksylmetan og trimetylheksametylendiamin med disyrer som isoftal-, tereftal-, adipin-, azelain-, suberin-, sebasin-, og dodecan-dikarboksylsyrer;

eller av blandinger av visse monomerer; som resulterer i kopolyamider.

Polyamidblandinger kan benyttes. PA-6 og PA-6,6 benyttes med fordel.

En polyamid-blanding innenfor oppfinnelsens ramme er ment å omfatte blandingene av polyamid som foreligger i form av en polyamidmatriks hvori noduler av en polymer A eller en gummi er dispergert og der blandingen må oppvise en arbeidstemperatur som antydet ovenfor.

Som eksempel på polymer A kan nevnes det ovenfor angitte polypropylen, fornettede polyetylener eller fornettede blandinger av (i) etylenkopolymerer omfattende maleinsyreanhydrid og (ii) etylenkopolymerer omfattende glycidylmetakrylat.

Som eksempel på gummier kan man nevne styrenbutadien (SBR), nitril-butadien (NBR), naturgummi, polyisopren, polybutadien, butylgummi, styren-butadien-styren (SBS) blokk-kopolymerer, styren-isopren-styren (SIS) kopolymerer og styren-etylen/buten-styren (SEBS) kopolymerer.

Polymeren (A) og gummien kan eventuelt bære funksjonelle grupper for å lette kompatibilisering med polyamidet. Disse funksjonelle grupper kan oppnås ved poding av minst en umettet karboksylsyre, et anhydrid og derivatene av disse syrer og anhydrider. Som eksempel på karboksylsyrer kan nevnes akryl-, metakryl-, malein-, fumar-, itakon- eller krotonsyre, itakon-, nadin- eller maleinsyreanhydrid og substituerte maleinsyreanhydrider som for eksempel dimetylmaleinsyreanhydrid.

Som eksempler på derivater kan nevnes salter, amider, imider og estere som natrium-mono- og -dimaleat, akrylamid, maleimid og dimetylfumarat. Podingsprosessene er velkjente for fagmannen.

Dannelsen av polyamidmatriksen kan også lettes ved tilsetning av et kompatibiliserings-middel til blandingen av polyamid og av polymer (A) eller av gummi. Dette produkt er i og for seg kjent. Som eksempel kan nevnes polypropylen som er podet med en umettet karboksylsyre, et karboksylsyreanhydrid eller derivater derav. Disse produkter kan velges blant podingsprodukter som beskrevet ovenfor.

Kompatibilitetsmiddelet kan også være en blanding av podet polypropylen og av en elastomer som en EPR- eller EPDM-gummi.

Når det gjelder polypropylen er kompatibiliseringsmiddelet fortrinnsvis en etylen/-propylen-kopolymer med propylen som overveiende bestanddel og podet med et produkt som har et sete som er reaktivt med aminer og så kondensert med polyamider eller polyamid-oligomerer som har en enkelt amin ende. Disse kompatibiliseringsmidler og de tilsvarende polyamidblandinger er beskrevet i US 5.342.886.

Mengden av polyamid som utgjør matriksen av disse polyamidblandinger kan være mellom 55 og 95 vekt-% av kombinasjonen av polyamid og av polymer (A) eller av gummien. Disse polyamidblandinger kan fremstilles ved vanlige smelteblandingsteknikker (dobbeltskrue, Buss eller enkeltskrue).

Avpillingsstyrken ved 130°C er minst 400 N/5 cm og kan gå opp i 650 N hvis termo-plasten er fylt med glassfibre. Ved 150°C er avpillingsstyrken høyere enn 180 N/5 cm og kan gå opp i 200 N/5 cm når det gjelder polyamider eller polyamid-blandinger og 350 N/5 cm når termoplasten er fylt med glassfibre.

Foreliggende søkere har funnet at en mulighet for å oppnå disse avpillingsstyrker for eksempel er, mellom metallet og termoplasten, å anordne et sjikt av epoksyharpiks som har en glassovergangstemperatur som er over 150°C og et sjikt av bindemiddel basert på funksjonalisert polypropylen idet sjiktet av epoksyharpiks vender mot metallet.

Basisen for epoksyharpiksene er for eksempel beskrevet i Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 9 - sidene 267-289, 3. utgave. Det er tilstrekkelig å velge en harpiks som har den nødvendige T_g-verdi. Disse harpikser er i de fleste tilfeller poly-glycidyl-etere av en polyfenol.

De følgende benyttes med fordel:

- kondensasjonsprodukter av bisfenol A og epiklorhydrin;
- epoksy-cresol-novolak (ECN) harpiks;
- epoksy-fenol-novolaker;
- harpikser avledet fra bisfenol F;
- derivater av polynukleære fenoler og av glycidyletere;
- cykloalifatiske harpikser;
- harpikser avledet fra aromatiske diaminer som:
  - derivater av tetraglycidylmetylen-dianilin
  - derivater av triglycidyl-p-aminofenol
  - derivater av triaciner som triglycidyl isocyanurat
- harpikser avledet fra hydantoin.

Harpiksene som benyttes ifølge oppfinnelsen er fornettbare mellom 180 og 250°C. Fornetningen kan for eksempel gjennomføres med aminer som dimetyletanolamin og metylendianilin eller amider som dicyandiamid, eller også fenoliske harpikser.

Disse harpikser kan inkludere additiver som silikoner, pigmenter som titandioksyd, jernoksyder og sot, og fyllstoffer som kalsiumkarbonat, talkum eller mica.

Gel-tiden er fortrinnsvis mellom 20 og 30 sekunder.

Geltiden defineres ved AFNOR standarad NFA 49-706. Det er den tid som går med for å gi en hurtig økning i viskositeten ved en bestemt temperatur.

T_g ligger fortrinnsvis over 150°C. Disse harpikser kan ha form av pulver eller væske som sprayes på metalloverflaten som på forhånd er avfettet, sandblåst og oppvarmet.

Polypropylenbaserte bindemidler omfatter for eksempel preparater som i det vesentlige omfatter polypropylen som er funksjonalisert ved poding med minst en umettet karboksylsyre, et umettet karboksylsyreanhydrid eller derivater av disse syrer og anhydrider. Disse produkter er allerede nevnt ovenfor. Et polypropylen med en smelteindeks (MI) på 0,1 til 10 g/10 min. ved 230°C under 216 kg belastning podes med fordel med maleinsyreanhydrid i nærvær av initiatorer som peroksyder. Mengden maleinsyreanhydrid som virkelig podes kan være mellom 0,01 og 10 vekt-% av det podede polypropylen. Det podeded polypropylen kan fortynnes med polypropylen, EPR- og EPDM-gummier eller kopolymerer av propylen og et α-olefin. I henhold til en annen alternativ utførelsesform er det også mulig å gjennomføre en kopoding av en blanding av polypropylen og av EPR eller EPDM, det vil si å tilsette en umettet karboksylsyre, et anhydrid eller derivater derav til en blanding av polypropylen og av EPR eller av EPDM i nærvær av en initiator.

Tykkelsen for sjiktet av epoksyharpiks kan være mellom 20 og 400 λm og er fortrinnsvis mellom 50 og 150 λm.

Tykkelsen for bindemiddelsjiktet kan være mellom 100 og 500 λm og ligger fortrinnsvis mellom 200 og 350 λm. Tykkelsen for sjiktet av termoplastisk polymer kan være mellom 0,5 og 5 mm og er fortrinnsvis 1,5 til 3 mm.

Det vil ikke være å gå utenfor oppfinnelsens ramme å tilsette fyllstoffer, anti-UV-midler, pigmenter, stabilisatorer, flammehemmere og lignende til epoksy-harpiksen, til bindemidlet eller til den termoplastiske polymer.

Foreliggende oppfinnelse angår som nevnt fremstilling av disse belagte overflater. Metalloverflaten blir først avfettet, så sandblåst og til slutt oppvarmet. Epoksyharpiksen avsettes i flytende form eller ved spraying eller elektrostatisk spraying hvis den foreligger i form av et pulver, på metall-overflaten som er oppvarmet til ca. 200 til 240°C. Efter ca. 20 sekunder, det vil si kort før slutten av geltiden og før harpiksen er fornettet, slik at epoksydfunksjonelle grupper er til disposisjon for reaksjon med podingsenhetene i bindemidlet, avsettes bindemidlet enten ved spraying hvis det er et pulver eller ved belegning eller valsing. Den termoplastiske polymer avsettes så på samme måte.

Der det dreier seg om den ytre overflate av metallrør er prosedyren den samme for epoksyharpiksen og derefter blir bindemidlet enten avsatt ved spraying hvis de er tilgjengelige som et pulver eller, som i de fleste tilfeller, ekstrudert gjennom en ringdyse anordnet konsentrisk rundt røret. Bindemidlet kan også ekstruderes i en flatdyse som gir en kontinuerlig tape som vikles rundt røret, for eksempel ved dreining av røret rundt seg selv. Termoplasten avsettes på samme måte.

Man oppnår ved oppfinnelsen en belagt metalloverflate som suksessivt omfatter et sjikt av epoksyharpiks anbragt mot metallet og med en glassdannelsestemperatur over 150°C, et sjikt av bindemiddel basert på polypropylen som er modifisert ved poding, og et sjikt av termoplastisk polymer.

Oppfinnelsen skal illustreres ytterligere ved hjelp av de følgende eksempler.

Eksempler

I de følgende eksempler benyttes de nedenfor nevnte produkter:

Eurokote 714-31PP angir en epoksyharpiks som har en T_g = 105°C og som leveres av firma Bitumes Spéciaux og som har følgende karakteristika:

densitet ved 23°C (NFT 30-043): 1.5 ± 0.05 g/ml
fuktighetsinnhold (IBS 319) ≤ 10 %
partikkelstørrelse (IBS 316):
midlere diameter 38 ± 4 λm
overstørrelse ved 96 λm < 10 %
T_g (NFA 49-706): 105°± 5°C
geltid 80 ± 10 s ved 180°C.

Epoksy P405/06 angir en epoksyharpiks som har en T_g = 160°C og som leveres av firma Bitumes Spéciaux. Det har en geltid på 25 ± 5 s ved 210°C.

Epoksy 500 618 angir en epoksyharpiks som har en T_g = 150°C og som leveres av firma Akzo og som har en geltid på 25 ± 5 s ved 210°C.

Orevacs 1, 2 og 3 angir polypropylener som er podet med maleinsyreanhydrid (MAH) inneholdende ca. 0,5 vekt-% MAH og som har følgende karakteristika:

TABELL

	Enhet	Metode	Orevac 1	Orevac 2	Orevac 3
Smelteindeks 230°C 2,16 kg 230°C 5 kg	g/10 min	ASTM D 1238	2	1 4	1,5
Densitet	g/cm³	ASTM D 1505	0,89	0,9	0,9
Smeltetemperatur	°C	DSC	151	162	161
Vicatpunkt	°C	ASTM D 1525	122	150	141
Flytbelastning	MPa			25	26
Flytforlengelse	%	ISO R 527		13	10
Bruddstyrke	MPa		35	20	27
Forlengelse ved brudd	%		550	> 400	450
Bøyemodul	MPa	ISO R 178	580	1 000	830
Hårdhet	Shore D	ISO 868		63	

312638

Orgalloy 1 angir en blanding av:

- 60 % PA-6 med smelteindeks 2-3 (235°C)
- 30 % polypropylen med smelteindeks 1.5-2 (235°C),
- 10 % av en etylen/propylen ryggradskopolymer inneholdende 12 % etylen, podet med maleinsyreanhydrid (1 % anhydrid beregnet på ryggraden) og så kondensert med en monoamin-caprolactam-oligomer med en polymeriseringsgrad på 22 idet mengden av disse oligomerer er 25 % beregnet på ryggraden.

PP angir et polypropylen med MI 1 (230°C, 2,16 kg) og MI 4 (230°C, 5 kg) og en Shore D hårdhet på 63 (ISO 868).

Eksempel 1

Man produserte følgende tresjiktsbelegg:

Stål / epoksy / Orevac / PP/20 % korte glassfibre (t = 2,5 mm)
(250-300 λm) (70 λm)

Påføringsbetingelser

Rør θ = 200-220°C
(epoksy/adhesiv) tid = 22-25 s (dette er tiden mellom påføringen av epoksyharpiksen og påføringen av Orevac)
(epoksy/avkjøling) tid = 3' (minutter)

Tabell 1

	Adhesjon i N/5 cm		
Primer	Eurokote 714-31 PP	Epoksy P 405/06	Epoksy 500 618
Adhesiv	Orevac 1	Orevac 2	Orevac 2
80°C	> 1177	> 1138	> 1082
110°C	839	860	832
130°C	346	659	653
150°C		389	352

↑ Adskillelse mellom stål og epoksy ved 130°C.

Eksempel 2

Man fremstilte følgende tresjiktsbelegg:

stål	/	epoksy	/	Orevac	/	Orgalloy 1
		(70 λm)		(250-300 λm)		(t = 2.5 mm)

Rørtemperatur θ = 200-220°C.

(epoksy/adhesiv) tid = 22-25 s; dette er tiden mellom påføring av epoksyharpiksen og påføringen av Orevac.

(Epoksy/avkjøling) tid = 3' (minutter).

Tabell 2

	Adhesjon i N/5 cm		
Primer	Eurokote 714-31 PP	Epoksy P 405/06	Epoksy 500 618
Adhesiv	Orevac 1	Orevac 2	Orevac 3
80°C	734	687	
110°C	733	567	613
130°C	602	450	401
150°C	153	196	217

↑ Adskillelse mellom stål og epoksy mellom 130 og 150°C.

Eksempel 3

Det følgende tresjiktsbelegg ble fremstilt:

stål	/	epoksy	/	Orevac	/	Orgalloy 1
		(70 λm)		(250-300 λm)		(t = 2.5 mm)

Rørtemperatur θ = 200-220°C.

(epoksy/adhesiv) tid = 22-25 s; dette er tiden mellom påføring av epoksyharpiksen og påføringen av Orevac.

(Epoksy/avkjøling) tid = 3' (minutter).

10

Tabell 3

	Adhesjon i N/5 cm		
Primer	Eurokote 714-31 PP		Epoksy P 405/06
Adhesiv	Orevac 1	Orevac 2	Orevac 2
80°C	1260	1033	1020
110°C	773	807	735
130°C	245	176	518
150°C	80	99	313
	Separering mellom epoksy og stål ved 130°C og 150°C.		PP kryp mellom 130 og 150°C.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for belegning av en metalloverflate med en termoplastisk polymer omfattende belegning i suksessive sjikt av:
et sjikt omfattende en epoksyharpiks anbragt mot metallet,
et sjikt omfattende et bindemiddel idet bindemidlet omfatter podet polypropylen,
et sjikt omfattende en termoplastisk polymer,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det første sjiktet avsettes med en epoksyharpiks med en glassovergangstemperatur på 150°C eller høyere.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som termoplastisk polymer benyttes polypropylen, polyamid eller en polyamidlegering.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som bindemiddel anvendes et preparat omfattende i det vesentlige polypropylen som er funksjonalisert ved poding med minst en umettet karboksylsyre, et umettet karboksylsyreanhydrid eller derivater derav.

4.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-3, k a r a k - t e r i s e r t v e d at man belegger den ytre overflaten av et rør.