



Nederland

⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8520249**

⑲ NL

⑤④ **Werkwijze voor het vervaardigen van een buisvormige film van polyetheen die inhibitor bevat.**

⑤① Int.Cl.: B29C 49/04, C08L 23/06.

⑦① Aanvrager: Institut Mekhaniki Metallopolimernykh Sistem Akademii Nauk Belorusskoi SSR te Gomel, U.S.S.R.

⑦④ Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

②① Aanvraag Nr. 8520249.

⑧⑥ Aanvraagnummer oorspronkelijke internationale aanvraag: PCT/SU85/00044.

②② Ingediend 23 mei 1985.

③② --

③③ --

③① --

⑥② --

④③ Ter inzage gelegd 1 april 1987.

⑧⑦ Publicatiedatum oorspronkelijke internationale aanvraag: 4 december 1986.

⑧⑦ Publicatienummer oorspronkelijke internationale aanvraag: WO86/07004.

Deze octrooiaanvraag werd ingediend als internationale octrooiaanvraag onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s). De Nederlandse octrooiaanvraag wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvraag.

Korte aanduiding: Werkwijze voor het vervaardigen van een buisvormige film van polyetheen die inhibitor bevat.

5 Stand van de techniek.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op het verkrijgen van tegen corrosie beschermende middelen, gebaseerd op tegen chemicaliën bestand zijnde materialen die metalen voorwerpen afschermen van de atmosferische omstandigheden en tegen agressieve stoffen en meer in het bijzonder op een werkwijze voor het vervaardigen van buisvormige, afschermen-
10 de films van polyetheen.

Achtergrondinformatie voor de uitvinding.

Tegenwoordig worden als de meest algemeen toegepaste middelen ter bescherming tegen corrosie van metalen, deklagen en smeermiddelen beschouwd die tegen corrosie beschermende middelen bevatten die een direct
15 contact maken en het aanbrengen van metalen voorwerpen in afgesloten polymere verpakkingen met hierin een beschermende atmosfeer, waardoor de corrosie wordt afgeremd. Deze laatste methode van bescherming is in veel gevallen het meest acceptabel omdat deze het mogelijk maakt om niet alleen
20 afzonderlijke onderdelen met een eenvoudige vorm af te schermen tegen corrosie, maar volledige installaties die hieruit zijn samengesteld en zelfs gehele machines. De anti-corrosieve werking wordt verkregen door de verpakkingruimte te verzadigen met vluchtige middelen die een bescherming
25 geven tegen corrosie, waartoe als bron hiervoor het verpakkingsmateriaal zelf kan worden beschouwd, te weten een afschermd polymere film.

Bij het vervaardigen van polymere films wordt meestal gebruik gemaakt van werkwijzen waarbij een extrusie wordt uitgevoerd van samenstellingen waarin de vluchtige middelen die de corrosie remmen zijn verwerkt.

Er is een werkwijze bekend voor het vervaardigen van een buisvormige, inhibitor bevattende film van polyetheen die een vluchtige, tegen
30 corrosie beschermende stof bevat, hetgeen een mengsel is van anorganische zouten, te weten α -dicyclohexylamine, β -cyclohexylammoniumnitriet, nitroso-dicyclohexylamine. Een mengsel van dergelijke zouten wordt gemengd in een hoeveelheid van 0,1 tot 5 gew.% met gegranuleerde polyetheen, waarna de
35 verkregen samenstelling wordt geëxtrudeerd bij een temperatuur van 150-160 °C tot een film (zie Japans octrooi 49.21223, klasse C 23 F 1/00, gepubliceerd in 1974). Het vervaardigen van een buisvormige, afgeschermd

film van polyetheen door extrusie van een samenstelling die een vluchtige stof bevat die een afscherming geeft, gaat echter gepaard met een aantal problemen die op hun beurt worden veroorzaakt door twee factoren, ten eerste een hoge vluchtigheid van de middelen die een bescherming geven
5 tegen corrosie bij temperaturen waarbij de samenstelling wordt verwerkt, hetgeen een bijdrage geeft aan de omzetting van het beschermende middel in de gasvormige toestand en hoge verliezen hiervan geeft en ook resulteert in schuimvorming van de film, onderbrekingen hiervan en het verminderen van de duurzaamheid en de beschermende eigenschappen, ten tweede
10 ontstaat de mogelijkheid van ontleding van de middelen die de bescherming tegen corrosie geven tijdens het bewerken van de samenstelling.

Ook is een werkwijze bekend voor het vervaardigen van een gelamineerde polymere film met inhibitor door een polymere laag die vluchtige stoffen bevat die een bescherming tegen corrosie geven op een basis
15 voor een polymere film (zie het Britse octrooischrift 1.157.154, klasse B 08 C gepubliceerd in 1970). Deze bekende werkwijze heeft een nadeel vanwege de ingewikkelde werkwijze en problemen die samenhangen met het verwerken van de film. Verder bevatten de aldus vervaardigde films de stof die de afremming van de corrosie geeft in een speciaal aangebrachte,
20 polymere laag op het oppervlak, waardoor een belemmering wordt verkregen voor het naar buiten treden van de dampen van het beschermende middel in de afgesloten ruimte van de verpakking.

Verder is een werkwijze bekend voor het vervaardigen van een buisvormige film van polyetheen met inhibitor door een smelt van poly-
25 etheen te onderwerpen aan een extrusie, gevolgd door aanbrengen van een vluchtig middel voor de bescherming tegen corrosie tijdens het opblazen van de buis uit polyetheen door verzadiging van de toegepaste samengeperste lucht met een fijn verdeeld poeder van het beschermende middel (zie Russisch Uitvinderscertificaat 859178, klasse B 29 D 7/02, gepubliceerd
30 in 1981).

Deze werkwijze maakt het echter alleen mogelijk de inhibitor aan te brengen op het oppervlak van een polymere film, waardoor de volgende nadelen ontstaan: ten eerste wordt door een lage hechting van de poedervormige inhibitor op de basis, poeder verwijderd van het oppervlak van de
35 basis tijdens transport, opslaan of het gebruik van de film en ten tweede resulteert een snelle dampvorming van de inhibitor uit het oppervlak van de film in aanzienlijke verliezen aan beschermende eigenschappen van de

8520249

film met het beschermende middel.

Korte beschrijving van de uitvinding.

Een van de doelstellingen volgens de onderhavige uitvinding is het verkrijgen van een zodanige werkwijze ter vervaardiging van een
5 buisvormige film van polyetheen met inhibitor die het mogelijk moet maken een film te vervaardigen die een hoge bescherming tegen corrosie geeft van metalen voorwerpen en waarbij het verbruik aan inhibitor wordt beperkt.

Deze doelstelling wordt bereikt met een werkwijze voor het ver-
10 vaardigen van een buisvormige, inhibitor bevattende film uit polyetheen door een smelt van polyetheen te extruderen, gevolgd door opblazen van de verkregen buis uit polyetheen met lucht en het toevoeren van een vluchtige corrosie-inhibitor aan de ruimte van de buis, met het kenmerk, dat tijdens de extrusie polyetheen wordt gebruikt die is geplastificeerd met een
15 minerale olie bij een gewichtsverhouding van polyetheen tot de minerale olie van respectievelijk 75-85:25-15 en waarbij als vluchtig middel voor het afremmen van de corrosie gebruik wordt gemaakt van een in olie oplosbare stof voor het afremmen van de corrosie.

Het verdient de voorkeur dat de vluchtige in olie oplosbare
20 stof voor het afremmen van de corrosie wordt toegevoerd aan de holte van de buis van geplastificeerde polyetheen in een dampvormige toestand met behulp van de lucht die wordt toegepast voor het opblazen van de buis uit polyetheen.

Wanneer bij de verdampingstemperatuur de in olie oplosbare
25 vluchtige stof voor het afremmen van de corrosie wordt ontleed en dit zodoende leidt tot verlies aan beschermende eigenschappen, verdient het aanbeveling om deze stof toe te voeren aan de holte van een geplastificeerde buis van polyetheen door versproeien of verstuiven in een elektrisch veld met een intensiteit van 2-10 kV/cm bij een versproeiingssnel-
30 heid of verstuivingssnelheid van 15 tot 40 g/minuut.

De werkwijze voor het vervaardigen van een buisvormige film uit polyetheen die een inhibitor bevat is eenvoudig met betrekking tot de werkwijze en de toegepaste apparatuur en maakt het mogelijk dat de volgende voordelen worden verkregen:

35 - de toevoer van de inhibitor aan de bulk van het materiaal voor de film uit polyetheen, hetgeen een hogere werking verzekert van de anti-corrosiebescherming van de metalen voorwerpen wanneer de afschermende

8520249

film wordt gebruikt evenals een langere tijdsduur van afscherming tegen corrosie van metalen voorwerpen door een gelijkmatig en geleidelijk verbruik van de inhibitor;

- 5 - het verlagen van het verbruik van de inhibitor bij de werkwijze voor het vervaardigen van de afgeschermdde polymere film omdat een strikt beperkte hoeveelheid inhibitor wordt geabsorbeerd op de geplastificeerde film, hetgeen zowel noodzakelijk als voldoende is voor het verzekeren van een bescherming tegen corrosie van de metalen voorwerpen.

- 10 De onderhavige uitvinding betreft het feit dat de geëxtrudeerde, geplastificeerde film van polyetheen in de samenstelling een minerale olie bevat die de dampen of druppels van de corrosie-inhibitor absorbeert. De inhibitor wordt opgelost in het plastificerende middel en diffundeert in de polymere film zelf waarna tijdens het gebruik van de film de inhibitor wordt vrijgemaakt van de bulk naar de afgesloten ruimte
15 waardoor een beschermende atmosfeer wordt verkregen of de inhibitor condenseert op het oppervlak van het metalen voorwerp dat moet worden beschermd.

- De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kan als volgt worden verklaard. Het materiaal van de geplastificeerde film uit poly-
20 etheen bevat een polymeer gel bestaande uit een polymere matrix gevuld met een plastificerend middel in de vloeistoffase. De poriën van de polymere matrix staan met elkaar in verbinding en hebben een grootte van 10 tot 30 μm . Als plastificerend middel voor de bereiding van de op polyetheen gebaseerde gelen worden minerale oliesoorten gebruikt die goed
25 verdraagzaam zijn met de in olie oplosbare stoffen voor het afremmen van de corrosie. Polymere gelen maken tijdens het gebruik spontaan de weekmaker vrij uit de materiaalbulk (zogenaamde "syneresis"), op welke manier de weekmaker dient als middel voor het toevoeren van de inhibitor naar het oppervlak van de film.

- 30 Tijdens de extrusie van een geplastificeerde polymere buis wordt de mogelijkheid verkregen de geplastificeerde film te vervaardigen met een corrosie-inhibitor. Na het uittreden uit een extrusie-inrichting bevindt het materiaal zich in een viskeuze stroomtoestand (bij een temperatuur van ongeveer 140 °C), waarbij dampen of fijne druppels van de
35 inhibitor effectief worden geadsorbeerd door de weekmaker en hierin opgelost. Na afkoelen van de film en de vorming van een poreuze matrix in het materiaal wordt de inhibitor vrijgemaakt op het oppervlak samen met

8520249

de weekmaker.

5 Zoals boven reeds is vermeld worden bij de extrusie van een geplastificeerde film polyetheen en de minerale olie toegepast in een gewichtsverhouding van respectievelijk 75-85:25-15. De hoeveelheid olie in de samenstelling moet niet lager zijn dan 15 gew.% omdat de vorming van een poreuze structuur in de met olie geplastificeerde polyetheen plaatsheeft bij een gehalte aan weekmaker van niet minder dan 15 gew.%. Een hoger gehalte van de olie boven 25% is onnodig omdat de fysisch-mechanische eigenschappen, met name de duurzaamheid van de film van polyetheen worden verslechterd.

10 Bij het verstuiwen van een inhibitor in de vloeistoffase in een elektrisch veld verdient het de voorkeur de volgende parameters toe te passen: intensiteit van het veld: 2-10 kV/cm, verstuiwingssnelheid van de inhibitor: 15-40 g/minuut. Bij een veldintensiteit van minder dan 2 kV/cm worden druppels van de verstoven inhibitor toegevoerd, maar onvoldoende en daarom hechten ze niet aan het oppervlak van de geëxtrudeerde film en lopen naar beneden door de buis zonder te worden opgelost in de weekmaker omdat hiervoor onvoldoende tijd is. Als resultaat hiervan is de concentratie van de inhibitor in de film onvoldoende, waardoor de anti-corrosieve eigenschappen van de film worden verslechterd. Een veld met een intensiteit hoger dan 10 kV/cm is ook ongeschikt omdat dit niet resulteert in een verhoogde mate van verzadiging van de film met inhibitor. Vergelijkbare overwegingen worden toegepast voor de keuze van de boven- en ondergrenzen van de snelheid waarmee de inhibitor wordt verstoven. Bij een verstuiwingssnelheid van minder dan 15 g/minuut is de concentratie aan inhibitor onvoldoende om een film te vervaardigen met sterke anti-corrosieve eigenschappen, terwijl bij een verstuiwingssnelheid boven 40 g/minuut het niet produktieve verbruik van de inhibitor wordt ver-

30 Besten manier om de uitvinding uit te voeren.

De werkwijze voor het vervaardigen van een afschermende film van polyetheen wordt als volgt uitgevoerd. Polyetheen, geplastificeerd met een minerale olie, wordt in de vorm van een buis geëxtrudeerd via een sleufvormige matrijs. Een verwarmd vat met een in olie oplosbare, vluchtige corrosie remmende stof of inhibitor wordt verbonden met behulp van een leiding met een centrale opening van de sleufvormige matrijs en samengeperste lucht voor het opblazen wordt toegevoerd via een vat met de

damp van de vluchtige inhibitor. De afsluitklep van de luchtleiding is aangebracht voor het vat met de inhibitor zodat na het bereiken van de vereiste luchtdruk in de polymere buis en het afsluiten van de luchttoevoerklep in de luchtleiding, het vat met de inhibitor nog steeds in
5 verbinding staat met de binnenste ruimte van de opgeblazen buis. De inhibitor wordt gehouden op een temperatuur van 80 tot 100 °C waardoor de intensieve verdamping en voldoende concentratie binnen de opgeblazen buis op een vereist niveau worden gehouden.

Omdat bij het verwarmen de vluchtige inhibitor ontleedt,
10 verdient het de voorkeur dat deze wordt toegevoerd aan de ruimte van de opgeblazen buis als vloeistof door verstuiven in een elektrisch veld. Hiertoe wordt een verstuivingsspuitstuk geplaatst binnen de opgeblazen buis (te weten een spleetvormig spuitstuk, schijf of naald) waarop een hoge negatieve potentiaal wordt uitgeoefend. De matrijs voor de extrusie
15 wordt verbonden met de aarde. Omdat de smelt van een geplastificeerd polymeer een voldoende elektrische geleidbaarheid heeft, stroomt de lading van de verstoven deeltjes aangebracht op het binnenoppervlak van de opgeblazen buis naar de aarde via de matrijs voor de extrusie terwijl elektrische krachten druppels handhaven van de inhibitor in de vloeistof-
20 fase op het filmpoppervlak tot ze volledig oplossen in de weekmaker. Een belangrijke omstandigheid daarbij berust hierop dat de vluchtige inhibitor niet wordt onderworpen aan een voorverwarming, hetgeen zou kunnen leiden tot een aantasting van de anti-corrosieve eigenschappen.

Het verstuiven van een inhibitor in de vloeistoffase in een
25 elektrisch veld kan worden uitgevoerd door middel van samengeperste lucht (waarbij het in dit geval nodig is een afvoerleiding te hebben om overmatige lucht af te voeren uit de binnenste ruimte van de opgeblazen buis) en volgens een lucht vrije uitvoeringsvorm door het versproeien van gecondenseerde vloeistof. In het laatste geval moeten de openingen in het
30 sproeimondstuk een regelde dwarsdoorsnede hebben die bijvoorbeeld wordt verkregen door naaldkleppen die groter kunnen worden gemaakt.

Als polyetheen voor het vervaardigen van een inhibitor bevattende film wordt polyetheen gebruikt met een lage dichtheid ($\rho = 900-939 \text{ kg/m}^3$) en polyetheen met een hoge dichtheid ($\rho = 949-959 \text{ kg/m}^3$).

35 Als weekmaker voor polyetheen verdient het de voorkeur de volgende minerale oliesoorten te gebruiken, aangegeven met de letters (a), (b) en (c).

8520249

(a) - minerale olie met een selectieve zuivering zonder toevoegstoffen bereid uit paraffine met een laag zwavelgehalte en paraffine met weinig onzuiverheden, met de volgende belangrijkste karakteristieken: dichtheid bij 20 °C: 0,89 g/cm³, viscositeit bij 20 °C: 14 cSt, asgehalte: 5 ten hoogste 0,003%, zuurgetal: 0,25 mg KOH/g, verstijvingstemperatuur: (-30 °C), ontvlammingspunt in een afgesloten vat: 200 °C.

(b) - minerale olie met een selectieve zuivering zonder toevoegstoffen bereid uit uitgangsmateriaal met een laag zwavelgehalte met de volgende van belang zijnde karakteristieken: dichtheid bij 20 °C: 0,897 g/cm³, 10 viscositeit bij 20 °C: 20,5 cSt, asgehalte: ten hoogste 0,003%, zuurgetal: 0,03 mg KOH/g, verstijvingstemperatuur: (-18 °C), ontvlammingspunt in een afgesloten vat: 250 °C.

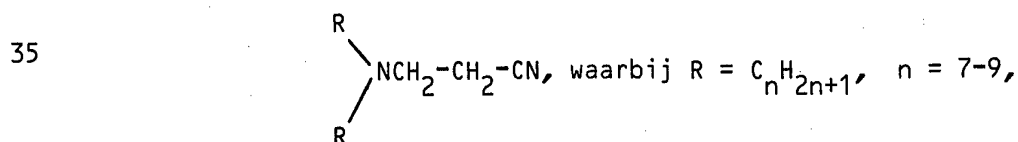
(c) - destillaat van een minerale olie met een hoge zuivering met de volgende karakteristieken: dichtheid bij 20 °C: 0,894 g/cm³, viscositeit bij 20 °C: 49 cSt, bij 50 °C: 20 cSt, verstijvingstemperatuur: 15 (-45 °C), ontvlammingspunt in een open vat: 163 °C.

Als de in olie oplosbare vluchtige stof voor het remmen van de corrosie kunnen de volgende produkten worden gebruikt, aangegeven met de letters A, B en C.

20 A - Een mengsel van zouten van dicyclohexylamine (43 gew.%) en synthetische vetzuren C₁₀-C₂₀ (57 gew.%) met algemene formule: (C₆H₁₁)₂NHC_nH_{2n+1}COOH die een pasta-achtig produkt omvatten met een dichtheid van 0,92 g/cm³ met een smeltpunt van 15 tot 20 °C, oplosbaar in oliesoorten en organische oplosmiddelen, vluchtigheid bij 20 °C: 25 0,013 Pa.

B - Synergetische mengsels van calciumzout van een zure teer en kwaternaire ammoniumzouten in een gewichtsverhouding van 1-3:1 bestaande uit een gele, doorschijnende vloeistof met een dichtheid van 0,856 g/cm³ bij 20 °C, goed oplosbaar in koolwaterstoffen (aardolie, oliesoorten, gas- 30 olie); dispergeerbaar in waterige mengsels; vluchtigheid bij 20 °C: 13,3 Pa.

C - Een gele tot lichtbruine vloeistof gebaseerd op een in de handel verkrijgbare fraktie van secundaire amines van vetzuren en acrylzuurnitrile met de volgende structuurformule:



met een dichtheid van $0,85 \text{ g/cm}^3$ bij 20°C , een viscositeit van 6 cSt bij 40°C , verstijvingstemperatuur: (-40°C), kookpunt onder een druk van 1,33 kPa van 190°C , zelf-ontvlammingsstemperatuur van 260°C , oplosbaar in oliesoorten, organische oplosmiddelen, water, vluchtigheid bij $20^\circ\text{C} =$
5 13,3 Pa.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding maakt het mogelijk een beschermende polyetheenfilm te verkrijgen met een gehalte aan vluchtige corrosie-inhibitor van 1,0-2,5 gew.%. Het gehalte aan inhibitor in de afschermende film van polyetheen wordt bepaald volgens de volgende
10 werkwijze. Monsters met een diameter van 35 mm worden gesneden uit de geplastificeerde film verkregen door extrusie van een mengsel van polyetheen en een weekmaker. De vluchtige corrosie-inhibitor wordt in een hoeveelheid van 10 g uitgegoten in een glazen cilindervormig vat met een hoogte van 50 mm en een diameter van 30 mm en verwarmd in een verwarmings-
15 ruimte op een temperatuur tussen 80°C en 100°C . Vervolgens wordt het cilindrische vat afgedekt met een monster van de geplastificeerde polymere film door een druk hierop uit te oefenen met een belasting van 5N en na een thermostaatbewerking bij deze temperatuur gedurende 2 minuten wordt het gewicht van de geabsorbeerde inhibitor door het monster bepaald door
20 de gravimetrische methode. De resultaten van dergelijke testen geven een beeld van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding waaruit blijkt dat het mogelijk is geworden een intensieve sorptie te verkrijgen van de dampvormige inhibitor die optreedt bij een gehalte aan minerale olie in de samenstelling (polyetheen + minerale olie) gelijk aan 15-25 gew.%. Het
25 gewicht van de door de geplastificeerde film geabsorbeerde inhibitor is gelijk aan 1,2-2,9 g per vierkante meter geplastificeerde film, hetgeen overeenkomt met een gehalte aan inhibitor in de film van 1 tot 2,5 gew.%.

Bij het verstuiven van een vluchtige inhibitor als vloeistof in een elektrisch veld is gebleken dat voor de volledige absorptie van
30 de verstoven inhibitor op het oppervlak van de buis van polyetheen de concentratie aan inhibitor in de uiteindelijke film gelijk is aan 1 gew.% bij de verstuivingsnelheid van 15 g/minuut, 1,5 gew.% bij 22 g/minuut, 2% bij 30 g/minuut en 2,5 gew.% bij 40 g/minuut.

Dit lage gehalte (1-2,5 gew.%) inhibitor in de film verzekert
35 niettemin een hoge beschermingscapaciteit tegen corrosie van de inhibitor bevattende film uit polyetheen.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de

volgende voorbeelden die slechts als toelichting moeten worden gezien.

Voorbeeld I

Een buisvormige film van polyetheen met een inhibitor wordt bereid door een smelt van polyetheen met een lage dichtheid ($\rho = 925 \text{ kg/m}^3$) te extruderen die een weekmaker, te weten minerale olie (a) bevat. De gewichtsverhouding polyetheen met minerale olie is 75:25. Dampen van een in olie oplosbare corrosie-inhibitor (vluchtig) "B" worden toegevoerd aan de ruimte van de door lucht opgeblazen buis van de geplastificeerde polyetheen uit een vat dat deze inhibitor bevat bij een temperatuur van 100°C en in verbinding staat met de holte van de buis. Als resultaat wordt een buisvormige film uit polyetheen verkregen die een inhibitor bevat met een gehalte aan corrosie-inhibitor van 2,5 gew.%.

Voorbeeld II

Een buisvormige film uit polyetheen met een inhibitor wordt vervaardigd op een wijze vergelijkbaar met die beschreven in voorbeeld I. De geëxtrudeerde samenstelling bestaat uit 80 gew.% polyetheen met een lage dichtheid ($\rho = 913 \text{ kg/m}^3$) en 20 gew.% minerale olie (a). De verkregen film bevat 1,2 gew.% corrosie-inhibitor.

Voorbeeld III

Een buisvormige film uit polyetheen die een inhibitor bevat wordt bereid zoals beschreven in voorbeeld I. De samenstelling bestaat uit 85 gew.% polyetheen met een lage dichtheid ($\rho = 930 \text{ kg/m}^3$) en 15 gew.% minerale olie (a). De verkregen film bevat 1,1 gew.% corrosie-inhibitor.

Voorbeeld IV

Een buisvormige film uit polyetheen, die inhibitor bevat, wordt bereid zoals beschreven in voorbeeld I. Hierbij wordt gebruik gemaakt van polyetheen met een hoge dichtheid ($\rho = 952 \text{ kg/m}^3$) en minerale olie (b) bij een gewichtsverhouding van de componenten van 80:20. Als in olie oplosbare, vluchtige corrosie-inhibitor wordt inhibitor "B" toegepast. De verkregen film bevat 1,4 gew.% corrosie-inhibitor.

Voorbeeld V

Een buisvormige film uit polyetheen die inhibitor bevat wordt vervaardigd op een wijze zoals vermeld in voorbeeld I. De samenstelling die moet worden geëxtrudeerd bestaat voor 80 gew.% uit polyetheen met een hoge dichtheid ($\rho = 956 \text{ kg/m}^3$) en voor 20 gew.% uit minerale olie (b) en corrosie-inhibitor "A". De verkregen film heeft een gehalte aan corrosie-inhibitor gelijk aan 2,0 gew.%.

8520249

Voorbeeld VI

Een buisvormige film uit polyetheen die inhibitor bevat wordt vervaardigd door een samenstelling van polyetheen met een lage dichtheid ($\rho = 925 \text{ kg/m}^3$) te extruderen in een hoeveelheid van 25 gew.% en minerale olie (b) in een hoeveelheid van 25 gew.%. Aan de aldus vervaardigde, op-
5 opgeblazen buis wordt corrosie-inhibitor "B" door verstuiven toegevoerd in een elektrisch veld met een intensiteit $E = 2 \text{ kV/cm}$ bij een verstuivings-snelheid $V = 15 \text{ g/minuut}$. De verkregen film bevat 1,2 gew.% corrosie-inhibitor.

10

Voorbeeld VII

Een buisvormige film van polyetheen die inhibitor bevat wordt vervaardigd zoals beschreven in voorbeeld VI. De geëxtrudeerde samenstelling bevat 80 gew.% polyetheen met een hoge dichtheid ($\rho = 952 \text{ kg/m}^3$) en 20 gew.% minerale olie (b), terwijl de corrosie-inhibitor "B" wordt ver-
15 stoven in een elektrisch veld met een intensiteit $E = 6 \text{ kV/cm}$ bij een verstuivings-snelheid van de inhibitor van $V = 22 \text{ g/minuut}$. De verkregen film bevat 2,4 gew.% corrosie-inhibitor.

Voorbeeld VIII

Een buisvormige film uit polyetheen die inhibitor bevat wordt vervaardigd op een wijze vergelijkbaar met die beschreven in voorbeeld VI. De geëxtrudeerde samenstelling bevat 85 gew.% polyetheen met een lage
20 dichtheid ($\rho = 930 \text{ kg/m}^3$) en 15 gew.% minerale olie (a). De corrosie-inhibitor "A" wordt verstoven in een elektrisch veld met een intensiteit $E = 10 \text{ kV/cm}$ bij een verstuivings-snelheid $V = 40 \text{ g/minuut}$. De verkregen
25 film bevat 1,4 gew.% corrosie-inhibitor.

Voorbeeld IX (ter vergelijking)

Een buisvormige film uit polyetheen die inhibitor bevat wordt vervaardigd volgens de werkwijze beschreven in het Russisch Uitvinders-
certificaat 859.178. Hiertoe wordt de film geëxtrudeerd uit polyetheen met
30 een lage dichtheid ($\rho = 930 \text{ kg/m}^3$). In de opgeblazen buis wordt een poeder versproeid van vluchtige corrosie-inhibitor (dicyclohexylaminenitriet). Als resultaat van de afzetting van het poeder op het binnenoppervlak van de buis wordt een beschermende film gevormd met een gehalte aan corrosie-inhibitor van 4-5 gew.%, maar de totale hoeveelheid inhibitor is slechts
35 aangebracht op het binnenoppervlak van de buisvormige film.

Bij het vergelijken van de karakteristieken van de buisvormige film van polyetheen die inhibitor bevat, vervaardigd volgens de

8520249

werkwijze van de uitvinding en volgens de bekende werkwijze worden de treksterkte bij breuk en de anti-corrosieve eigenschappen van de film bepaald. Deze karakteristieken zijn weergegeven in de hierna volgende tabel.

De treksterkte bij breuk werd bepaald op een trekmaschine bij een snelheid van de bewegende klem van 50 mm/minuut.

Voor de corrosietesten werd de gravimetrische methode toegepast (zie Romanov V.V. "Methods of Studying Metal Corrosion", Moskou, "Metallurgiya" Uitgevers, 1965, blz. 21-26). Stalen monsters (uit een koolstof houdend staal met een koolstofgehalte van 0,05 tot 0,11 gew.% ter grootte van 25 x 25 x 0,8 mm) werden mechanisch gezuiverd ter verwijdering van de corrosieprodukten, gewassen met ethanol, ondergedompeld in een 5% oplossing van NaOH in aanwezigheid van korrelvormige zink bij een temperatuur tussen 80 en 90 °C gedurende 30 minuten. Vervolgens werden de monsters opnieuw gewassen met ethanol en met gedestilleerd water, gedroogd en gewogen op een analytische balans. Daarna werden de monsters hermetisch afgesloten in een vervaardigde film met inhibitor en in een agressief medium geplaatst (0,1 N oplossing van HCl). De anti-corrosieve eigenschappen werden bepaald aan de hand van de corrosiesnelheid [i_w , g/(m².h)], berekend door de formule:

$$i_w = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

waarbij Δm is het gewichtsverlies in g van het stalen monster als resultaat van de aantasting door corrosie, t = de duur van de test uitgedrukt in uren, S = het oppervlak van het stalen monster (m²).

De corrosiesnelheid werd 2160 uren na het begin van de experimenten bepaald.

TABEL

5	film uit monster nr.	treksterkte bij breuk (MPa)	corrosiesnelheid van stalen monsters gepakt in de film in een 0,1N oplos- sing van HCl [g/(m ² .h)]
10	I	18,76	$2,5 \times 10^{-4}$
	II	19,50	$3,7 \times 10^{-4}$
	III	20,17	$3,6 \times 10^{-4}$
	IV	24,48	$4,8 \times 10^{-4}$
	V	23,51	$2,6 \times 10^{-4}$
	VI	19,06	$3,6 \times 10^{-4}$
	VII	23,72	$2,7 \times 10^{-4}$
	VIII	20,14	$3,7 \times 10^{-4}$
	IX	21,2	$4,6 \times 10^{-3}$
15	(Volgens USSR Uitvinderscertificaat 859.178).		

20 Uit de resultaten van de tabel blijkt dat de film met inhi-
 bitor vervaardigd door de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding
 niet slechter is wat betreft de karakteristieken voor de mechanische
 sterkte, maar met betrekking tot de anti-corrosieve eigenschappen gelijk
 is aan of 10 keer of meer beter is dan de film met inhibitor vervaar-
 digd volgens de werkwijze beschreven in USSR Uitvinderscertificaat
 859.178, ondanks het feit dat het gehalte aan inhibitor in de samenstel-
 25 lingen 2-5 keer lager is.

30 Daarom voldoet de film uit polyetheen met inhibitor, vervaar-
 digd volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding zowel aan de
 fysisch-mechanische eigenschappen als aan de anti-corrosieve karakteris-
 tieken, voldoet aan de eisen voor het tegen corrosie bestand zijn en aan
 de eisen gesteld aan verpakkingsmaterialen. Dit verzekert een langdurige
 bescherming van voorwerpen vervaardigd uit ijzer en non-ferrometalen
 tegen atmosferische corrosie en de corrosiewaarden van $(2-5) \times 10^{-4}$ g/(m².h)
 betekenen een nagenoeg volledige afwezigheid van corrosie van het metaal
 onder de film. Verder is de uit te voeren werkwijze volgens de uitvinding
 35 eenvoudig, zowel wat betreft de uit te voeren werkwijze als de toegepaste
 inrichting.

8520249

Industriële toepasbaarheid.

De buisvormige film uit polyetheen die inhibitor bevat, vervaardigd volgens de werkwijze van de uitvinding, kan worden toegepast als een materiaal dat bestand is tegen corrosie en als verpakkingsmateriaal voor het tegen corrosie beschermen van metalen voorwerpen, waarbij bescherming wordt verkregen tegen invloeden van atmosferische factoren en agressieve middelen.

Samengevat heeft de werkwijze volgens de uitvinding betrekking op het vervaardigen van een buisvormige film van polyetheen die inhibitor bevat waarbij een smelt van polyetheen geplastificeerd met een minerale olie in een gewichtsverhouding van respectievelijk polyetheen tot minerale olie van 75-85:25-15 wordt geëxtrudeerd met de daarop volgende opblazing van de verkregen buis uit geplastificeerde polyetheen met lucht en toevoer van een vluchtige, in olie oplosbare corrosie-inhibitor aan de holte van de buis.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een buisvormige film van polyetheen met inhibitor door een smelt van polyetheen te extruderen
5 en daarna de verkregen buis van polyetheen op te blazen met lucht en een vluchtige corrosie remmende stof toe te voeren aan de buisholte, met het kenmerk, dat tijdens de extrusie gebruik wordt gemaakt van polyetheen die met een minerale olie is weekgemaakt in een gewichtsverhouding van polyetheen tot minerale olie van respectievelijk 75-85:25-15 en dat als
10 vluchtig middel voor het afremmen van de corrosie gebruik wordt gemaakt van een in olie oplosbare stof voor het afremmen van de corrosie.

2. Werkwijze voor het vervaardigen van een buisvormige film van polyetheen met een inhibitor volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de vluchtige, in olie oplosbare corrosie-inhibitor wordt toegevoerd
15 aan de holte van een buis uit een geplastificeerde polyetheen in een dampvormige toestand door middel van de lucht die wordt toegepast voor het opblazen van de buis.

3. Werkwijze voor het vervaardigen van een buisvormige film van polyetheen die inhibitor bevat volgens conclusie 1, met het kenmerk,
20 dat de vluchtige, in olie oplosbare corrosie-inhibitor wordt toegevoerd aan de holte van een buis vervaardigd uit een geplastificeerde polyetheen, in een vloeibare toestand door middel van verstuiven hiervan in een elektrisch veld met een intensiteit van 2-10 kV/cm bij een verstuiwingssnelheid van 15-40 g/minuut.

Eindhoven, januari 1987

8520249