



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: B 05 D 7/16
B 32 B 15/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

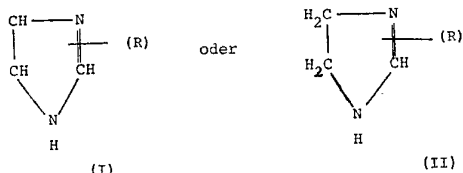
11

628 534

<p>21) Gesuchsnummer: 15742/76</p> <p>22) Anmeldungsdatum: 15.12.1976</p> <p>30) Priorität(en): 19.12.1975 DE 2557278</p> <p>24) Patent erteilt: 15.03.1982</p> <p>45) Patentschrift veröffentlicht: 15.03.1982</p>	<p>73) Inhaber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)</p> <p>72) Erfinder: Gerhard Johannes, Taunusstein 4 (DE)</p> <p>74) Vertreter: Rebmann-Kupfer & Co., Zürich</p>
---	---

54) Mit gehärteten Epoxydharzmassen beschichtete Metallgegenstände sowie Verfahren zu deren Herstellung.

57) Metallgegenstände, insbesondere Metallrohre, Metallbehälter und Metallgrossteile, vorzugsweise Grossrohre, sind mit gehärteten Epoxydharzmassen beschichtet, wobei die Beschichtung aus einem gehärteten Überzug besteht, der A) ein festes Epoxydharz auf der Basis von 4,4'-Diphenylpropan und/oder 4,4'-Diphenylolmethan und Epichlorhydrin, B) einem Härtungskatalysator und C) Thixotropiemittel enthält, wobei der Härtungskatalysator B) mindestens eine Verbindung B₁) der Formel (I) oder (II)



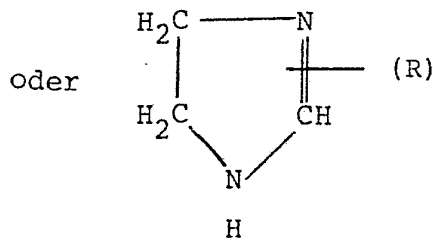
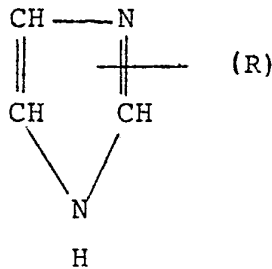
in der R Wasserstoff bedeutet oder B₂) ein Addukt aus den Verbindungen B₁) oder substituierten Verbindungen dieser Formeln, worin R die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit niedrig-molekularen Epoxydharzen mit einem Epoxyd-Äquivalentgewicht von 50 bis 2000, oder B₃) eine Mischung der Komponente B₁) oder B₂) mit den vorstehend genannten substituierten Verbindungen der Formeln (I) oder (II), enthält. Die Metallgegen-

stände werden mit einem pulverförmigen, insbesondere toxikologisch unbedenklichen, wärme- und chemikalienbeständige, elektrisch isolierende Überzüge ergebenden Lack auf der Basis hochreaktiver härtbarer Epoxydharze beschichtet. Dabei werden die Gegenstände auf eine über dem Schmelzpunkt der Harze liegende, aber für die Härtung der Epoxydharze ausreichende Temperatur aufgeheizt, die Harze in Form von pulverförmigen Lacken nach dem elektrostatischen Sprühverfahren oder dem Wirbelsinter-Verfahren auf die heisse, bereits vor dem Aufheizen gereinigte Oberfläche aufgetragen, zu einem gleichmässigen Film geschmolzen und unmittelbar ohne weiteren Arbeitsgang gehärtet. Während des Auftrags- und Härtungsprozesses des Films werden trotz der hohen Temperatur des Substrats keine Crackungserscheinungen der organischen Komponenten des Lackes beobachtet, so dass weder eine Verfärbung des Überzuges eintritt, noch eine Verschlechterung der Eigenschaften bewirkt wird. Die Beschichtungen zeichnen sich durch Porenfreiheit und hohe Schlagzähigkeit sowie durch Beständigkeit gegenüber Wasser und aggressiven Flüssigkeiten aus.

PATENTANSPRÜCHE

1. Metallgegenstände, die mit gehärteten Epoxydharzmassen beschichtet sind, wobei die Beschichtung aus einem gehärteten Überzug besteht, der A) ein festes Epoxydharz auf Basis von 4,4'-Diphenylpropan und/oder 4,4'-Diphenylolmethan und

Epichlorhydrin, B) einen Härtungskatalysator und C) Thioxotropiemiittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass der Härtungskatalysator B) mindestens eine Verbindung B₁) der Formel (I) oder (II)



in der R Wasserstoff bedeutet oder B₂) ein Addukt aus den Verbindungen der Formel (I) und/oder (II), worin R Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 10 C-Atomen oder Benzyl bedeutet, mit niedrigmolekularen Epoxydharzen mit einem Epoxyd-Äquivalentgewicht von 50 bis 2000, oder B₃) eine Mischung der Komponente B₁) oder B₂) mit Verbindungen der Formel (I) und/oder (II), worin R Alkyl mit 1-6 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6-10 C-Atomen oder Benzyl bedeutet, enthält.

2. Gegenstände nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Rohre oder Behälter sind.

3. Gegenstände nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Grossteile sind.

4. Gegenstände nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit Epoxydharzmassen beschichtet sind, denen zusätzlich D) Verlauffmittel und E) Pigmente zugefügt sind.

5. Gegenstände nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass sie Grossrohre mit einem Innendurchmesser von mindestens 100, vorzugsweise 300-1600 mm sind, die eine Wandstärke zwischen 1,5 und 25 mm, vorzugsweise 6-10 mm, besitzen.

6. Gegenstände nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxydharz A) ein Gemisch mehrerer Epoxydharze mit unterschiedlichem Epoxyd-Äquivalentgewicht ist, wobei der Anteil an Epoxydharzen mit einem Epoxyd-Äquivalentgewicht von 1500-2000 höchstens 20 Gew.-% der Mischung beträgt.

7. Gegenstände nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Härtungskatalysatoren B) 0,1-12, vorzugsweise 1-5 Gew.-%, bezogen auf das Epoxydharz, beträgt.

8. Gegenstände nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch

gekennzeichnet, dass der Härtungskatalysator B) bis zu 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, Verbindungen der Formel I oder II, in denen R Alkyl mit 1-6 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6-10 C-Atomen oder Benzyl bedeutet, enthält, wobei jedoch die Gesamtmenge des Härtungskatalysators B) nicht mehr als 12 Gew.-% des Epoxydharzes beträgt.

9. Gegenstände nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass der gehärtete Überzug eine Schichtdicke von 100-2000 Mikron aufweist.

10. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Metallgegenständen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gegenstände auf eine über dem Schmelzpunkt der Harze liegende, aber für die Härtung der Epoxydharze ausreichende Temperatur aufgeheizt, die Harze in Form von pulverförmigen Lacken nach dem elektrostatischen Sprühverfahren oder dem Wirbelsinter-Verfahren auf die heisse, bereits vor dem Aufheizen gereinigte Oberfläche aufgetragen, zu einem gleichmässigen Film geschmolzen und unmittelbar ohne weiteren Arbeitsgang gehärtet werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Rohre und Behälter beschichtet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufheiztemperatur 210-300 °C beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10-12, dadurch gekennzeichnet, dass Grossbehälter oder solche Behälter beschichtet werden, die infolge Wandstärke und/oder Masse des Metalls eine so grosse Wärmekapazität besitzen, dass eine ausreichende Wärmemenge während des Härtungsprozesses zur Verfügung steht.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10-13, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxydharz A) vor der Härtung ein Epoxyd-Äquivalentgewicht von 600-2000, vorzugsweise von 700-1500, insbesondere von 875-1100 aufweist.

Die Erfindung bezieht sich auf mit gehärteten Epoxydharzmassen beschichtete Metallgegenstände, insbesondere Metallrohre, Metallbehälter und Metallgrossteile, vorzugsweise Grossrohre, und auf ein Verfahren zu deren Beschichtung, wonach die Metallgegenstände, insbesondere Rohre und Behälter mit einem pulverförmigen, insbesondere toxikologisch unbedenklichen, wärme- und chemikalienbeständige, elektrisch isolierende Überzüge ergebenden, Lack auf der Basis hochreaktiver härtpbarer Epoxydharze beschichtet werden.

Es ist bekannt, Rohre, speziell Grossrohre aus Metall mit einer Aussenbeschichtung aus Bitumen oder Hochdruckpolyäthylen zu versehen. Da Hochdruckpolyäthylen sehr weich ist, lässt sich kein guter Schutz gegen mechanische Beanspru-

chung, insbesondere Schlag, Stoss und Abrieb erreichen. Noch kritischer verhalten sich in dieser Hinsicht Bitumenbeschichtungen. Eine Verletzung der Beschichtung kann Korrosionserscheinungen am Metall bewirken und die Grossrohre aus Sicherheitsgründen für den Transport von Erdgas, Erdöl, petrochemischen Produkten, Heisswasser, Abwasser, gasförmigen oder flüssigen chemischen Substanzen usw. infolge der Korrosion unbrauchbar werden lassen.

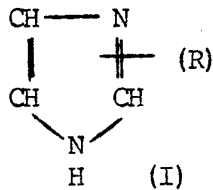
Weiterhin ist bekannt, Rohre mit einer Schicht eines härtpbaren Harzes, beispielsweise einem Gemisch aus Epoxydharz und Teerpech, zu beschichten, in die grobe, granulierten Füllstoffe eingebettet werden. Auch ist eine Methode der mehrfachen Beschichtung von Rohren beschrieben worden, bei der

ein vorgeheiztes, um die Längsachse rotierendes Rohr mit einer flüssigen, hitzhärtbaren Überzugsmischung versehen und anschliessend in einem separaten Härtingsprozess gehärtet wird.

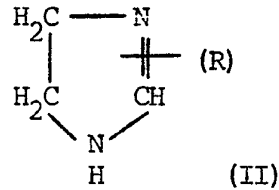
Ferner ist bekannt, pulverförmige härtbare Epoxydharzmassen einzusetzen, die als Härtingkomponente aromatische Amine, 2-Methyl-4-äthylimidazol, Säureanhydride, Dicyandiamid oder modifizierte Dicyandiamide, das sind durch kleine Mengen von Beschleunigern aktivierte Dicyandiamide, enthalten. Diese sogenannten Beschleuniger, die die Härtinggeschwindigkeit der Härter beeinflussen, sind z. B. Mischungen von carbonsauren Salzen der Elemente Blei, Eisen, Kobalt, Mangan, Zink oder Zinn mit Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden oder Addukte von Epoxydharzen mit Imidazolderivaten, z. B. 2-Methyl-4-äthylimidazol.

Die bisher angewandten härtbaren Epoxydharzmassen haben aber den Nachteil, dass sie nicht wärmebeständig sind und bei Beschädigungen der Epoxydschicht eine Einwirkung von warmen Alkalilaugen oder heissem Wasser bzw. Heissdampf zu einem Haftungsverlust an der Grenzfläche Metall-Epoxydharzbeschichtung infolge Unterwanderung der Schicht führt. Diese Empfindlichkeit gegen Alkalien ist u. a. bei Bauvorhaben, bei denen stets alkalisch reagierende Materialien wie z. B. Kalk, Zement u. ä. zugegen sind, von Bedeutung.

Eine Beschichtung enthält ausserdem oftmals Poren, d. h. Mikrohohlräume, die sich bis zum metallischen Substrat ausdehnen. Solche Poren bilden sich beispielsweise durch das Auftreten meist gasförmiger Produkte, wenn der Vernetzungsvorgang nicht einwandfrei verläuft. Diese Mikrohohlräume



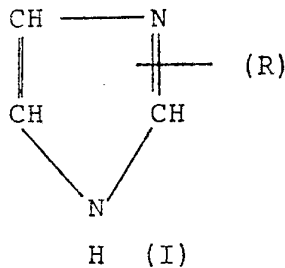
oder



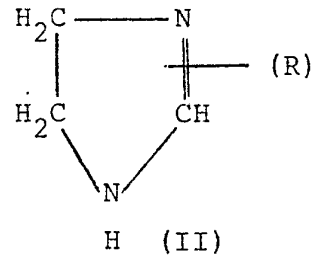
hat. In diesen ist eines der Wasserstoffatome durch R ersetzt, das Alkyl mit 1-6 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6-10 C-Atomen oder Benzyl bedeutet.

Es wurde nun gefunden, dass man z. T. noch bessere chemische und physikalische Eigenschaften erhalten kann, wenn man in den zur Herstellung dieser Überzüge verwendeten Mischungen als Härtingkatalysatoren D) solche Verbindungen (I) oder (II) einsetzt, in denen R Wasserstoff ist, also das unsubstituierte Imidazol und/oder 2-Imidazolin.

Bei der erfindungsgemässen Verwendung der Verbindungen ist es möglich, die Härtingtemperatur und/oder die Härtingzeit zu verringern. Daher können auch Teile mit z. B. verhältnismässig geringer Wandstärke nach dem erfindungs-



oder



in der R Wasserstoff bedeutet oder B₂) ein Addukt aus den Verbindungen der Formel (I) und/oder (II), worin R Wasserstoff oder Alkyl mit 1-6 C-Atomen, einen aromatischen Koh-

sind des öfteren die Ursache für eine sogenannte Punktkorrosion der Metallwandung. Die genannten Nachteile können speziell für die Verfahrensweise zur Beschichtung von Grossrohren nicht akzeptiert werden, da sie zu sogenannten Spätschäden führen, die aus wirtschaftlichen und technischen Gründen untragbar sind. Soweit die bisher verwendeten Epoxydharzmassen aromatische Amine als Härter oder bleihaltige Verbindungen als Beschleuniger enthalten, sind sie darüber hinaus toxikologisch bedenklich.

Es ist ferner bekannt, heterocyclische Verbindungen mit 5-9 Atomen im Ringsystem, die eine substituierte Iminogruppe C=N-C und eine sekundäre Iminogruppe enthalten, als Härter für Epoxydharze einzusetzen. Derartige Mischungen werden als Lösungen oder Pasten für verschiedene Anwendungsgebiete eingesetzt; ein Hinweis auf die Verwendung als pulverförmige Kombinationen zum Beschichten von Rohren und Behältern wird nicht gegeben. Aber gerade bei der Beschichtung derartiger Substrate müssen ausgewählte Kombinationen und eine besondere Verfahrensweise angewendet werden, um die bisher aufgetretenen Schwierigkeiten zu überwinden.

Es sind auch Metallrohre und Metallbehälter bekannt, die mit gehärteten Epoxydharzmassen beschichtet sind, und ein Verfahren zu deren Beschichtung. Die Beschichtung besteht aus einem gehärteten Überzug, der aus A) einem festen Epoxydharz auf der Basis von 4,4'-Diphenylolpropan und/oder 4,4'-Diphenylolmethan und Epichlorhydrin, B) Thixotropiemitteln, C) gegebenenfalls Pigmenten und D) 1-12%, bezogen auf das Gewicht des Epoxydharzes, eines Härtingkatalysators erhalten worden ist, der die Formel

gemässen Verfahren beschichtet werden, da infolge der hohen Reaktivität der Härter die Wärmekapazität der zu beschichtenden Teile geringer sein kann. Darüber hinaus kann auch die Einsatzmenge der Katalysatoren vermindert werden.

Gegenstand der Erfindung sind also Metallgegenstände, insbesondere Rohre, Behälter und Grossteile, jeweils aus Metall, die mit gehärteten Epoxydharzmassen beschichtet sind, wobei die Beschichtung aus einem gehärteten Überzug besteht, der A) ein festes Epoxydharz auf der Basis von 4,4'-Diphenylolpropan und/oder 4,4'-Diphenylolmethan und Epichlorhydrin, B) einen Härtingkatalysator und C) Thixotropiemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass der Härtingkatalysator B) mindestens eine Verbindung B₁ der Formel (I) oder (II)

lenwasserstoffrest mit 6-10 C-Atomen oder Benzyl bedeutet, mit niedrig-molekularen Epoxydharzen mit einem Epoxyd-Äquivalentgewicht von 50-2000, oder B₃) eine Mischung

der Komponente B₁) oder B₂) mit Verbindungen der Formel (I) und/oder (II), worin R Alkyl mit 1–6 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6–10 C-Atomen oder Benzyl bedeutet, enthält.

Das bedeutet, dass auch Addukte aus den erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen B₁) und/oder aus den vom Stand der Technik bekannten Härtungskatalysatoren der Formel (I) und (II), in denen R Alkyl mit 1–6 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6–10 C-Atomen oder Benzyl bedeutet, mit niedrig-molekularen Epoxydharzen, hergestellt aus 4,4'-Diphenylpropan oder 4,4'-Diphenylmethan und Epichlorhydrin mit einem Epoxyd-Äquivalentgewicht von 50–2000, vorzugsweise 100–500, insbesondere 185–195, ebenfalls gute Ergebnisse liefern. Zweckmässig verwendet man Addukte, zu deren Herstellung auf jede sekundäre Aminogruppe 0,7–1,3 Epoxydgruppen verwendet sind. Bei Verwendung von derartigen Addukten kann die Katalysatormenge weiter reduziert werden. Darüber hinaus können als Härtungskatalysator B) auch Mischungen der erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen B₁) oder der vorgenannten Addukte B₂) mit den vom Stand der Technik bekannten substituierten Härtersubstanzen der Formel (I) und (II) ebenfalls mit gutem Erfolg eingesetzt werden, z.B. solche, die die bekannten Substanzen in Mengen bis zu 90, vorzugsweise bis zu 60 Gew.-% des Härtungskatalysators B) enthalten, wobei jedoch dessen Gesamtmenge nicht mehr als 12 Gew.-% des Epoxydharzes beträgt. Durch Variation der Härtungskomponente kann man Epoxydharzmassen erhalten, die für den jeweils gewünschten Anwendungszweck optimale Gelzeiten aufweisen.

In den vom Stand der Technik bekannten Härtungskatalysatoren der Formeln (I) und (II) werden als Rest R z.B. die folgenden Kohlenwasserstoffreste genannt: Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl und Hexyl, deren Isomere wie Isopropyl, Isobutyl, tert.-Butyl, sowie Phenyl, Benzyl und die verschiedenen Toluyle. Die Substituenten befinden sich vorzugsweise in 2-Stellung, wobei als Verbindung nach Formel (II) insbesondere 2-Phenyl-2-imidazolin verwendet wird.

Die Menge der Härtungskatalysatoren B) und auch der Addukte beträgt zweckmässig mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1%, z.B. bis 10%, insbesondere bis 5%, in einzelnen Fällen aber auch bis 12 Gew.-%, bezogen auf Epoxydharz.

Es ist mitunter zweckmässig, den Ansätzen ein Verlaufmittel zuzusetzen, die eine Verbesserung der Verlaufeigenschaften und zugleich eine bessere Benetzung des Substrates und eventuell vorhandene Pigmente bewirken. Ihre Einsatzmenge beträgt meist 0,1 bis 1,5%, vorzugsweise 0,3 bis 1% der aktiven Substanz, bezogen auf die Summe von Harz und Härter. Geeignete Stoffe sind z.B. Polyvinylbutyral, Siliconöle oder -harze und ein Verlaufmittelkonzentrat bestehend aus einem Epoxydharz und einem Polyacrylsäureester, wie es unter der Bezeichnung MODAFLOW^(R) von der Firma Monsanto vertrieben wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendeten Epoxydharzmassen erfolgt zweckmässig aus den Komponenten in feinverteilterm Zustand, z.B. in einem für duroplastische Massen geeigneten Extruder, in der Weise, dass neben einer wesentlichen Verbesserung der Homogenität der Mischungen der Ausgangsmaterialien eine mindestens partielle Addition der Härtungskatalysatoren an das Epoxydharz in der schmelzflüssigen Phase eintritt. Die Reaktion wird nach dem Extrudieren, das z.B. nur etwa 15–30 Sekunden beträgt, sofort durch Anwendung einer Intensivkühlung gestoppt, um eine weitere Molekülvergrösserung zu vermeiden. Nach dem Abkühlen wird die Epoxydharzmasse zu einem Pulver mit einer maximalen Korngrösse von 60–100 Mikron gemahlen.

Die Epoxydharze A) besitzen zweckmässig ein Epoxyd-Äquivalentgewicht von 600–2000, vorzugsweise 700–1500 und insbesondere 875–1100.

Zur Erhöhung der mechanischen Eigenschaften ist es mitunter zweckmässig, Mischungen von Epoxydharzen mit unterschiedlichem Epoxyd-Äquivalentgewicht einzusetzen. Der Anteil von Harzen mit einem Epoxyd-Äquivalentgewicht von 1500–2000 sollte mehr als 5 Gew.-% betragen, aber zweckmässig 20 Gew.-% nicht übersteigen, damit die Verlaufeigenschaften nicht negativ beeinflusst werden.

Die Beschichtung kann farblos oder mit Farbstoffen gefärbt sein, z.B. solchen, die für Beschichtungen von Metallrohren üblich sind. Dazu werden vorzugsweise bleifreie, hochtemperaturbeständige Pigmente in niedriger Konzentration angewandt, z.B. Titandioxyd, Chromoxydgrün u.a., die gegen Wasser, Säuren, Alkalien, Erde, Kalk, Zement, usw. beständig sind. Ihre Konzentration beträgt z.B. bis 40, vorzugsweise bis 20% der Gesamtmischung und wird so gewählt, dass nur eine möglichst geringe Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften auftritt. Zur Erhöhung der Viskosität der geschmolzenen Lacke auf der Oberfläche der Substrate und damit zur Erzielung eines gleichmässigen Filmes wird der Lackkomposition zweckmässig feinverteilte Kieselsäure, z.B. in Mengen von 1–5, vorzugsweise von 2–3 Gew.-%, bezogen auf die Masse, zugeben. Dagegen scheidet die Verwendung von Füllstoffen aus und ist nicht erwünscht. Pigmentgehalte von über 40 Gew.-% der Gesamtmischung sind zu vermeiden, da zu hohe Pigmentgehalte eine schlechtere Beständigkeit der pulverförmigen Lacke bewirken, die Pigmente dann nicht mehr ausreichend benetzt werden und die Homogenität der Überzüge verschlechtert wird.

Die Durchführung der Beschichtung erfolgt nach der bekannten Verfahrensweise, indem die Metallgegenstände auf eine über dem Schmelzpunkt der Harze liegende, aber für die Härtung der Epoxydharze ausreichende Temperatur zweckmässig im Ofen, induktiv, durch Gasflammen oder eine andere, geeignete Methode aufgeheizt, z.B. auf Temperaturen von 180–330 °C, vorzugsweise 210–300 °C, die Harze in Form von pulverförmigen Lacken nach dem elektrostatischen Sprühverfahren oder dem Wirbelsinter-Verfahren auf die heisse, bereits vor dem Aufheizen in herkömmlicher Weise, z.B. durch Sandstrahlen, gereinigte Oberfläche aufgetragen, zu einem gleichmässigen Film geschmolzen und unmittelbar ohne weiteren Arbeitsgang gehärtet werden. Infolge der höheren Reaktivität der erfindungsgemässen Härtersubstanzen kann man die für die Rohre erforderlichen Eigenschaften bereits bei einer Objekt-Temperatur ab 180 °C, vorzugsweise ab 210 °C erzielen. Die Wärmekapazität des erhitzten Gegenstandes reicht dabei aus, um die hochreaktiven Epoxydharzmassen in kurzer Zeit, z.B. innerhalb von weniger als einer Minute ohne weitere Wärmezufuhr zu vernetzen. Während des Auftrags- und Härtungsprozesses des Films werden überraschenderweise, trotz der hohen Temperatur des Substrats, keine Crackungserscheinungen der organischen Komponenten des Lackes beobachtet, so dass weder eine Verfärbung des Überzuges eintritt, noch eine Verschlechterung der Eigenschaften bewirkt wird.

Die Beschichtung von Rohren und Behältern wird im allgemeinen aus wirtschaftlichen Gründen hauptsächlich an den Aussenflächen vorgenommen. Es ist aber auch möglich, sowohl die Innenflächen allein als auch Aussen- und Innenflächen zu beschichten. Damit eröffnet sich ein weiteres Einsatzgebiet für die beschichteten Substrate, da bei Innenbeschichtungen nur die Haltbarkeit der Beschichtung von Bedeutung ist und Beschädigungen durch Stoss oder Schlag nur selten eintreten können. Vorteilhaft wirkt sich dann auch die hohe thermische Belastbarkeit der gemäss der Erfindung hergestellten Beschichtungen aus, die z.B. bis zu 130 oder 140 °C permanent beständig sind.

Für die erfindungsgemässen Gegenstände ist eine Dicke der Beschichtung von 100–2000 Mikron im allgemeinen ausreichend, um den gestellten Anforderungen unter den jeweiligen Bedingungen gerecht zu werden. Jedoch können auch noch dickere Schichten aufgetragen werden.

Als Grossteile aus Metall seien beispielsweise Träger, Stützen oder Bauteile für tragende Konstruktionen genannt, d. h. alle grossen Metallteile, die eines besonderen Schutzes gegen Korrosionserscheinungen gleich welcher Art in der Atmosphäre, im Erdreich oder im Wasser bedürfen. Der Vorteil der erfindungsgemässen Beschichtung ist darin zu sehen; dass diese Teile im Rohzustand für die beabsichtigte Verwendung hergerichtet werden, beispielsweise mit Nietlöchern versehen werden können und dann beschichtet werden. Bei dieser Beschichtung werden alle Seiten gleichmässig mit dem Überzug versehen, auch die vorgebohrten Nietlöcher. Infolge der hohen Schlagfestigkeit der Überzüge ist ein Abplatzen der Beschichtung an den vernieteten Stellen und in den Bohrlöchern nicht zu befürchten, so dass auch hier ein voller Korrosionsschutz gegeben ist.

Die Erfindung richtet sich aber vorzugsweise auf Grossrohre. Als solche werden Rohre bezeichnet, die einen Innendurchmesser ab 100 mm, in der Praxis meist zwischen 300 und 1600 mm Durchmesser und darüber aufweisen. Die Wandstärke derartiger Rohre kann in weiten Grenzen schwanken. Je nach Rohrdurchmesser kann sie 1,5–25 mm und mehr, vorzugsweise 4–15 mm, insbesondere 6–10 mm betragen. Solche Rohre werden zum Transport von petrochemischen Erzeugnissen, festen gasförmigen sowie flüssigen Substanzen und Stoffen bei unterschiedlichen Temperaturen – oberirdisch, im Erdreich oder in Gewässern verlegt – eingesetzt.

Ebenfalls bevorzugt sind Grossbehälter von mindestens 1 m³ Inhalt. Natürlich kann auch die Beschichtung solcher Behälter erfolgen, die zwar kleinere Abmessungen aufweisen, jedoch infolge Wandstärke und/oder Masse des Metalls eine so grosse Wärmekapazität besitzen, dass eine ausreichende Wärmemenge während des Härtungsprozesses der Pulverharze zur Verfügung steht.

Zu den Metallen, aus denen die beschichteten Gegenstände bestehen, zählen alle üblicherweise für deren Herstellung eingesetzten Metalle, z. B. Kupfer, Zinn, Zink, Eisen bzw. deren Legierungen, wie Stahl und Messing, wobei Eisen bevorzugt ist.

Die gemäss der Erfindung beschichteten Prüflinge weisen bei Prüfungen hervorragende Werte auf, die in der Tabelle I zusammengefasst sind. Die verwendeten Prüflinge bestanden aus Rohrabschnitten, wobei der Auftrag der pulverförmigen Lacke unter Praxisbedingungen auf Rohre mit den Abmessungen Länge 12 m, Durchmesser 100 mm, Wandstärke 4,6 mm erfolgte, indem diese zuerst mit Stahlschrot STS 20 bis zum Entrostungsgrad 1 nach DIN 18 364 vorbehandelt wurden. Die Rohre wurden dann mittels sternförmig angeordneten Ring- oder Reihenbrennern unter Vorschub und Rotation der Rohre so lange erhitzt, bis sie über die gesamte Rohrlänge eine Temperatur von 250 ± 10 °C aufwiesen. Der anschliessende elektrostatische Auftrag der Pulverlacke bis zu einer Schichtstärke von 300 Mikron erfolgte in üblicher Weise. Die Wärmekapazität der erhitzten Grossrohre reichte völlig aus, um die chemische Vernetzung zu bewirken, so dass die in der Tabelle I angeführten Filmeigenschaften entstehen.

Folgende Prüfungen wurden durchgeführt, wobei bei den Prüfungen A)–D) gleiche, mit Gitterschnitt versehene Prüfkörper verwendet werden.

A) Lagerung in 1-n-NaOH-Lösung bei 50 °C

Probekörper aus den oben angeführten Rohrabschnitten mit einer 300 Mikron dicken Beschichtung aus der Epoxydharzmasse gemäss Beispiel 1 werden mit Hilfe der Gitter-

schnittmethode nach DIN 53 151 beschädigt. Die bei der Gitterschnittmethode auftretenden Schnittkanten werden nicht versiegelt. Anschliessend werden die Probekörper 6 Monate in einer 1-n-NaOH-Lösung bei 50 °C gelagert. Danach wird der Haftungsverlust an der Grenzfläche Metall-Beschichtung geprüft (Auswertung nach DIN 53 151).

B) Kochtest in destilliertem Wasser

Der Test wird als Wechselkochtest über 10 Cyclen ausgeführt. 1 Cyclus beinhaltet 20stündiges Kochen bei Siedetemperatur und 4stündige Lagerung bei Raumtemperatur. Geprüft werden Blasenbildung (Auswertung nach DIN 53 209) und Haftungsverlust an der Grenzfläche Metall-Beschichtung (Auswertung nach DIN 53 151).

C) Kochtest mit Leitungswasser

Anstelle des destillierten Wassers wird Leitungswasser vom pH-Wert 6,9 mit einer Karbonathärte von 13,7° dH und einer bleibenden Härte von 10,9° dH verwandt.

D) Biegeprüfung in Anlehnung an DIN 53 152 und DIN 1605

Benutzt werden Biegedorne von 20, 30 und 40 mm Durchmesser. Die Prüfungen werden bei –5 °C, +23 °C, +50 °C und +130 °C durchgeführt. Bei einer weiteren Prüfung werden unbeschädigte Probebeschichtungen geprüft.

E) Porenfreiheit nach Vornorm DIN 30 670

Die Probekörper werden mit einer Elektrode abgetastet, die eine Prüfspannung von 5 kV + 5 kV je mm Schichtdicke liefert. Beurteilt wird die Porenfreiheit auf der beschichteten Fläche, nicht auf der Schnittkante.

F) Schlagarbeit nach Vornorm DIN 30 670 (Abschnitt 3.2.1 und 5.6)

Die Schlagarbeit soll bei einer Schichtdicke von 300 Mikron mindestens 3 Nm betragen. In den folgenden Beispielen bedeutet T Gewichtsteile.

Beispiele

1. Herstellung und Verarbeitung des pulverförmigen Lackes. 75,0 T eines grob gemahlten Epoxydharzes (max. Korngrösse ca. 1 mm) aus 4,4'-Diphenylolpropan und Epichlorhydrin [Erweichungspunkt nach Durrans 93–104 °C, Epoxyd-Äquivalentgewicht: 875–1000, Viskosität: 430–630 cP in 40%iger Lösung (gemessen in Äthylenglykoldibutyläther bei 25 °C)-, 3,0 T Verlaufmittelkonzentrat, bestehend aus dem vorgenannten Epoxydharz und einem Polyacrylat (MODA-FLOW®, Hersteller: Monsanto) im Gewichtsverhältnis 9:1, 2,0 T Imidazol (Schmelzpunkt: 90 °C nach der Kapillarmethode), 13,0 T Titandioxyd (KRONOS® RN 57 P, Hersteller: Kronos Titangesellschaft mbH.), 5,0 T Chromohydgrün GX (Hersteller: Bayer AG.) und 2,0 T hochdisperse Kieselsäure (AEROSIL® 300, Hersteller: Degussa) werden in einem geschlossenen, schnell rotierenden Mischer 5 Minuten (unter gleichzeitiger Kühlung des Mixers) bei 1600 Umdrehungen pro Minute gemischt.

Die Mischung wird in einer zweiwelligen Knetscheiben-Schneckenpresse, Typ ZDS-K 83 (Hersteller: Maschinenfabrik Werner & Pfeleiderer, Stuttgart) unter den folgenden Bedingungen plastifiziert: Temperatur der Eingangszone: 5–15 °C; Temperatur der Gehäuseabschnitte I und II: 70 °C; Temperatur der Schnecken: 50 °C; Düsentemperatur: 70 °C; Temperatur der geschmolzenen homogenisierten Mischung: 110 °C; Knetschneckenrehzahl: 300 UpM; Leistung: 450 kg/h.

Die geschmolzene homogenisierte Epoxydharzmasse wird auf 2 gegenläufig rotierenden, wassergekühlten Walzen flach ausgewalzt, dabei intensiv gekühlt und anschliessend auf ein wassergekühltes Stahlband geführt.

Die erkaltete Epoxydharzmasse wird in üblicher Weise, z.B. im Anschluss an das Kühlband in einem Daumenbrecher grob gebrochen. Anschliessend erfolgt die Feinmahlung in einer Sichter- mühle unter gleichzeitiger Klassifizierung. Die maximale Korngrösse des pulverförmigen Lackes liegt bei 80–100 Mikron für das elektrostatische Pulversprühverfahren und bei ca. 300 Mikron für die Wirbelsinter-technik. Die Verarbeitung des pulverförmigen Lackes auf den Substraten erfolgt wie vorher beschrieben.

2. Die Herstellung des Pulvers erfolgt gemäss Beispiel 1. Die Grossrohre werden auf $200 \pm 10^\circ\text{C}$ Objekt-Temperatur erhitzt, in üblicher Weise im Wirbelsinter-Verfahren beschichtet und anschliessend während 5 Minuten bei $200 \pm 10^\circ\text{C}$ gehärtet.

3. Die Herstellung des Pulverlackes erfolgt gemäss Beispiel 1. Die Verarbeitungsmethode entspricht dem Beispiel 2 mit dem Unterschiede, dass die Vor-Erhitzung auf $250 \pm 10^\circ\text{C}$ erfolgt und keine Nachhärtung durchgeführt wird.

4. Die Herstellung und Verarbeitung des Pulverlackes erfolgen gemäss Beispiel 1. Anstelle des Imidazols wird ein Addukt eingesetzt, das aus Imidazol und einem Epoxydharz auf der Basis von 4,4'-Diphenylolpropan und Epichlorhydrin hergestellt wird und ein Epoxyd-Äquivalentgewicht von 185–195 besitzt. Das Mengenverhältnis von Epoxydharz: Imidazol beträgt 73,7 T:26,3 T. Von diesem Addukt werden 2,5 T auf 74,5 T des im Beispiel 1 genannten Epoxydharzes eingesetzt.

5. Herstellung und Verarbeitung des Pulverlackes erfolgen gemäss Beispiel 1. Als Katalysator wird eine Mischung des Imidazols mit 2-Phenyl-2-imidazolin im Mischungsverhältnis 0,6 T:3,3 T eingesetzt, wobei 3,9 T dieser Mischung auf 73,1 T des Epoxydharzes gemäss Beispiel 1 verwendet werden. Nach einer Lagerzeit von 7 Monaten ergibt die Mischung noch einen glatten Film und gute mechanische Eigenschaften im Dickschichtauftrag.

6. Herstellung und Verarbeitung des Pulverlackes erfolgen gemäss Beispiel 1. Zur Härtung wird ein Gemisch aus 3 T des im Beispiel 4 genannten Adduktes und 3 T 2-Phenyl-2-imidazolin eingesetzt. 6 T dieser Mischung werden auf 71 T des im Beispiel 1 genannten Epoxydharzes verwendet.

7. Beispiel 4 wird wiederholt mit dem Unterschied, dass 4,0 T des Adduktes auf 73 T des Epoxydharzes gemäss Beispiel 1 eingesetzt werden.

Zusätzlich wurde die Gelzeit der angewandten Epoxydharzmischungen bei 180°C ermittelt, ferner die Prüfung der Elastizität, Schlagzähigkeit und Beständigkeit gegen Aceton an Überzügen durchgeführt, die 5 Minuten bei 180°C eingebrannt wurden und eine Schichtdicke von 70 Mikron besaßen. Als Substrat wurde ein gebondertes Karosserieblech von 0,75 mm Stärke verwendet. Die Gelzeit gibt die Zeit an, nach der die Beschichtung bereits soweit gehärtet ist, dass keine bleibenden Erscheinungen, z.B. Deformationen der Schicht während des Verfahrensablaufes infolge des Passierens von Leitrollen, auftreten.

Tabelle II

	Beispiele				
	1.	4.	5.	6.	7.
Imidazol	2,0	–	0,6	–	–
Addukt aus Imidazol	–	–	–	–	–
gem. Beispiel 4	–	2,5	–	3	4
2-Phenylimidazol	–	–	–	–	–
2-Phenyl-2-imidazolin	–	–	3,3	3	–
Gelzeit bei 180°C [sec]	31	25	39	21	20
Ericksen-Tiefung (DIN 53156) [mm]	10,8	9,3	10,2	10,7	10,6
Schlagzähigkeit nach Gardner (inch x pound) (reverse)	>200	145	180	190	190
Acetontest (Note gem. DIN 53230)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Aus den Tabellen I und II lassen sich die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemässen Beschichtungen erkennen. Während die Schlagarbeit (F) bei Verwendung eines stark verminderten Anteils des Härtungskatalysators etwas zurücksteht (Beispiel 4), zeigt der Einsatz einer erhöhten Katalysatormenge, ausgezeichnete Werte (Beispiel 7).

Tabelle I
Prüfmethoden für beschichtete Grossrohre

	Beispiele				
	1.	4.	5.	6.	7.
A) Lagerung in 1-n-NaOH-Lösung bei 50°C Prüfungsdauer: 6 Monate	0	0,5	0	0	0
B) Kochtest in dest. Wasser Prüfungsdauer: 240 Std.	0	0	0	0	0
C) Kochtest in Leitungswasser Prüfungsdauer: 240 Std.	0	0	0	0	0
D) Biegeprüfung in Anlehnung an DIN 53152 und DIN 1605	0	0	0	0	0
E) Porenfreiheit nach Vornorm DIN 30670	0	0	0	0	0
F) Schlagarbeit nach Vornorm DIN 30670 [Nm]	4,0	2,5	4,0	4,0	4,0
Bwertung A)–E) (gem. DIN 53230)	0 = beste Note				
	5 = schlechteste Note				