



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135989

(51) Int. Cl.² C 09 D 3/48, C 09 D 3/78,
A 47 J 27/00

(21) Patentsøknad nr. 4488/71

(22) Inngitt 06.12.71

(23) Løpedag 06.12.71

(41) Alment tilgjengelig fra 13.06.72
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 28.03.77
(30) Prioritet begjært 10.12.70, USA, nr. 97017

(54) Oppfinnelsens benevnelse Polyarylsulfidbelagt matlagningsutstyr.

(71)(73) Søker/Patenthaver
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY,
4th Street and Keeler Avenue,
Bartlesville, OK,
USA.

(72) Oppfinner
MONFORD DEAN GRIMES, Bartlesville, OK,
JAMES THOMAS EDMONDS, JR., Bartlesville, OK,
USA.

(74) Fullmektig
Siv.ing. Rolf Dietrichson,
Onsagers Patentkontor, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner
Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 3812/71
BRD utl. skrift nr. 1941140 (C 09 d 3/48)
US patent nr. 3492125 (99-1)

Det er generelt kjent å innlemme fluorkarbonpolymerer i polyarylensulfid, se US-PS 3 487 454. En spesielt viktig anvendelse av polyarylensulfidharpikser består i belegning av matlagningsutstyr som kokekar, slik det er generelt omtalt i US-PS 3 492 125.

Før et nytt materiale kan markedsføres som et belegg for matlagningsutstyr, kreves imidlertid en godkjennelse fra de angjeldende offentlige instanser som har ansvar for å sikre at der ikke selges produkter som kan overføre fremmedstoffer til matvarene. Det er således ønskelig å holde den materialmengde som kan trekkes ut av et belegg, på et absolutt minimum. Ved den foreliggende oppfinnelse har man oppnådd dette.

I henhold til oppfinnelsen er der således skaffet polyarylensulfidbelagt matlagningsutstyr for bruk i forbindelse med matvarer som er tilbøyelige til å trekke ut organiske svovelforbindelser, karakterisert ved at belegget omfatter 15-30 vektdeler titandioksyd og 3-30 vektdeler polytetrafluoreten pr. 100 vektdeler polyarylensulfid.

I norsk patentsøknad nr. 3812/71 er der riktignok beskrevet påføring av en blanding som omfatter polyfenylensulfid, tetrafluoreten og et pigment, på kokekar og lignende, men denne blandings oppgave er å tjene som primer for et belegg av tetrafluoreten. Titan-dioksyd er her bare ett av flere mulige pigmenter.

Uttrykket "polyarylensulfid", slik det blir anvendt i den foreliggende beskrivelse, omfatter arylensulfidpolymerer av den type som er beskrevet i US-PS 3 354 129 fra 1967. Som omtalt i dette patentskrift kan slike polymerer fremstilles ved omsetning av en

polyhalogensubstituert cyklisk forbindelse som inneholder en umettet-
het mellom til hinannen grensende ringatomer, og et alkalimetall-
sulfid i et polart, organisk oppløsningsmiddel. Den resulterende
polymer inneholder den cykliske forbindelse sammenbundet til gjen-
tatte enheter ved hjelp av et svovelatom. De polymerer som på grunn
av sin høye varmestabilitet foretrekkes i beleggene ifølge oppfin-
nelsen, er polymerer med repetisjonsenheten -R-S, hvor R er fenylen,
bifenylen, naftylen, difenyleneter eller et lavalkylsubstituert
derivat herav. Med "lavalkyl" menes alkylgrupper med 1-6 karbonatomer
som metyl, propyl, isopropyl, n-heksyl og lignende.

De polymerer som ifølge oppfinnelsen anvendes i beleggene, er
fortrinnsvis slike med smeltetemperaturer over 204°C. Disse arylene-
sulfidpolymerer kan ha smeltetemperaturer i området fra 204°C til
482°C. Polymerer av fenylensulfid har vanligvis smeltetemperaturer i
området fra 288°C til 482°C. De foretrukne polymerer har en iboende
viskositet i klornaftalen ved 206°C på minst 0,1, fortrinnsvis
mellom 0,1 og 0,3 og aller helst mellom 0,13 og 0,23, idet slike
polymerer gir godt heftende, jevne belegg.

Mengden av polytetrafluoreten (PTFE) som skal anvendes ifølge
oppfinnelsen, ligger i området 3-30 vektdeler, fortrinnsvis 5-12 vekt-
deler og helst ca. 10 vektdeler pr. 100 vektdeler polyarylsulfid.

Foruten disse bestanddeler skal belegget inneholde 15-30 vekt-
deler titandioksyd pr. 100 vektdeler polyarylsulfid. Titandioksyd
innlemmes fortrinnsvis i belegget ifølge den foreliggende oppfinnelse
fordi det gir en glattere overflate, forbedrer hefteevnen og er et
materiale som anses å være ugiftig.

Belegningsmaterialet kan påføres ved flammesprøyting, sprøyting
av det partikkelformede materiale på et varmt underlag, dypping av
underlaget i et fluidisert skikt av materialet og lignende. Materialet
påføres imidlertid fortrinnsvis ved at der dannes en suspensjon i en
inert væske, hvoretter denne suspensjon sprøytes på underlaget. Under-
laget kan enten være kaldt eller oppvarmet, og det foretrekkes å holde
underlaget på en temperatur som er tilstrekkelig høy til å smelte
polyarylsulfidet.

En hvilken som helst inert væske som har et kokepunkt under
smeltetemperaturen for polymeren, kan anvendes som en bærer ved denne
foretrukne påføringsmetode. Vann er godt egnet. Andre materialer som
kan anvendes, er glykoler som etenglykol, alkoholer som metylkarbitol
og hydrokarboner som toluen. Med "inert" menes det at væsken ikke

skal reagere med polymeren eller den overflate som belegges, ved belegningsbetingelsene. Hvis der anvendes en brennbar væske som f.eks. et hydrokarbon eller en alkohol, bør atmosfæren i belegningskammeret naturligvis være inert for å hindre antenning av de damper som dannes.

Partikkelstørrelsen av polyarylsulfidet og fluorkarbonpolymeren kan variere betydelig. Den mest egnede partikkelstørrelse for en bestemt anvendelse kan lett fastlegges. Denne størrelse kan variere fra de fineste pulvere som er tilgjengelige, og opp til ca. 10 000 μm . Gode resultater kan oppnås med polymerer med en partikkelstørrelse på 3 - 30 μm , men beleggene kan også påføres tilfredsstillende med polymerer hvis partikkelstørrelse ligger utenfor dette område.

Konsentrasjonen av polymeren i bærevæsken er avhengig av anvendelsen av belegget og hvorvidt ytterligere faste stoffer anvendes. Som en praktisk forholdsregel bør oppslemningen ikke være så fortynnet at polymerpartiklene når de avsettes på overflaten, ikke har tilstrekkelig tilknytning til at de kan flyte sammen ved smelting. På den annen side vil tykkheten av oppslemningen og kravene til lett påføring i praksis danne en øvre grense for konsentrasjonen av faste stoffer. Generelt kan der anvendes et faststoffinnhold på 10 - 60 vektprosent. De beste resultater oppnås med en oppslemning som inneholder ca. 25 - 30 vektprosent faste stoffer, regnet på vekten av den samlede oppslemning.

I tillegg til polymerene og titandioksydet kan andre materialer innlemmes i oppslemningen, f.eks. overflateaktive stoffer (surfactants), andre fyllstoffer og pigmenter og lignende fargestoffer. Det er fordelaktig å anvende metalloksydpulvere ved dannelsen av beleggene ifølge oppfinnelsen.

Underlaget kan bestå av metall, keramikk eller stentøy eller et hvilket som helst annet materiale som kan formes til kokekar eller annet matlagningsutstyr. Der anvendes fortrinnsvis metall som aluminium, jern, jernforbindelser, stål, titan, krom og lignende. Prepareringen av den overflate som skal behandles, behøver bare å gå ut på en egnet rengjøring for å fjerne glødeskall, smuss og fett.

Etter at belegget er påført og polymeren oppvarmet, er det ønskelig å herde belegget ved fortsatt oppvarmning, fortrinnsvis ved 260-482°C, i en oksygenholdig atmosfære, f.eks. luft, i ca. 5 min. til 24 timer eller mer. Tykkelsen av belegget kan økes ved ytterligere

135989

4

påføring under anvendelse av den samme fremgangsmåte etter hver herdeperiode. Beleggtykkelser på 13-1300 μm kan lett påføres. Belegg med tykkelser på ca. 25-800 μm er tilfredsstillende for de fleste formål.

Eksempel 1

Polyfenylensulfid med et smeltepunkt på ca. 288°C ble blandet med 23 deler titandioksyd pr. 100 deler polyfenylsulfid og påført utklippede metallstykker. Det samme materiale, bortsett fra at det inneholdt 10 vektdeler polytetrafluoreten pr. 100 vektdeler av polyfenylensulfidet, ble påført på tilsvarende metallstykker. Metallstykkene ble holdt i et bad av maisolje ved 218°C . Stykkene hadde en overflate på 155 cm^2 og lå i 1,2 mm olje. Uttrekningen pr. million deler matvare ble bestemt under antagelse av at 1 cm^2 overflate i bruk står i berøring med 1,5 g av matvaren. Resultatene var som følger:

<u>Belegg</u>	<u>Vektdeler uttrukket per million vektdeler av matvaren.</u>
Polyfenylensulfid + titandioksyd (sammenligning)	48
Polyfenylensulfid + titandioksyd + PTFE	8

Metallutklippene var strimler av en flyaluminiumlegering som ble belagt og herdet ved 371°C i 30 minutter før de ble utsatt for maisoljen. Tallene viser det uventede resultat at tilstedeværelsen av en liten mengde fluorkarbonpolymer medfører en drastisk reduksjon i mengden av svovelholdige forbindelser som trekkes ut av belegget av maisoljen. Den uttrukne mengde ble bestemt ved fordampning av en bestemt vektmengde av oljen i en atmosfære av fuktet hydrogen som ble ført over et platinatrådnett ved 482°C i et forbrenningsrør. Det organiske svovel ble omdannet til hydrogensulfid som ble absorbert i en sinkacetatopløsning og omdannet til metylenblått ved omsetning med p-amino-dimetylanilinsulfat i nærvær av ferroklorid. Metylenblått, som er et bestemt reaksjonsprodukt av hydrogensulfid, ble målt spektrofotometrisk. Det organiske svovel ble deretter beregnet som 3,38 ganger svovelmengden per gram olje, og man fikk antall mikrogram uttrukket organisk svovel per gram olje.

Eksempel 2.

Lignende forsøk ble utført med polyfenylensulfid som inneholdt 23 deler titandioksyd og 10 deler polytetrafluoreten. I en serie på 20 forsøk varierte den uttrukne vektmenge per million vektdeler maisolje fra 3,7 til 9,4, idet gjennomsnittet var 6,3.

P a t e n t k r a v :

Polyarylensulfidbelagt matlagningsutstyr for bruk i forbindelse med matvarer som er tilbøyelige til å trekke ut organiske svovelforbindelser, k a r a k t e r i s e r t v e d at belegget omfatter 15-30 vektdeler titandioksyd og 3-30 vektdeler polytetrafluoreten pr. 100 vektdeler polyarylensulfid.