



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **332830**

(13) **B1**

NORGE

(51) **Int Cl.**

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20055567	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2004.04.28 PCT/US2004/13698
(22)	Inng.dag	2005.11.24	(85)	Videreføringsdag	2005.11.24
(24)	Løpedag	2004.04.28	(30)	Prioritet	2003.04.28, US, 10/424,891
(41)	Alm.tilgj	2006.02.27			
(45)	Meddelt	2013.01.21			
(73)	Innehaver	El du Pont de Nemours and Co, 1007 Market Street, US-DE19898 WILMINGTON, USA			
(72)	Oppfinner	Stephen J Edmondson, 8206 cross Springs Court, US-TX77095 HOUSTON, USA			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for katodebeskyttelse av et stålmateriale
(56)	Anførte publikasjoner	EP 388037 A2
(57)	Sammendrag	

Det beskrives et herdbart, katodisk korrosjonsbeskyttelsespulverbelegg omfattende en termoherdende harpiks, en sinkboratforbindelse, et herdemiddel i en mengde tilstrekkelig til å herde belegget. Videre tilveiebringer oppfinnelsen en fremgangsmåte for katodisk korrosjonsbeskyttelse som inkluderer å underkaste substrater mekanisk behandling, å legge det katodiske beskyttelsesbelegg på den behandlede ståloverflate og så å polarisere det belagte materialet som katode.

1. Oppfinnelsens område

Foreliggende oppfinnelse er rettet mot en fremgangsmåte for katodebeskyttelse av et stålmateriale. Særlig er oppfinnelsen rettet mot en fremgangsmåte for å påføre en herdbar pulverbeleggblending omfattende sinkborat som bringes på et stål- eller et annet jernholdig substrat og gir et anti-korrosivt belegg som er effektivt for å forbedre resistens mot kationisk løsgjøring.

2. Beskrivelse av relatert teknikk

10

Et middel for å forhindre korrosjon av stålmaterialer i fuktige omgivelser inneholdende elektrolytter som brine og saltoppløsning er katodisk beskyttelse. Katodisk beskyttelse forhindrer oppløsning av stål ved å holde stålmaterialer som katode og inhibere ionisering av jern. Når imidlertid jern delen har et stort areal, øker forbruket av energi og en offeranode. Derfor blir stålmaterialer ikke generelt benyttet direkte for katodisk beskyttelse, men i de fleste tilfeller blir en katodisk beskyttelse gjennomført i kombinasjon med et organisk belegg og/eller utføring. Ved denne vei blir hovedandelene av stålmaterialer beskyttet mot korrosjon av det organiske belegg og defektive deler som opptrer i dette organiske belegg som skraper og nålehull kan suppleres ved katodisk beskyttelse.

Ved katodisk beskyttelse blir metallioner redusert og blir uoppløselige på metalloverflaten som er polarisert til katoden. Derfor kan en tilfredsstillende effekt oppnås ved å gjennomføre anti-korrosjon ved å legge på energi i overensstemmelse med metallionene som skal oppløses. Mengden av metallioner for oppløsning er proporsjonal med overflatearealene av metaller og tilsvarer overflatearealet for de defektive deler når det gjelder det belagte stålmaterialer. Imidlertid er det ekstremt vanskelig å vite det nøyaktige overflateareal for de defektive deler. Av denne grunn blir katodisk beskyttelse generelt lagt på i overskudd. Imidlertid genererer overskytende polarisering hydroksylioner på grunn av hydrolyse av vann ved katoden slik at skrapede deler av det organiske belegg virker som en katode og alltid er eksponert til en alkalisk atmosfære. Når en slik betingelse inntreffer, inntreffer det nedbrytning av det organiske beleggets adhesjonspunkter på en hvilken som helst av grenseflatene mellom stålmaterialer og det organiske belegg og mellom de organiske belegg, særlig ved de deler der alkaliresistensen er svak, og det inntreffer katodisk løsning av det organiske belegg.

Som et middel for å begrense slike katodiske løsninger, er det foreslått en metode for å gjennomføre en kromatbehandling eller å legge på et sinkrikt primerbelegg for en spesifikk, termoherdende epoksyharpiks (se japansk ikke-gransket publikasjon (Kokai) nr. 59-222275). Imidlertid er denne teknikk ikke tilstrekkelig til å tilfredsstille høynivåkravene for den katodiske løsningsresistens i de senere år og benytter ikke noen sinkboratbasert pigmentkomponent i blandingen. Japansk ikke-gransket patentpublikasjon (Kokai) nr. 55-142063 beskriver en blanding bestående av en polyvinylbutyralharpiks, en flytende epoksidharpiks, en boratforbindelse, et epoksy-silankoblingsmiddel og fosforsyre som et forbehandlingspreparat for varmebehandlingstype. Imidlertid er denne beleggsblanding rettet mot en vaskeprimer for behandling av et metall og er forskjellig fra gjenstanden for foreliggende oppfinnelse, og harpiksene som benyttes i denne referanse, benytter intet herdemiddel og er termoplastiske harpikser.

15

Metoder for å begrense slik katodisk løsning er generelt kjente. Uheldigvis er mange av disse teknikker ikke tilstrekkelige til å tilfredsstille høynivåkravene for den katodiske løsningsresistens i de senere år. En metode for å tilveiebringe katodisk beskyttelse mot korrosjon ved å gjennomføre stål-forbehandling, legge på et sinkrikt, termoherdende epoksyharpiksbasert pulverbelegg og deretter å polarisere det belagte stålmaterialet som katode, er beskrevet i EP 0 588 318 B1, Kaga. Imidlertid er denne teknikk begrenset til belegg med relativt høye nivåer (5 - 75 vekt-%) av sinkforbindelser, noe som presenterer oppløselighetsproblemer over lange tidsrom så vel som økende omkostninger for sinkboratforbindelsen.

25

EP-A 388037 beskriver en epoksybasert beleggsblanding inneholdende sinkborat og et herdemiddel og et røykdempende middel for å tilveiebringe selvslukkende sammensetninger. En fuktighetskatodisk løsningsbeskyttelse er ikke beskrevet.

30 Det er derfor et behov for beleggsblandinger fortrinnsvis pulverbeleggsblandinger, og metoder for å påføre disse, som gir optimum langtids- og høytemperatur- og fuktighetskatodisk løsningsbeskyttelse, til lavere pris.

35

OPPSUMMERING AV OPPFINNELSEN

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for katodebeskyttelse av et stålmateriale, som omfatter trinnene:

- 5 (a) å underkaste ståloverflaten en mekanisk behandling,
- (b) på den behandlede ståloverflaten å legge på en herdbar beleggsblanding, og
- (c) å polarisere det belagte stålmaterialet som katode;

hvor i nevnte herdbare beleggsblanding omfatter

- 10 (i) en termoherdende harpiks eller en blanding av slike;
- (ii) fra rundt 0,5 til 4,75 vekt-%, beregnet på de totale faststoffer, av en sinkboratforbindelse; og
- (iii) et herdemiddel eller en blanding av herdemiddel, i stand til å herde beleggsblandingen i en mengde effektiv til å herde belegget.

15

KORT BESKRIVELSE AV FIGURENE

- 20 Figur 1 er en graf som viser korrelasjonen mellom den katodiske løsningsresistens og sinkboratkonsentrasjonen.

DETALJERT BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

- 25 For å forbedre beleggsresistensen mot katodisk løsning, er den historiske vei å forbedre evnen til adhesjon til stålet ved å tilsette polare grupper som beskrevet i US 4.330.644 i navnet Allen. En annen vei er å tilsette høye nivåer av sinkborat for å minimalisere korrosjon som beskrevet i EP 0 588 318 B1 i navnet Kaga, supra.

- 30 Foreliggende oppfinnelse er basert på den oppdagelsen at innarbeiding av lave nivåer (additive mengder) av en sinkboratforbindelse i et termoherdende, harpiksbasert beleggsystem, fortrinnsvis et pulverbeleggsystem, og å bringe denne finish på et stålsubstrat, gir et belegg som har utmerket motstandsevne mot katodisk løsning, særlig i langtids-høytemperatur- og fuktighetsbetingelser. Belegget og dets anvendelse er
- 35 brukbare for belegging av stålsubstrater inkludert for eksempel, men ikke begrenset til, de indre og ytre overflater av stålrør, konstruksjonsstål som benyttes i betong,

lagringstanker, konstruksjonsstål i marine omgivelser, og oljeproduksjonsrør og -føringer.

I beleggsblandingen kan en hvilken som helst termoherdende harpiks benyttes så lenge den fast adherer til et stålmateriale eller til et stålmateriale som underkastes en mekanisk behandling som sandblåsing eller et stålmateriale underkastet kjemisk behandling, for eksempel som kromatbehandling eller behandling med sinkfosfat. Eksempler på slike harpikser inkluderer en epoksyharpiks med et epoksyharpiks herdemiddel, en polyolharpiks med isocyanater, en akrylmodifisert epoksyharpiks med en polymeriseringsinitiator, en alkydharpiks, en fuktighetsherdende uretanharpiks, osv. Fortrinnsvis er den termoherdende harpiks en epoksyharpiks. Aller helst er den termoherdende harpiks en epoksyharpiks, eller blandinger av epoksyharpikser, benyttet i forbindelse med et effektivt epoksyherdemiddel.

Beleggspreparatet inneholder fortrinnsvis rundt 25 - 90 vekt-%, beregnet på den totale vekt faststoffer, av en termoherdende harpiks, eller en hvilken som helst blanding av termoherdende harpikser. Mer spesielt inneholder preparatet rundt 60 til 80 vekt-%, beregnet på den totale vekten av faststoffer, av termoherdende harpiks, eller blandinger derav.

Eksempler på epoksytermoherdende harpikser som er egnet for oppfinnelsen, er diglycidyletere av 4,4-(bishydroksyfenyl)alkaner, fremstilt ved omsetning av 4,4'-(bishydroksyfenyl)alkaner som bisfenol A, bisfenol F, bisfenol AD, osv., med epihalohydrin. Det er intet problem ved å benytte glycidyletere av 4,4'-(bishydroksyfenyl)alkaner som hovedkomponent i kombinasjon med en fenol novolac epoksyharpiks eller kresol novolac epoksyharpiks, eller andre multifunksjonelle harpikser. Epoksyharpikser av denne type er kommersielt tilgjengelige på markedet som "EPON" og "EPIKOTE" (begge produkter fra Resolution Performance Products, LLC.), "EPOTOHTO" (et produkt av Tohto Kasei K.K.), "ARALDITE" (et produkt fra Vantico), "EPICLON" (et produkt fra Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), "Dow Epoxy" (et produkt fra Dow Chemical International, Ltd.), osv. En spesielt brukbar epoksy er "EPON" 2024 bisfenol A/epiklorhydrin termoherdende epoksyharpiks, tilgjengelig fra Resolution Performance Products, LLC.

Beleggsblandingen inneholder også et herdemiddel, eller en blanding av herdemidler, innarbeidet i en mengde effektiv til å herde belegget. Fortrinnsvis inneholder belegget

rundt 1 til 35 vekt-%, beregnet på den totale vekt av faststoffer, av et herdemiddel, eller en hvilken som helst blanding av herdemidler. Mer spesielt inneholder preparatet rundt 2 til 20 vekt-%, beregnet på den totale faststoffvekt, av et herdemiddel, eller blandinger derav.

5

Konvensjonelle herdemidler for epoksyharpikser som inneholder et antall addisjonspolymeriserbare, funksjonelle grupper til epoksyharpiksen av en epoksyharpiks i molekylene derav, kan benyttes som epoksyherdemiddel. Eksempler på epoksyherdemidler av denne type er diaminer som alifatiske diaminer, aromatiske diaminer og heterocykliske diaminer, forskjellige modifiserte produkter av disse diaminer, polyaminharpikser oppnådd ved omsetning med alifatiske syrer og deres dimerer, syreanhydrider, tioler, fenoler, osv. Disse herdemidler er kommersielt tilgjengelige på markedet som "EPOMATE" (et produkt fra Resolution Performance Products, LLC; forskjellige heterocykliske daminmodifiserte produkter), "SUMMIDE" (et produkt fra Sanwa Chemical Industry Co., Ltd.; forskjellige aminaddukter eller polyamider), "TOHMIDE" (et produkt fra Fuji Kasei-Kogyo K.K.; forskjellige polyamider), "EPIKURE" (et produkt fra Resolution Performance Products, LLC; forskjellige aminaddukter, tioler, fenoler), "RIKASHIDE" (et produkt fra New Japan Chemical Co., Ltd; syreanhydrider), osv. I stedet for å være av addisjonspolymeriseringstypen, kan herdemidlene være akselerert dicyandiamider med addisjonsreaktiviteter og selvpolyaddisjonskatalytisk aktivitet mellom epoksygrupper, derivater derav, og imidazoler. Disse epoksyharpiksherdemidler er hensiktsmessig valgt og benyttet i henhold til typene belegg, herdebetingelsene (vanlig temperaturherding, varmerherding, osv.), osv. Et spesielt brukbart epoksyherdemiddel er "EPIKURE" P104, et akselerert dicyandiamid, tilgjengelig fra Resolution Performance Products, LLC.

I tilfeller der det termoherdende herdesystem omfatter en polyolharpiks og et isocyanatherdemiddel, dannes uretanbindinger, også kjent som karbamatbindinger, ved å omsette hydroksylgruppene i polyolharpiksen med isocyanatgruppene. Eksempler på polyolharpiksen er polyolharpikser oppnådd ved konvensjonelle fremstillingsmetoder som polyesterpolyoler, akryliske polyoler, polyeterpolyoler, osv., og disse polyolharpikser benyttes enten alene eller i blanding av to eller flere polyoler. Herdekomponentene av disse polymerharpikser er kommersielt tilgjengelige på markedet som polyoldiisocyanataddukter som fremstilles ved tilsetning av et ekvimolart diisocyanat til antallet hydroksylgrupper av polyhydroksyalkoholforbindelsen og

35

diisocyanatpolymerer oppnådd ved selv-polyaddisjon ved å omsette vann med diisocyanater.

Når den termoherdende harpiks omfatter en akrylmodifisert epoksyharpiks, dannes en slik harpiks ved innføring av en polymeriserbar dobbeltbinding i epoksygruppen av epoksyharpiksen ved addisjonsreaksjon av akrylsyre, og epoksyharpikser med forskjellige kvaliteter er kommersielt tilgjengelige. Disse akrylmodifiserte epoksyharpikser kan polymeriseres ved radikal polymerisering og kan herdes ved bruk av en katalysator som et organisk peroksid, en fotopolymeriseringsinitiator, osv., som polymeriseringsinitiator.

Ifølge oppfinnelsen og hvis et alkydharpiksbasert termoherdende system benyttes, kan alkydharpiksen oppnås ved dehydratiseringspolykondensering eller addisjonspolymerisering av polyhydroksyalkoholer, flerverdige karboksylsyrer eller deres anhydrider, med alifatiske syrer. Eksempler på polyhydroksyalkoholer som utgangsmaterialer for alkydharpiksen inkluderer dihydroksyalkoholer som etylenglykol, propylenglykol, 1,3-butylenglykol, 1,6-heksandiol, dietylenglykol, propylenglykol, 1,3-butylenglykol, 1,6-heksandiol, dietylenglykol, dipropylenglykol, neopentylglykol, trietylenglykol, hydrogenert bis-fenol A, bis-fenol dihydroksypropyleter, osv.; trihydroksyalkoholer som glycerin, trimetylolpropan, tris-hydroksymetyl aminometan, osv.; og tetrahydroksyalkoholer som pentaerytritt, dipentaerytritt, osv. Eksempler på flerverdige karboksylsyrer er dibasiske syrer som ftalsyreanhydrid, isoftalsyre, tereftalsyre, ravsyreanhydrid, adipinsyre, azelainsyre, sebacinsyre, tetrahydroftal-, heksahydroftal-, tetrabromftal- eller tetraklorftalsyre anhydrid, endometylen tetrahydroftalsyreanhydrid, malein- eller fumarsyreanhydrid, itakonsyre, osv.; tribasiske syrer som trimellittsyreanhydrid, metylcykloheksentrikarboksylsyre, osv.; og tetrabasiske syrer som pyromellittsyreanhydrid. Eksempler på alifatiske syrer er kapryl-, kaprin-, leurin-, myristin-, palmitin, stearin-, olje-, ricinolein-, linolen- eller eleostearinsyre, osv.

I noen tilfeller benyttes alkydharpiksen som er syntetisert fra polyhydroksyalkoholer, de polybasiske syrer og de alifatiske syrer som beskrevet ovenfor, men i mange tilfeller benyttes de etter å ha vært underkastet forskjellige modifikasjonsbehandlinger. Eksempler på de modifiserte harpikser inkludert fenolaldehydharpikser oppnådd ved å addere fenoler til alkydharpiks og med forbedret kjemisk resistens og adhesjon til stålmaterialet, bisfenoltype epoksyharpikser, epoksymodifiserte alkylharpikser

oppnådd ved å addere alicykliske eller alifatiske epoksyforbindelser (harpiksen av denne type angis noen ganger som "epoksy polyesterharpiks") og vinylalkylharpikser oppnådd ved å addere styren, vinyltoluen, akrylsyreestere eller metakrylsyreestere. Herding av disse forskjellige typer alkydharpikser kan foretas med en melaminharpiks eller en ureaharpiks. De kan herdes ved oksidasjon i luft ved bruk av metallorganiske salter som en organiske syre med bly, mangan, kobolt, osv. Ifølge oppfinnelsen kan disse alkydharpikser velges eventuelt for å tilfredsstille ytelse andre enn den katodiske løsningsresistens, og påførbarhet for belegget.

10 Uttrykket "fuktighetsherdende uretanharpiks" betyr de harpikser som fremstilles ved syntetisering av en harpiks med en isocyanatgruppe tilbake på en terminal derav ved omsetning av et isocyanat i overskudd med en polyolharpiks og en polyhydroksylalkohol og omsetning og herding av isocyanatgruppene mellom harpiksene ved fuktigheten i luft. Eksempler på polyolharpikser som benyttes her, inkluderer en polyeterpolyolharpiks, en polyesterpolyolharpiks, en akrylisk polyolharpiks, osv., og eksempler på isocyanatforbindelser inkluderer aromatiske isocyanater som toluenisocyanater, 4,4'-difenyliisocyanat, xylylen diisocyanat, isoforon diisocyanat, osv., heksametylen diisocyanat, saudindiisocyanat, forskjellige isocyanater oppnådd ved hydrogenering av de aromatiske isocyanater som beskrevet ovenfor, og alifatiske isocyanater som trimetylheksametylendiisocyanat og dimersyre diisocyanater. Ifølge oppfinnelsen benyttes fuktighetsherdende uretanharpikser syntetisert ved vilkårlige valg av polyolharpikser og forskjellige isocyanatforbindelser som beskrevet ovenfor.

25 Videre kan oppfinnelsen anvende en fenoksyharpiks. Fenoksyharpiksen er en epoksyharpiks som er avledet fra bisfenol og har en ekstrem høy molekylvekt. Den tallmidlere molekylvekt derav er minst 10.000 og antallet epoksygrupper er ekstremt lite. Eksempler på kommersielt tilgjengelige fenoksyharpikser er "DER684" (et produkt fra Dow Chemical), "EPOTOHTO YD050" og "EPOTOHTO YD040" (produkter fra Tahoto Kasei K.K.).

Forholdet herdemiddel:reaktiv harpikskomponent i beleggopløsningen er fortrinnsvis (0,6-1,1):1,0, helst (0,8-1,0):1,0, uttrykt ved ekvivalentforholdet mellom den reaktive gruppe i herdemidlet og de funksjonelle grupper som er i stand til å reagere med den reaktive gruppe i herdemidlet.

Beleggsblandingen omfatter videre en sinkboratforbindelse. Sinkboratforbindelsen fremmer løsningsresistensen ved å redusere konvertering av stålsubstratet. Effekten er mest merkbar i langtidsalvorlige eksponeringstester som ved 28 dagers katodisk løsnings-
 5 løsnings- og ved høy temperatur (for eksempel 80°C), der sinkboratforbindelsen kan redusere løsnings-
 10 løsnings- med 50%. Sinkboratforbindelsen tilsettes til lave nivåer under 5 vekt-% beregnet på det totale faststoffet, fortrinnsvis større enn 0,5 – 4,75 vekt-%, helst 0,5 – 4,0 vekt-% og aller helst rundt 1,5 – 2,5 vekt-%. Ved å benytte slike mengder, blir løsnings-
 15 løsnings- signifikant redusert. Videre gir bruken av disse lave nivåer av sinkboratforbindelsen en signifikant omkostningsreduksjon da det er generelt kjent at slike sinkforbindelser er mer kostbare enn termoherdende harpikssystemer. Videre blir problemene med sinkforbindelsesoppløselighet over lengre tidsrom forbedret når lave nivåer brukes.

Sinkboratforbindelsen som utgjør den antikorrosive beleggsammensetning kan omfatte
 15 en individuelle sinkboratforbindelse eller blanding av to eller flere sinkboratforbindelser. Eksempler på slike sinkboratforbindelser inkluderer, men er ikke begrenset til, sinkmetaborat [$\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$], basisk sinkborat [$\text{ZnB}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{ZnO}$] og sinkborat [$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$]. Sinkborat er foretrukket. Sinkborat kan oppnås ved å smelte et blandet utgangsmateriale av sinkoksid og borsyre eller dobbeltdekomponering av den
 20 vandige oppløsning av de blandede utgangsstoffer. En spesielt brukbar sinkboratforbindelse er "Borogard ZB fine", [$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$], tilgjengelig fra U.S. Borax, Incorporated.

Beleggsblandingen kan i tillegg omfatte en eller flere komponenter hentet for eksempel
 25 fra gruppen bestående av pigmenter, fargestoffer, fyllstoffer, flytkontrollmidler, dispersanter, tiksotropiske midler, adhesjonspromotere, antioksidanter, lysstabilisatorer og herdekatalysatorer. De kan også inkludere andre kjente antikorrosjonsmidler, for eksempel antikorrosjonspigmenter som fosfat- eller fosfatholdige pigmenter, metalloksidpigmenter som kalsiumoksid eller kombinerte kalsiumoksid/silikapigmenter,
 30 eller andre uorganiske eller organiske korrosjonsinhibitorer som for eksempel salter av nitroisofthalsyre og fosforsyreestere, aminer av teknisk kvalitet eller substituerte benzotriazolener.

Pigmentene er for eksempel titandioksid, jernoksid, aluminiumbronse eller
 35 ftalocyaninblått.

Eksempler på fyllstoffer er talkum, alumina, aluminiumsilikat, barytter, glimmer (mica) og silika. Korrosjonsinhibitorer kan bringes på et bærermateriale. Pulverformige fyllstoffer eller pigmenter er spesielt egnet for dette formål.

- 5 Flytkontrollmidler og tiksotropiske midler er for eksempel basert på modifiserte bentonitter eller silika.

Fortrinnsvis inneholder beleggsblandingen fra 0 til 55 vekt-%, fortrinnsvis 5 til 30 vekt-%, beregnet på den totale faststoffvekt, av fyllstoffer, pigmenter, additiver eller en
10 hvilken som helst blanding derav.

I en foretrukket utførelsesform er den herdbare beleggblending en pulverbeleggsblending fremstilt ved konvensjonelle teknikker som benyttet i pulverbelegningsteknologien. Typisk blir komponentene i pulverbeleggsblandingen
15 grundig blandet sammen via middels til høy intens blanding og så smelteblandet i en ekstruder. Smelteblandingen gjennomføres generelt i temperaturområdet mellom rundt 104°C og 138°C med omhyggelig kontroll av ekstrudertemperaturen for å minimalisere enhver herding og geldannelse fra å skje i ekstruderen. Den ekstruderte blanding, vanligvis i arkform etter avkjøling, brytes til små biter og oppmales så i en mølle til et
20 pulver og siktes deretter for å oppnå den ønskede pulverpartikkelstørrelse.

Den ovenfor nevnte, herdbare pulverbeleggsblending viser overlegne adhesivegenskaper som påvist ved å ha overlegen resistens mot katodisk løsning over lengre tidsrom, sammen med meget høye herdehastigheter. Disse egenskaper gir et
25 pulverbelegg som lett kan påføres ved typiske påføringsmidler i pulverteknologien, på alle typer stålkonstruksjoner, rørledninger eller andre metalliske substrater av hvilke materialet kan kreve kald bearbeiding etter belegning. De overlegne adhesivegenskaper ifølge oppfinnelsen tilveiebringer evnen til å adhere til også olje- og skadede overflater som de man møter på stålpuusbærere og andre marginalt rene, metalliske substrater.

30

Herdetid/temperaturområdet for den ovenfor nevnte pulverbeleggsblending er funnet å være på rundt 60 sekunder ved 243°C til rundt 180 sekunder ved rundt 204°C.

I en typisk pulverbelegningsprosedyre forvarmes metallsubstratet til en temperatur fra
35 rundt 204 til rundt 255°C. Deretter blir pulverbelegget påført ved standardmidler som virvelsjiktnedsenkning, elektrostatisk spraypåføring og lignende. Restvarmen i det på

forhånd belagte metallsubstrat tilveiebringer muligheten for pulverbelegget å smelte, flyte og begynne å herde til en kontinuerlig, antikorrosiv, tørr film.

Det ovenfor nevnte, pulverbelagte metallsubstrat kan så innføres i en høytemperaturovn som konveksjons-, infrarød- eller kombinasjonsovn for å smelte, la renne ut og herde videre til en glatt, herdet film. I kommersielle høybelegningslinjer ligger smelteflyt- og herdetiden vanligvis mellom 40 og 140 sekunder ved en toppsubstrattemperatur i området rundt 204 til 255°C. Deretter blir det belagte substrat transportert til en vannkvensjer for å redusere temperaturen til mellom 38 og 93°C.

10

Stålsubstrater belegges vanligvis med en effektiv mengde pulverbelegg for å gi en tørrfilmtykkelse mellom 5 og 20 mille eller mer. Som nevnt ovenfor, er preparatet fortrinnsvis rettet mot en partikkelformig pulverbeleggsblanding. Imidlertid kan et hvilket som helst belegg benyttes i en faststoffkonsentrasjon rundt 10 til 100%. I tillegg til det ovenfor nevnte pulver kan andre beleggstyper inkludere en oppløsningsmiddelbasert type, en vannbasert type og lignende.

15

Det antikorrosive beleggspreparat som har sammensetningen som beskrevet ovenfor, kan fremstilles ved den samme metode som produksjonsmetoden for vanlige beleggsblandinger. Når det gjelder en flytende, ikke-solvent beleggsblanding, blir for eksempel på forhånd bestemt mengde av sinkboratforbindelsen satt til den termoherdende harpiks og blandingen underkastes så en dispergeringsbehandling ved bruk av en valsemølle, en disolver, osv. Når det gjelder organisk solvent type beleggsblandinger, blir blandingen underkastet en dispergeringsbehandling ved bruk av en valsemølle, en disolver, en SG mølle, en pot mølle, osv. For å fremstille en pulverbeleggsblanding, blir en på forhånd bestemt mengde sinkboratforbindelse satt til den termoherdende harpiks og blandingen for-blandes, varmeeltes, avkjøles og blir deretter pulverisert og klassifisert.

25

Foreliggende oppfinnelse angår således en fremgangsmåte for fremstilling av et korrosjonsresistent overflatebelegg på en korroderbar metalloverflate og som omfatter å behandle denne overflate med beleggsblandingen ifølge beskrivelsen.

30

Belegget i den antikorrosive belegningsmetode legges på ved bruk av en børste, en valse, en luftfri spray, en luftspray, en pulverbelegningsmekanisme, osv., som velges hensiktsmessig i henhold til formen for preparat, på i og for seg vanlig måte. En hard

35

slitasje ("heavy duty") beskyttende film som polyetylenfôring, hard slitasje ("heavy duty") beskyttende uretanbeleggsblandinger, epoksyharpiksbeleggsblandinger og lignende, og/eller finish-sjiktet som fargesjikt, pålegges overflaten av beleggsfilmen etter belegning.

5

Oppfinnelsen skal nå forklares og illustreres nærmere ved de følgende eksempler som kun skal illustrere oppfinnelsen uten å begrense den.

EKSEMPLER

10

TESTPROSEDYRE

Den følgende katodiske løsningsprosedyre ble benyttet for å generere data som rapportert i eksemplene ovenfor. Stålblater med dimensjonen ca. 10 cm x 10 cm x ca. 3,2 mm, sandblåst og vasket med fosforsyre, ble belagt med 14 - 18 mille rød
 15 fusjonsbundet epoksy ved for-oppvarming til 243°C og så dypping i et virvelsjikt. Etter en etterherding på 3 minutter, ble platene vannkvensjet. Testplatene ble preparert for katodisk løsgjøring ved boring av et 3 mm diameter hull i sentrum av hver prøveplate og forsegling av en 9 cm diameters sylinder i platen. Sylindere ble fylt med 3% NaCl-oppløsning, en platinatråd ble senket ned i oppløsningen og hele enheten ble anbrakt i
 20 en ovn ved 80°C. Det ble lagt en spenning på 1,5 volt over platinatråden og testplaten. Etter 48 dager i ovnen ble platene testet på løsgjøring ved å fjerne oppløsningen og sylindere og så foreta 8 radiale kutt i belegget bort fra "helligdagen". Platen ble satt hen i 1 time for avkjøling til romtemperatur og deretter ble belegget fjernet med kniv ved å arbeide bort fra helligdagskanten ved bruk av en oppbendingsvirkning.
 25 Løsgjøring fra sentrum av helligdagen til kanten av det løsgjorte arealet ble målt og gjennomsnittet beregnet. Denne metode følger TransCanada Pipeline spesifikasjon TESCOAT FBE Rev. 0, som er basert på CSA Z245.20-98.

EKSEMPLENE 1 TIL 5

30

Tabell 1 nedenfor illustrerer prepareringen av katodiske løsgjøringsresistente, termoherdende, epoksy pulverbeleggsblandinger, med sinkboratnivåer progressivt varierende fra 4,9% ned til 0% og som er egnet for fusjonsbelegning på stag, rørledning og andre metalliske substrater. For eksemplene 1 til 5 er epoksyherdemidlet et
 35 akselerert dicyandiamidtype herdemiddel. Alle mengder er gitt i vekt-% av total formuleringsvekt.

Tabell 1

Bestandsdel	Eks. 1	Eks. 2	Eks. 3	Eks. 4	Eks. 5
Epon™2024 epoksyharpiks (Resolution Performance Products, LLC)	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Epicure™ P104 herdemiddel (Resolution Performance Products, LLC)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Sinkborat (Borogard™ ZB, US Borax, Inc.)	0	0,5	1,5	3	4,9
Nyad™ M400 fyllstoff (NYCO Minerals, Inc.)	29,5	29	28	26,5	24,6
Bayferrox™ 150 jernoksidpigment (Bayer Corp.)	1	1	1	1	1
Cabosil™ M5 (Cabot, Inc.)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

- 5 Epoksy pulver-beleggsblandingen som oppsummert i Tabell 1, ble så belagt på stålplater, herdet og underkastet langtidsytelsesforsøk som beskrevet ovenfor. De katodiske løsgjøringstestresultater er oppsummert nedenfor i Tabell 2 og figur 1 viser videre korrelasjonen mellom katodisk løsningsresistens og sinkboratkonsentrasjon. Som vist ble signifikant løsningsresistens observert ved sinkboratnivåer ved eller under
- 10 4,9 vekt-%, beregnet på total formuleringsvekt.

Tabell 2
Resultater fra katodiske løsningstester

Eksempel 1	Eksempel 2	Eksempel 3	Eksempel 4	Eksempel 5
32,9 mm	26,3 mm	20,8 mm	18,6 mm	15,8 mm

15

EKSEMPEL 6

- Tabell 3 nedenfor viser fremstilling av en katodisk løsningsresistent, termoherdende
- 20 epoksy pulverbeleggsblanding med sinkboratnivå på 3% og et fenolisk type herdemiddel. Alle mengder er gitt i vekt-% av total formuleringsvekt.

Tabell 3

Bestanddel	Eksempel 6
Epon TM 2024 epoksyharpiks (Resolution Performance Products, LLC)	55
Epikure TM P202 fenolisk epoksyherdemiddel (Resolution Performance Products, LLC)	11
Sinkborat (Borogard TM ZB, US Borax, Inc.)	3
Nyad TM M400 fyllstoff (NYCO Minerals, Inc.)	29,7
Bayferrox TM 140 jernoksidpigment (Bayer Corp.)	1
Cabosil TM M5 (Cabot, Inc.)	0,3

Epoksy pulverbeleggsblandingen ifølge Eksempel 6, oppsummert i Tabell 3, ble så
5 belagt på stålplater, herdet og underkastet langtids ytelsestester som beskrevet ovenfor.
Det resulterende belegg ga en 20,8 mm løsningsmåling i løpet av en 28 dager lang
løsningsstest ved 80°C.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse av et stålmateriale,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter trinnene:

- (a) å underkaste ståloverflaten en mekanisk behandling,
- (b) på den behandlede ståloverflaten å legge på en herdbar beleggsblanding, og
- (c) å polarisere det belagte stålmaterialet som katode;

10

hvori nevnte herdbare beleggsblanding omfatter

- (i) en termoherdende harpiks eller en blanding av slike;
- (ii) fra rundt 0,5 til 4,75 vekt-%, beregnet på de totale faststoffer, av en sinkboratforbindelse; og
- 15 (iii) et herdemiddel eller en blanding av herdemiddel, i stand til å herde beleggsblandingen i en mengde effektiv til å herde belegget.

2.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

20 k a r a k t e r i s e r t v e d at en hard slitasje beskyttende film og/eller et finish-sjikt legges på overflaten av den påførte film.

3.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

25 k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsblandingen er en pulverbeleggsblanding.

4.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

30 k a r a k t e r i s e r t v e d at den termoherdende harpiks er minst en harpiks valgt blant (a) epoksyharpikser og epoksyherdemidler, (b) polyolharpikser og isocyanater, (c) akrylmodifiserte epoksyharpikser og polymeriseringsinitiatorer, (d) alkydharpikser, (e) fuktighetsherdende type uretanharpikser, og (f) fenoksyharpikser.

35

5.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den termoherdende harpiks er en
5 bisfenol A/epiklorhydrin epoksyfunksjonell harpiks.

6.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsblandingen omfatter fra
10 rundt 25 til 90 vekt-%, beregnet på den totale vekt av faststoffer, av nevnte
termoherdende harpiks eller blandinger derav.

7.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,
15 k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsblandingen omfatter fra
rundt 60 til rundt 80 vekt-%, beregnet på den totale faststoffvekt av nevnte
termoherdende harpiks, eller blandinger derav.

8.

20 Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsblandingen omfatter fra
rundt 1,5 til 2,5 vekt-%, beregnet på den totale vekt av faststoffer, av nevnte
sinkboratforbindelse.

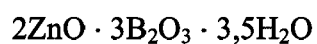
25 9.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at sinkboratforbindelsen er minst en
forbindelse valgt fra gruppen bestående av sinkmetaborat, basisk sinkborat og sinkborat.

30 10.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at sinkboratforbindelsen er sinkborat,
representert ved formel:

35



11.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at herdemidlet er en epoksyherdende
forbindelse valgt fra gruppen bestående av alifatiske diaminer, aromatiske diaminer,
heterocykliske diaminer og de modifiserte produkter av de ovenfor nevnte diaminer,
polyamidharpikser omsatt med alifatiske syrer eller dimerer derav, syreanhydrider,
tioler, fenoler, dicyandiamidderivater med en addisjonsreaktivitet og selv-
10 polyaddisjonskatalytisk aktivitet, og imidazoler.

12.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

15 k a r a k t e r i s e r t v e d at herdemidlet er en akselerert
dicyandiamidfunksjonell epoksyherdeforbindelse.

13.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

20 k a r a k t e r i s e r t v e d at herdemidlet er en fenolisk
funksjonell epoksyherdeforbindelse.

14.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

25 k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsblandingen omfatter fra
rundt 1 til rundt 35 vekt-%, beregnet på den totale vekt av faststoffene, av nevnte
herdemiddel, eller blandinger derav.

15.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

30 k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsblandingen omfatter fra
rundt 2 til 20 vekt-%, beregnet på den totale vekt av faststoffene, av nevnte
herdemiddel, eller blandinger derav.

16.

35 Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsblandingen videre omfatter et kalsiumoksidfyllstoff, et silikatfyllstoff eller blandinger derav.

5 17.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsblandingen videre omfatter et pigment valgt fra gruppen bestående av titandioksid, jernoksid, aluminium, bronse og ftalocyanidblått.

10

18.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsblandingen videre omfatter et additiv eller en blanding av additiver valgt fra gruppen bestående av fargestoffer, flytkontrollmidler, av dispersanter, tiksotropiske midler, adhesjonspromotere, antioksidanter, lysstabilisatorer, herdekatalysatorer, antikorrosjonsmidler og substituerte benzotriazolere.

19.

20 Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsblandingen omfatter fra rundt 0 til rundt 55 vekt-%, beregnet på den totale vekt av faststoffene, av fyllstoffene, pigmenter, additiver eller eventuelle blandinger derav.

25 20.

Fremgangsmåte for katodebeskyttelse ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsblandingen omfatter fra rundt 20 til rundt 35 vekt-%, beregnet på den totale vekt av faststoffene, av fyllstoffene, pigmenter, additiver eller eventuelle blandinger derav.

30

1/1

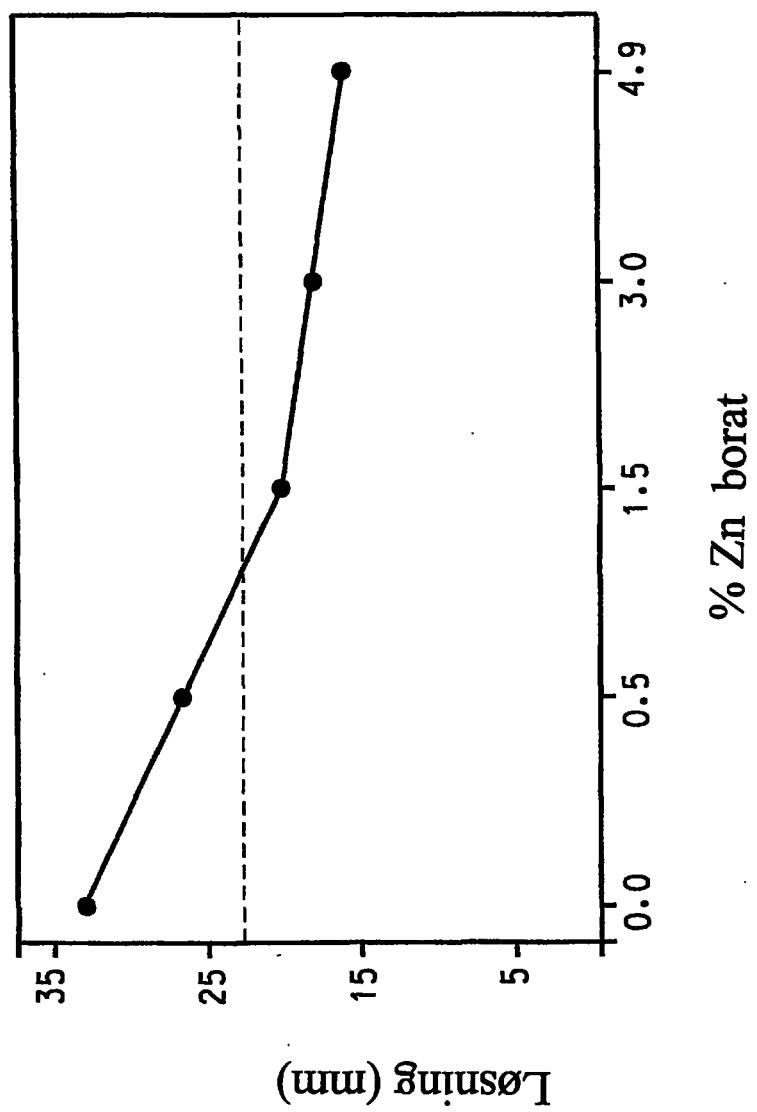


FIG. 1