

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 156441 B



(21) Patentansøgning nr.: 1264/81

(22) Indleveringsdag: 20 mar 1981

(41) Alm. tilgængelig: 22 sep 1981

(44) Fremlagt: 21 aug 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 21 mar 1980 FR 8006318

(51) Int.Cl.⁴

C 08 F 259/08

C 09 D 3/78

B 32 B 15/08

(71) Ansøger: *P C U K PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN; Tour Manhattan - La Defence 2,5 & 6; Place de l'Iris; 92400

Courbevoie, FR

(72) Opfinder: Jean *Blaise; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Podningscopolymere ud fra polyvinylidenfluorid og anvendelse deraf til metalovertræk**

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 2559260
US pat. nr. 3839172

(57) Sammen drag:

1264-81

En copolymer bestående af polyvinylidenfluorid og derpå
podet polyacrylsyre eller polymethacrylsyre i en mængde
af 2 - 25 vægt-% beregnet på den samlede vægt fremstilles
ved podningspolymerisation på et skelet af polyvinyliden-
fluorid, der forinden er gjort reaktionsdygtigt ved be-
stråling med mindst 3×10^5 rad. Ved indføringen af acryl-
syren eller methacrylsyren kan anvendes vandige opløsning-
er heraf i nærvær af en vandopløselig inhibitor til for-
hindring af homopolymerdannelsen.

De omhandlede copolymere kan påføres metaloverflader,
til hvilke de udviser god vedhæftningsevne, hvorved de
er egnet eksempelvis til udendørs anvendelse.

DK 156441 B

Den foreliggende opfindelse angår podningscopolymere ud fra polyvinylidenfluorid (PVDF) og ethylenisk umættede monomere samt disses anvendelse til metalovertræk.

- 5 PVDF er velkendt for sin modstandsdygtighed over for kemiske virkemidler og over for ultraviolet stråling såvel som over for slibende påvirkning. Alle disse gode egenskaber gør PVDF til et ideelt materiale til anvendelse udendørs og i særdeleshed til beskyttelse af metaller.
- 10 Denne sidste anvendelse har dog hidtil ikke været fuldt tilfredsstillende på grund af manglen på PVDF's klæbeevne direkte over for metaller. De eneste kendte overtræk baseret på PVDF nødvendiggør stedse anbringelsen af et mellemliggende, klæbende lag mellem metallet og PVDF.
- 15 Det er fra DE-OS 25 59260 kendt, at vedhæftningen af PVDF på metaller lader sig forbedre, når det er modificeret ved podning med umættede monomere. I USA patentskrift nr. 3 839 172 omtales kun modifikation af polytetrafluorethylen med (meth)acrylsyre.
- 20 Man har nu fastslået, at det produkt, som man opnår ved indføring af podningsmateriale bestående af polyacrylsyre eller polymethacrylsyre på et PVDF-skelet, ikke alene bevarer PVDF's egenskaber, men at materialet yderligere besidder den egenskab, at det klæber direkte på
- 25 metaller uden et mellemliggende klæbelag. En sådan podet polymer opnås ved podningspolymerisation af acrylsyre eller af methacrylsyre på PVDF's macromolekylære kæde. Podningen af disse polyacryl-kæder foregår sædvanligvis på et skelet af homopolymer PVDF. Man kan dog undertiden
- 30 i tilknytning til den homopolymere have en copolymer indeholdende mindst 90% vinylidenfluoridgrupper, idet sådanne copolymere stadig har de for homopolymere PVDF karakteristiske egenskaber.

Ansøgningen angår således podningscopolymere af den i krav 1's indledning nævnte art, og disse podningscopoly-

mere er ejendommelige ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Podningspolymerisationen er i sig selv velkendt. Den består i, at man bringer PVDF, som i sit skelet besidder aktive grupper, i kontakt med den acrylmonomere til podning ved en temperatur på mellem 50 og 80°C og i 4 - 12 timer. Omsætningen foregår i nærvær af vand indeholdende en vandopløselig inhibitor, som f.eks. CuSO_4 eller FeSO_4 , for i størst mulig udstrækning at undgå dannelsen af acryl-homopolymere, som forøger viskositeten i podningspolymerisations-mediet, og som bør frasepareres og bortkastes. Podningspolymerisationen kan ligeledes foregå i nærvær af et opløsningsmiddel for PVDF. For at opnå en podet polymer, der har en god klæbeevne over for metaller, og som bevarer PVDF's egenskaber, fæstnes mindst 2 vægt-% af den samlede vægt podet polymer af polyacryl-podningsmaterialet til PVDF-skelettet. Dersom man anvender podnings-reaktionsbetingelser, som fører til en høj grad af indført methacrylsyre, er det muligt at blande dette podede produkt med en ikke-behandlet polymer til dannelse af opløsringer, som fører til fast klæbende overtræk. Høje indhold af podningsmateriale, særligt sådanne, som overskrider 25 vægt-% polyacryl-podningsmateriale på PVDF-skelettet, og som man opnår med kraftigt bestrålede produkter, er ikke særligt interessante, efter som PVDF i stor udstrækning er nedbrudt gennem en for kraftig eksponering over for gamma-stråling.

Til dannelse af aktive grupper på det anvendte skelet bestråles PVDF forud for podningspolymerisation. Bestråling af polyvinylidenfluorid er velkendt; den er især beskrevet i USA patentskrift nr. 4 137 137. Polyvinylidenfluorid underkastes i luft iondannende bestrålinger. Disse iondannende bestrålinger stammer i praksis fra en kilde til gamma-stråling eller beta-stråling. Den strålingsdosis, der er nødvendig for, at man kan udføre en effektiv podning, er en minimum be-

stråling af polyvinylidenfluorid med mindst 3×10^5 rad. Polyvinylidenfluoridet kan bestråles i tilstand som urenset polymer eller som allerede mere eller mindre omdannet polymer. For at opnå den højeste grad af tilgængelighed for de aktive grupper bestråler man sædvanligvis polyvinylidenfluoridet i form af et pulver, hvis partikelstørrelse kan variere fra ca. 0,2 til 100 μm , eller også i form af tråde på mindst 200 μm . Polyvinylidenfluoridet kan umiddelbart efter bestrålingen bringes i kontakt med den monomere med henblik på podningspolymerisationen, eller den kan opbevares, sædvanligvis ved en temperatur mindre end 10°C , indtil podningsbehandlingen.

Ansøgningen angår som nævnt også anvendelsen af de podningscopolymerer til metalovertræk.

Beskyttelsen af metaller ved hjælp af podet polymer foregår på klassisk måde, og sædvanligvis ved overtrækning af metalgenstande med termoplastiske materialer. Overtrækningen kan opnås ved tørring i varmen, idet en temperatur på 200°C er egnet, af en opløsning af podet PVDF i et opløsningsmiddel, som f.eks. dimethylformamid, eller af en plastisol af det samme podede PVDF i latente opløsningsmidler, såsom dimethylphthalat, diisobutylketon, isophoron, cyclohexanon eller blandinger deraf. Overtrækkene kan ligeledes opnås ved påsprøjtning af et pulver af podet PVDF på metaloverfladen, der forinden er opvarmet til ca. $280 - 380^\circ\text{C}$; flere på hinanden følgende påsprøjtninger, som afveksler med behandling i ovn, kan foretages således, at man kan regulere overtrækkets tykkelse. De opnåede overtræk er i særdeleshed meget vel klæbende på stål, på galvaniseret stål eller på aluminium. På dette sidstnævnte metal kan beklædningerne tåle et ophold på 70 timer i vand ved 120°C uden konstaterbar nedbrydning.

Før påføring af overtrækket underkastes de pågældende plader fortrinsvis overfladebehandlinger, der er passende for det pågældende metal, og som i almindelighed gennemføres før påføringen af et hvilket som helst overtræk eller ma-

ling, såsom affedtning, sandblæsning, kombineret behandling med phosphorforbindelser og chromforbindelser etc.

De følgende eksempler belyser opfindelsen.

EKSEMPEL 1

- 5 I en beholder på 500 cm^3 , der er under omrøring, og som be-
finder sig under nitrogenatmosfære, anbringer man 50 g poly-
vinylidenfluorid i pulverform opnået ud fra en latex og be-
strålet med 0,8 Mrad, 93 g vand indeholdende 7 g methacryl-
syre samt 0,030 g opløst $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Man opvarmer ved 60°C
10 i 6 timer. Derpå frasepareres det podede faste materiale
ved filtrering, det tørres og vaskes med vand på filteret,
hvorpå man tørrer reaktionsproduktet i en ovn ved 100°C .

- Der opsamles 54 g tør polymer indeholdende 9,8% methacryl-
syre. Syreindholdet bestemmes ved titrering med en opløs-
15 ning af kaliumhydroxid i methanol, den podede polymer op-
løses i dimethylformamid, idet opløsningen tilsættes 25%
vand før titrering. Neutralisationspunktet fastlægges med
pH-meter.

EKSEMPEL 2

- 20 I samme reaktionsbeholder som i eksempel 1 anbringer man
50 g polyvinylidenfluorid i pulverform opnået ud fra en
latex og bestrålet med 0,5 Mrad, 100 g vand indeholdende
5 g methacrylsyre og 0,03 g opløst $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Der op-
varmes ved 85°C i 6 timer.
- 25 Man fraseparerer det podede faste stof ved filtrering, det
vaskes og tørres, idet man dispergerer produktet igen i
vand og filtrerer det påny. Det tørres derpå i ovn ved
 120°C .

- Man opsamler 53,2 g polymer indeholdende 7,45% methacryl-
30 syre. I vaskevandet bestemmes restindholdet af methacryl-

syre ved titrering, man finder 0,74 g syre og ved bestemmelse af dobbeltbindingerne 0,72 g methacrylsyre.

EKSEMPEL 3 og sammenligningsforsøg

Der fremstilles en 20 vægt%-opløsning i dimethylformamid af hver af de i eksemplerne 1 og 2 fremstillede podede polymere, såvel som det ikke-bestrålede oprindelige polyvinylidenfluorid. Man fremstiller ligeledes en fjerde opløsning ved sammenblanding i lige store vægtmængder af en del ikke-bestrålet opløsning af den oprindelige polymer samt af den i eksempel 2 fremstillede polymer. Plader af jern og af aluminium, der er affedtede, dekaperede med en phosphorchrom-blanding, og som er skyllet og tørret, beklædes med disse fire opløsninger ved neddypning, hvorpå de tørres i ovn i et kvarter ved 210°C. Samtlige overtræk klæber fast med undtagelse af de, som kun indeholder polyvinylidenfluorid, der løsnes fra underlaget ved simpel gnidning med en negl.

De seks andre plader anbringes i en autoklav, der er halvfylldt med vand, og opvarmes 72 timer ved 120°C. Efter denne behandling er det umuligt at starte adskillelsen i limningen af overtrækket, selv om man skraber med en knivsblad.

EKSEMPEL 4 og sammenligningsforsøg

I en reaktionsbeholder på 2 liter, der er under omrøring og under nitrogenatmosfære, anbringer man 500 g polyvinylidenfluorid, der er opnået ved suspensions-polymerisation; det foreligger i form af et pulver af størrelsen 40 - 100 μ m og med tilsyneladende rumvægt på ca. 0,7. Det bestråles med 1 Mrad. Derpå tilsættes ligeledes 930 g vand indeholdende 0,03 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ og 70 g destilleret methacrylsyre. Der opvarmes ved 60°C i 6 timer.

Man fraseparerer det podede faste stof ved filtrering, tørrer det og vasker med vand på filteret, hvorpå der tørres

i ovn ved 120°C. Man opsamler en podet polymer, hvis methacrylsyreindhold er 12%.

Jernplader, der er affedt og dekaperet som ovenfor beskrevet, opvarmes i ovn til 300°C og overtrækkes ved over-
5 pudring med et ikke-bestrålet oprindeligt polyvinylidenfluorid-pulver samt med polymerpulveret, der er podet med 12% methacrylsyre. Man gennemfører flere behandlinger med overpudring og med ophold i en ovn, indtil man opnår en overtrækstykkelse på ca. 200 μ m. Der afsluttes med et
10 ophold i ovn på 15 minutter og en neddypning i koldt vand af det stykke, der udtages af ovnen. Efter at være blevet ridset med en kniv og på denne måde udsat for start af løsning, løser det ikke-bestrålede oprindelige overtræk af PVDF sig ganske let, hvorimod overtrækket af podet
15 polymer klæber fuldstændigt, selv efter et ophold på 42 timer i vand ved 100°C.

EKSEMPEL 5

I den i eksempel 1 anvendte reaktionsbeholder anbringes 100 g PVDF, der er opnået ud fra en latex og bestrålet
20 med 1 Mrad, 200 g vand indeholdende 10 g acrylsyre og 0,05 g opløst $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Der opvarmes ved 83°C i 6 timer.

Man fraseparerer den podede polymer ved filtrering, der tørres og vaskes med vand på filteret, hvorpå man tørrer
25 reaktionsproduktet i ovn ved 100°C.

Der opsamles 101,5 g tør polymer indeholdende 4,9% acrylsyre bestemt ved titrering.

Som beskrevet i eksempel 3 fremstilles en 20%ig opløsning i
30 dimethylformamid af den podede polymer, man overtrækker en aluminiumplade og en stålplade dermed, hvorpå man var-

mebehandler 15 minutter i en ovn ved 210°C. Man iagttager for dette overtræk af polymer podet med acrylsyre den samme gode modstandsdygtighed over for kogende vand som for de med methacrylsyre podede polymere, der blev anvendt i eksempel 3.

EKSEMPEL 6

I en beholder på 500 cm³, der er under omrøring og under nitrogenatmosfære, anbringer man 50 g pulverformig polyvinylidenfluorid, der er opnået ud fra en latex og bestrålet med 3 Mrad, 75 g vand indeholdende 25 g methacrylsyre og 0,025 g opløst CuSO₄ · 5H₂O. Der opvarmes ved 60°C i 6 timer. Man fraseparerer ved centrifugering det podede faste stof, og det dispergeres igen i vand og centrifugeres påny, hvorpå man tørrer reaktionsproduktet i ovn ved 100°C.

Man opsamler 62 g tør polymer indeholdende 24% methacrylsyre.

Man anbringer 1 g af dette reaktionsprodukt sammen med 5 g ikke-bestrålet, rent PVDF i opløsning i 30 g dimethylformamid. Affedtede aluminiumplader overtrækkes med opløsningen ved neddykning, hvorpå de tørres et kvarter ved 210°C. Man iagttager den samme holdbarhed over for kogende vand som ved de andre podede polyvinylidenfluorid-overtræk, der er anvendt i eksemplerne 3 og 5.

P a t e n t k r a v :

1. Podningscopolymere ud fra polyvinylidenfluorid eller copolymere med mindst 90 % vinylidenfluoridgrupper og ethylenisk umættede monomere, k e n d e t e g n e t ved, at
5 der på den med mindst 3×10^5 rad for-bestrålede homo- eller copolymere af vinylidenfluorid ved temperaturer mellem 50 og 85 °C i nærvær af vand og vandopløselige polymerisationsinhibitorer som umættede monomere er podet 2-25 vægt-% acrylsyre eller methacrylsyre.
- 10 2. Anvendelse af podningscopolymere ifølge krav 1 til metalovertræk.