



**SUOMI-FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLAGGNINGSSKRIFT**

**80853**

**C (15) Patentti myönnetty**  
**Patent meddelat 10 08 1990**

**(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5**

**B 32B 1/08, 15/08 // C 08L 23/00, C 08K 5/54**

<b>(21) Patentihakemus - Patentansökning</b>	<b>882691</b>
<b>(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag</b>	<b>07.06.88</b>
<b>(24) Alkupäivä - Löpdag</b>	<b>07.06.88</b>
<b>(41) Tulnut julkiseksi - Blivit offentlig</b>	<b>08.12.89</b>
<b>(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad</b>	<b>30.04.90</b>

**(71) Hakija - Sökande**

**1. Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, (FI)**

**(72) Keksijä - Uppfinnare**

**1. Bergström, Christer, Lohitie 13 B, 02170 Espoo, (FI)**  
**2. Von Knorring, Johan, Kuhatie 17 D, 02170 Espoo, (FI)**  
**3. Karttunen, Mikko, Käsityöläiskatu 2 B 16, 06100 Porvoo, (FI)**

**(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy**

**(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning**

**Plastbelagt stålrör**  
**Muovipäällystetty teräsputki**

**(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer**

**FI A 870161 (C 08 L)**

**(57) Tiivistelmä - Sammandrag**

Uppfinningen avser med plast belagt  
stålrör som innehåller minst ett skikt  
av en polyolefin som modifierats med  
en hydrolyserbar silan.

Keksinnön kohteena on muovilla päällystetty  
teräsputki, joka sisältää ainakin yhden ker-  
roksen polyolefiinia, joka on modifioitu  
hydrolysoitavalla silaanilla.

1 Plastbelagt stålrör  
Muovipäällystetty teräsputki

5 Denna uppfinning berör ett plastbelagt stålrör som innehåller minst ett plastskikt innehållande hydrolyserbar silan. Detta silaninnehållande skikt har till uppgift att fästa plastbeläggnings till stål eller till epoxybelagt stål. Dessutom tvärbinder det silaninnehållande  
10 plastskiktet vilket förbättrar dess mekaniska och termiska egenskaper.

Tidigare har man tillverkat plastbelagda stålrör för t.ex. transport av naturgas på så sätt att stålröret först blåstrats och rengjorts och sedan uppvärmts med gasflamma eller induktionsugn till 90 °C -  
15 230 °C för att sedan beläggas med en svart polyetenkomponent samt med en hot melt eller en syrainnehållande etenpolymer (syran kan vara ympad eller sampolymeriserad) som adhesions-skikt.

Denna 2-skiktsbeläggning kan ske så att de båda skikten koextruderas eller tandemextruderas så att röret går genom dysen (tvärmunstycke)  
20 eller så att röret roterar samtidigt som en film av smält plast extruderas på detta (spiralbeläggning). Det är också vanligt att adhesions-skiktet läggs på röret genom pulverbeläggning. Det är i varje fall viktigt att adhesionen mellan plasten och stålet är så  
25 bra att fukt inte kan tränga in och korrodera stålet.

På senare tid har man också börjat använda epoxy som korrosionsskydd för stålrör emedan epoxy har en mycket god adhesion till stål. Epoxy är däremot rätt ömtålig mot stötar så i allmänhet beläggs det epoxy-  
30 belagda stålröret dessutom med en svart polyetenkomponent samt en syrainnehållande etenpolymer som adhesions-skikt. Denna 3-skiktsbeläggning (MAPEC-teknik) sker i princip på samma sätt som 2-skiktsbeläggnings förutom att epoxy beläggs som pulver eller vätska just före adhesions-skiktsbeläggnings. Beläggnings av dessa skikt måste  
35 avpassas mycket väl. Epoxyn får inte vara för litet härdad (för låg temperatur eller för kort tid) eller för mycket härdad (för hög temperatur eller för lång tid) när adhesions-skiktet beläggs för att

1 man skall få önskad adhesion (kraven är betydligt högre än för 2-skiktbeläggning).

5 Också temperaturen på adhesionsplasten måste vara tillräckligt hög (> 210 °C).

Denna 3-skiktbeläggning har införts på grund av de allt högre krav som ställts i olika länder. Förutom ökade krav på adhesionsnivå ställer man också krav på åldringsbeständighet, adhesion vid låg eller hög temperatur mm. Dessa krav är normerade i olika länder. De adhesionsplaster för 2-skiktbeläggning och 3-skiktbeläggning av stålrör som i dag finns på marknaden är baserade på polyeten och polypropen eller dessas sampolymerer ympade med låga halter (< 1 %) omättad syra (t.ex. maleinsyraanhydrid) eller eten- co- eller terpolymerer innehållande höga halter (> 4 %) omättad syra (t.ex. akrylsyra eller maleinsyraanhydrid).

20 Dessa traditionella adhesionsplaster är aggressiva vid extruderingen samt kräver väl kontrollerade förhållanden vid beläggningen på stål eller epoxy. Dessa adhesionsplaster smälter dessutom i allmänhet vid rätt låg temperatur (icke värmestabila) och de är icke tvärbindbara.

25 Silaner används traditionellt som monomer vid framställningen av silikoner samt som sk. kopplingsmedel för att förbättra adhesionen mellan t.ex. fyllmedel, glasfiber och plást.

30 Inom plastindustrin används också silanympade polyolefiner eller eten-silan-co- eller terpolymerer för tvärbinding under inverkan av en silanol-kondensationskatalysator och vatten. Silanympade polyolefiner och eten-silan-co- eller terpolymerer har också god adhesion till metaller såsom stål och aluminium samt till polära plaster såsom polyamid, polyester etc. och denna adhesion kan förbättras genom inblandning av organiska syror eller aminosilaner. Det är också känt från FI-pat.ans. 870161 att förbättra adhesionsegenskaperna av polyeten genom att tillsätta aminosilan i en mängd på 0,01-10 % av polyetenets vikt.

1 Denna uppfinning berör däremot ett plastbelagt stålrör som innehåller  
minst ett plastskikt innehållande hydrolyserbar silan. Detta plast-  
skikt kan bestå av en polyolefin som ympats eller sam-polymeriserats  
med en hydrolyserbar silan, som åstadkommer förbättrad adhesion till  
5 stål vid 2-skiktsbeläggning och till epoxy vid 3-skiktsbeläggning av  
stålrör. Ympningen av hydrolyserbar silan kan ske genom en radikal-  
reaktion vid vilken en polymerradikal bildas, som sedan i sin tur kan  
reagera med en omättad grupp i silanet. Denna reaktionsmekanism kan  
åstadkomma t.ex. genom att en peroxidinitiator bildar radikaler vid  
10 förhöjd temperatur och dessa radikaler avspjälkar väte från polyole-  
finkedjorna. Också andra typer av radikalinitiatorer förekommer och  
dessutom är det möjligt att genom bestrålning (t.ex. EB) åstadkomma  
polymerradikaler. Hydrolyserbara silaner kan också ympas till poly-  
olefinkedjorna på annat sätt såsom genom att en funktionell grupp i  
15 silanet (t.ex. en aminogrupp) reagerar med en funktionell grupp i  
polyolefinet (t.ex. butylakrylat). När en hydrolyserbar silan skall  
co- eller ter-polymeriseras med en olefin måste silanet däremot alltid  
innehålla en omättad grupp. Hydrolyserbar silan är en organisk kisel-  
förening som under inverkan av vatten bildar silanolgrupper. I all-  
mänhet är det alkoxygrupper (mest metoxygrupper) som man på detta  
20 sätt hydrolyserar men också acetoxy- och klorid- grupper kan komma i  
fråga. Den vanligaste förekommande hydrolyserbara silanen för tvär-  
bindning av polymerer är vinyltrimetoxysilan (VTMO) men också vinyl-  
triethoxysilan (VTEO), vinyl-tris- metoxy- etoxysilan (VTMOEO) och  
25 metacryloxypropyltrimetoxysilan (MEMO) är vanliga. Dessutom finns  
det på marknaden mono- och dialkoxysilaner såsom vinylmetyldimetoxy-  
silan (VMDMO).

Som baspolymer vid ympning av hydrolyserbar silan kan i princip  
30 vilken polyolefin som helst användas men vanligast förekommande är  
polyeten (LDPE, HDPE, LMDPE, LLDPE, VLDPE och ULDPPE), olika eten-  
sampolymerer (EVA, EBA, EEA, EMA) samt polypropen (PP) och dess  
sampolymerer. EBA, EEA, EMA, VLDPE, ULDPPE och LLDPE är förkortningar  
av de engelska formerna:

35

EBA (ethylene-butylacrylatecopolymer)

EEA (ethylene-ethylacrylatecopolymer)

- 1 EMA (ethylene-methylacrylatecopolymer)  
VLDPE (very low density polyethylene)  
ULDPE (ultra low density polyethylene)  
LLDPE (linear low density polyethylene)

5

När det gäller co- eller ter- polymerer med omättad hydrolyserbar silan som comonomer är de vanligast förekommande polymererna E - VTMO, E - BA - VTMO, E - MA - VTMO samt E - MEMO, vilka tillverkats genom högtryckspolymerisation. Halten hydrolyserbar silan i silan-  
10 innehållande polyolefinskikt i plastbelagda stålrör kan vara 0,1-5 vikts % men företrädesvis 0,5-3 vikts %.

Det silaninnehållande skiktet tvärbinds under inverkan av vatten på så sätt att silanet först hydrolyseras under bildning av silanolgrupp-  
15 per och dessa kondenserar sedan till siloxanbryggor. Denna reaktion sker långsamt vid lagring och under rörets användning emedan svart polyetenkomponent suger upp fukt från omgivningen. Man kan också ha ett skikt som innehåller högre halter vatten eller ett skikt som genom kemisk reaktion avspjälkar vatten. Tvärbindningsprocessen kan  
20 också göras snabbare genom uppvärmning av det plastbelagda stålröret och genom att använda en sk. silanolkondensationskatalysator såsom t.ex. dibutyltendilaurat. Vanligen tillsätts denna silanolkondensationskatalysator som en masterbatch vid extruderingen av det silan-  
25 innehållande skiktet men den kan också sättas till ytterskiktet, som vanligen består av svart polyetenkomponent, eller till epoxyskiktet eller till något annat skikt som ingår i plastbeläggnings. Om silanolkondensationskatalysatorn sätts till något annat skikt än det silaninnehållande skiktet blir extruderingen lättare att utföra  
30 emedan man inte så lätt får gelbildning redan i extrudern med klumpbildning som följd. Silanolkondensationskatalysatorn diffunderar däremot efter extruderingen lätt till det silaninnehållande skiktet från det silanolkondensationskatalysatorinnehållande skiktet. Givetvis kan katalysatorn också sprayas eller penslas på det silaninnehållande skiktet eller något annat skikt i samband med beläggnings eller genom  
35 behandling efteråt. Silanolkondensationskatalysator tillsätts så att det efter jämnvikt uppnåtts finns 0,01-0,5 % i det silaninnehållande skiktet.

För att närmare belysa den uppfinning som beskrivs ovan framläggs följande icke begränsande exempel:

Spiralbeläggning av stålrör med 2-skiktsteknik och 3-skiktsteknik simulerades genom att belägga stålplåt som rörde sig horisontellt på en bana av roterande valsar. De 8 mm tjocka sandblästrade och rengjorda stålplåtarna uppvärmdes i en elektrisk ugn till temperaturen  $T_{Fe}$  och transporterades genom beläggningslinjen. I tandem belades sedan ett 80  $\mu\text{m}$  tjockt skikt av en pulverformig epoxy (Bitumes Speciaux' Eurokote 714.31) genom sprayning (endast vid 3-skiktsbeläggning) och efter en intercoatingtid  $t_{Int}$  extruderingsbelades plåten med ett  $S_{Ad}$  tjockt skikt av adhesionsplast med temperaturen  $T_{Ad}$  och sedan omedelbart med ett 1,5 mm tjockt skikt av svart polyetencompound (Nestes A 3522-CJ med smältindex 0,35 g/10 min och sothalten 2,5 %) med temperaturen 220 °C.

Efter beläggningen trycktes plastskikten mot stålplåten med en vals med trycket 2 kg/cm<sup>2</sup> och den plastbelagda stålplåten kylde med vatten under 1 min. Efter minst 1 dygn bestämdes adhesionen genom 90 ° peel testning med en draghastighet av 50 mm/min. Denna testning utfördes vid 23 °C och 60 °C. Dessutom uppmättes också adhesionen vid 23 °C och 60 °C efter det att den plastbelagda stålplåten tvärbundits i 80 °C vatten i 12 h.

I exempel 1 ses hur silaninnehållande etenpolymerer fäster vid stål vid 2-skiktsbeläggning. Stålets temperatur  $T_{Fe}$  var 210 °C, adhesionsplastens temperatur  $T_{Ad}$  220 °C samt adhesionskiktets tjocklek  $S_{Ad}$  300  $\mu\text{m}$ .

Som referens användes en spraympad adhesionsplast (Nestes AC 0444) samt en E - BA - AA - terpolymer (BASF's Lupolen 2910M) samt LDPE (Nestes B 4524 med smältindex 4,5 g/10 min och tätheten 924 kg/m<sup>3</sup>).

## 1 Exempel 1.

Adhisionsplast		Adhesion (N/cm)	
		23 °C	60 °C
5	Typ		
	E - VTMO	MI = 0,7 g/10 min VTMO = 1,7 %	20,4      17,6
	E - BA - VTMO	MI = 4,5 g/10 min BA = 17 % VTMO = 2 %	41,7      19,2
10	E - MEMO	MI = 1,5 g/10 min MEMO = 1,3 %	36,2      22,3
	VTMO - ympad LDPE	MI = 0,7 g/10 min VTMO = 1,7 %	32,4      18,1
	Syraympad adhisionsplast		36,9      19,6
15	E - BA - AA		34,8      21,3
	LDPE		0          0

20 Av ovannämnda resultat ser man att LDPE inte alls fäster vid stål och att man med silaninnehållande etenpolymerer kan uppnå adhesionsvärden som ligger på samma nivå som de syrainnehållande kommersiella adhisionsplastkvaliteterna.

25 Av de silaninnehållande etenpolymererna visade sig E - BA - VTMO - terpolymeren var den bästa. Vid förhöjd testtemperatur (60 °C) har dock alla dessa polymerer otillräcklig adhesion.

30

35

1 I exempel 2 ses hur de i exempel 1 nämnda silaninnehållande etenpoly-  
 mererna fäster vid epoxy vid 3-skiktsbeläggning. Samma temperaturer  
 på stål, adhesionsplast och svart polyetenkomponent användes som i  
 exempel 1. Två olika intercoatingtider, 10 s och 20 s, användes  
 5 mellan epoxybeläggningen och adhesionsplastbeläggningen.

Exempel 2.

10	Adhesionsplast	Adhesion		
		23 °C		60 °C
	Typ	10 s	20 s	20 s
	E - VTMO	27,1	30,0	21,3
	E - BA - VTMO	125,1	167,0	38,2
15	E - MEMO	48,2	52,6	36,5
	VTMO - ympad LDPE	35,6	47,8	19,7
	Syraympad adhesionsplast	163,1	63,0	18,2
	E - BA - AA	31,4	62,8	29,6
20	LDPE	0	0	0

Av ovannämnda resultat ser man att LDPE inte alls fäster vid epoxy  
 och att man med silaninnehållande etenpolymerer kan uppnå adhesions-  
 värden som ligger på en högre nivå än de syrainnehållande kommersiella  
 25 adhesionsplastkvaliteterna. Av de silaninnehållande etenpolymererna  
 visade sig E - BA - VTMO - terpolymeren vara den överlägset bästa  
 och höga adhesionsvärden uppmättes för såväl korta som långa inter-  
 coatingtider. Vid förhöjd testtemperatur (60 °C) har dock alla dessa  
 30 polymerer otillräcklig adhesion.

I exempel 3 ses hur olika beläggningsbetingelser påverkar adhesionen  
 vid rumstemperatur efter 2-skiktsbeläggning med E - BA - VTMC, svra-  
 ympad adhesionsplast och E - BA - AA som adhesions-skikt. De betingel-  
 35 ser som icke varierats är desamma som i exempel 1.



## 1 Exempel 3

5	Variation av betingelser	Adhesion (N/cm)		
		E - BA - VTMO	Syraympad adhesions- plast	E - BA - AA
10	T <sub>Fe</sub> = 150 °C	32,5	15,9	26,9
	- 185 "	39,2	22,6	31,4
	- 210 "	41,7	36,9	34,8
	- 225 "	51,2	33,1	47,6
10	T <sub>Ad</sub> = 150 °C	52,2	29,3	27,0
	- 170 "	48,3	33,4	31,7
	- 220 "	41,7	36,9	34,8
	- 240 "	42,2	37,4	35,2
15	S <sub>Ad</sub> = 200 μm	37,9	27,1	25,7
	- 300 "	41,7	36,9	34,8
	- 400 "	48,2	38,6	39,6

Av ovannämnda resultat ser man att E - BA - VTMO-terpolymeren har den fördelen att man kan ha lägre temperatur på stålet och adhesions-  
 20 plasten samt ett tunnare adhesions-skikt för att uppnå motsvarande  
 adhesion som för de syrainnehållande kommersiella adhesionsplasterna.  
 Allt detta ger kostnadsinbesparningar. När man kan hålla en lägre  
 temperatur vid extruderingen av adhesionsplasten blir också driften  
 säkrare med mindre termiskt sönderfall i extrudern och färre avbrott  
 25 i produktionen.

30

35

1 I exempel 4 ses hur olika beläggningsbetingelser påverkar adhesionen  
 vid rumstemperatur efter 3-skiktsbeläggning med E - BA - VTMO, syra-  
 ympad adhesionsplast och E - BA - AA som adhesions-skikt. De betingel-  
 ser som icke varierats är desamma som i exempel 2 med intercoating-  
 5 tiden 20 s.

Exempel 4

10	Variation av betingelser	Adhesion (N/cm)		
		E-BA-VTMO adhesions- plast	Syraympad	E-BA-AA
15	T <sub>Fe</sub> = 210 °C	167,0	63,0	62,8
	= 220 "	157,9	53,1	52,2
	= 240 "	163,1	55,7	56,1
20	T <sub>Ad</sub> = 150 °C	158,3	32,6	29,2
	= 170 "	169,2	47,8	45,3
	= 220 "	167,0	63,0	62,8
	= 240 "	153,7	67,3	69,1
20	S <sub>Ad</sub> = 200 μm	113,2	42,7	37,2
	= 300 "	167,0	63,0	62,8
	= 400 "	169,3	62,4	67,1
25	t <sub>Int</sub> = 5 s	117,8	38,2	26,7
	= 10 "	125,1	163,1	31,4
	= 20 "	167,0	63,0	62,8
	= 30 "	148,2	23,4	21,8

25

Av ovannämnda resultat ser man att E - BA - VTMO -terpolymeren i  
 princip har samma fördelar vid 3-skiktsbeläggning som vid 2-skikts-  
 beläggning (exempel 3). Temperaturen på stålet kunde säkert sänkas  
 ytterligare såvida man har en epoxy som smälter vid lägre temperatur  
 eller en vätskeformig epoxy. E - BA - VTMO kan också extruderas vid  
 30 mycket låga temperaturer vilket ger bättre driftssäkerhet. Att märka  
 är också att E - BA - VTMO-terpolymeren ger mycket goda adhesionsvär-  
 den vid såväl mycket korta intercoatingtider (icke förnätad epoxy)  
 som vid mycket långa intercoatingtider (helt förnätad epoxy). Detta  
 35 gör att adhesionen i en 3-skiktsbeläggning är rätt oberoende av  
 beläggningsteknik och utrustning samt variationer i processbetingel-  
 serna vilket är en stor fördel.

1 I exempel 5 ses hur 2-skiktsbelagda och 3-skiktsbelagda stålrör med  
ett silaninnehållande adhesions-skikt kan tvärbindas med hjälp av  
vatten och silanol-kondensationskatalysatorerna dibutyltenndilaurat  
(DBTDL) och dioktyltenndilaurat (DOTDL). Vid 3-skiktsbelägningen  
5 var intercoatingtiden 20 s. Katalysator tillsattes i form av en 1 %  
masterbatch till å ena sidan adhesionsplasten och å andra sidan den  
svarta polyetenkomponenten så att efter det utjämnings-skett genom  
migration mellan de olika plastskikten erhöles 0,05 % katalysator i  
adhesions-skiktet. Sedan hölls de plastbelagda stålplåtarna i 80 °C  
10 vatten i 12 h för att åstadkomma tvärbinding. Tvärbindningsgraden  
uttryckt i % polymer olösligt i 140 °C xylene under 8 h bestämdes och  
adhesionen vid 23 °C och 60 °C upmättes.

15

20

25

30

35

## 1 Exempel 5

5	Tvärbunden silan- innehållande polymer	Tvärbindnings- grad (%)	Adhesion (N/cm)			
			Till stål		Till epoxy	
			23°C	60°C	23°C	60°C
	VTMO - ympad LDPE, DBTDL i adhesionsplasten	67	27,1	25,2	39,7	32,8
10	VTMO - ympad LDPE, DOTDL i adhesionsplasten	62	25,3	23,0	36,8	27,1
	VTMO - ympad LDPE, DBTDL i den svarta polyeten- kompunden	65	31,5	28,3	46,3	42,1
15	E - BA - VTMO, DBTDL i adhesions- plasten	78	36,3	25,1	87,4	63,1
	E - BA - VTMO, DBTDL i den svarta polyetenkomunden	76	38,9	35,7	161,5	74,2
20	<hr/>					

Av ovannämnda resultat ser man att adhesionen till såväl stål som epoxy är vid 23 °C något sämre för tvärbunden adhesionsplast i jämförelse med icke tvärbunden adhesionsplast (exempel 1 och 2). Vid 60 °C är däremot adhesionen för tvärbunden adhesionsplast betydligt bättre. Den bästa adhesionen fås med E - BA - VTMO -terpolymer och DBTDL tillsatt till den svarta polyetenkomunden.

30

35

1 För att ytterligare beskriva adhesionen mellan silaninnehållande  
polymer och epoxy för olika baspolymerer, silaner och epoxytyper  
gjordes exempel 6. Denna laboratoriemetod gick ut på att man värmdes  
sandblästrade stålskivor till 210 °C för pulvere epoxy och till 180 °C  
5 för vätske epoxy (Bitumes Speciaux' Endokote 427,31). Sedan belades  
de heta stålskivorna med ett 80 µm tjockt skikt av epoxy och ett  
300 µm tjockt skikt av pulveriserad adhesionsplast. Den pulverformade  
epoxyn och adhesionsplasten belades med en luftspray och den vätske-  
formiga epoxyn med pensel. När silanolkondensationskatalysator (DOTDL)  
10 användes, blandades denna i den vätskeformiga epoxyn. Intercoating-  
tiden var 5 s för pulvere epoxy och 60 s för vätske epoxy. Efter belägg-  
ning med adhesionsplast fästes heta (210 °C) stål cylindrar  
(D = 20 mm) på adhesionsplasten och sedan kylades de belagda stålski-  
vorna efter 120 s genom att doppas i vatten. Minst ett dygn senare  
15 testades adhesionen genom att långsamt dra ut de i adhesionsplasten  
fastsvätsade cylindrarna efter att man skurit ett snitt genom plasten  
runt dessa (metod ISO4624). Adhesionen beräknades i detta fall som  
kraften per ytenhet under stål cylindern och den anges i N/cm<sup>2</sup>.

20 I detta exempel står EBA för Nestes DFDS 6417, HDPE är Nestes  
DMDS 0935, LLDPE är Nestes DFDS 9020 och VLDPE är Mitsui  
Petrochemicals' Tafmer A 4085.

25

30

35

## 1 Exempel 6

5	Prov	Adhesion (N/cm <sup>2</sup> )	
		Pulverepoxy	Vätskeepoxy
	LDPE	0	0
	LDPE ympad med 0,1 % VTMO	10	
	LDPE ympad med 0,3 % VTMO	52	
	LDPE ympad med 1,0 % VTMO	85	
	LDPE ympad med 2,0 % VTMO	120	18
10	LDPE ympad med 5,0 % VTMO	113	
	LDPE ympad med 2,0 % VTEO	36	
	LDPE ympad med 2,0 % VM DMO	48	
	LDPE ympad med 2,0 % MEMO	53	
	EBA ympad med 2,0 % VTMO	99	
	HDPE ympad med 2,0 % VTMO	100	
15	LLDPE ympad med 2,0 % VTMO	118	
	VLDPE ympad med 2,0 % VTMO	69	
	E - VTMO	57	
	E - MEMO	35	
	E - BA - VTMO	114	36
	LDPE ympad med 2,0 % VTMO + 0,2 % DOTDL		15
20	E - BA - VTMO + 0,2 % DOTDL		23
	E - BA - AA	111	0

25 Av ovannämnda resultat ser man att silaninnehållande polyolefiner har förbättrad adhesion till epoxy i halter från 0,1 % uppåt. Också andra hydrolyserbara silaner än VTMO fungerar på detta sätt. Man kan också se att hydrolyserbara silaner förbättrar adhesionen till epoxy oberoende av hur den silaninnehållande polyolefinen tillverkas. Man kan sampolymerisera silanen, ympa den eller tillsätta den på något

30 annat sätt. Man kan också använda andra polyolefiner än LDPE och etensampolymerer som tillverkas genom högtryckspolymerisation. Dessutom ser man att silaninnehållande polyolefiner också kan användas för att förbättra adhesionen till vätskeformig epoxy.

35 På basen av ovannämnda beskrivning ställs följande som väsentliga patentkrav.

## 1 Patentkrav

1. Ett med plast belagt stålrör, som innehåller minst ett skikt av en med hydrolyserbar silan modifierad polyolefin, k ä n n e -  
5 t e c k n a t därav, att det hydrolyserbara silanet är omättad alkoxisilan.
2. Det i patentkrav 1 nämnda stålröret, k ä n n e t e c k n a t av att det med hydrolyserbar silan modifierade polyolefinskiktet kan  
10 tvärbindas under inverkan av fukt och möjligen med hjälp av en silanolkondensationskatalysator.
3. Det i patentkrav 2 nämnda stålröret, k ä n n e t e c k n a t av att den nämnda silanolkondensationskatalysatorn tillsats till det med  
15 hydrolyserbar silan modifierade polyolefinet eller till någon annan polymer före beläggningen.
4. Det i patentkrav 2 nämnda stålröret, k ä n n e t e c k n a t av att den nämnda silanolkondensationskatalysatorn är dibutyltenndi-  
20 laurat, dioktyltenndilaurat.
5. Det i patentkrav 1 nämnda stålröret, k ä n n e t e c k n a t av att det omättade alkoxisilanet är vinyltrimetoxisilan, vinyltrietoxisilan, vinylmetyldimetoxisilan, vinylmetyldietoxisilan, vinyldi-  
25 metylmonometoxisilan, vinyldimetylmonoetoxisilan, vinyltri- $\beta$ -metoxietoxyisilan, allyltrimetoxisilan, allyltriethoxisilan, metakryloxi-  
propyltrimetoxisilan eller metakryloxipropyltriethoxyisilan.
6. Det i patentkrav 1 nämnda stålröret, k ä n n e t e c k n a t av att det nämnda hydrolyserbara silanet kopolymeriserats eller ympats  
30 till polyolefinkedjan.
7. Det i patentkrav 1 nämnda stålröret, k ä n n e t e c k n a t av att det med hydrolyserbar silan modifierade polyolefinet är baserat  
35 på polyeten, en eten-sam-polymer eller polypropen.
8. Det i patentkrav 7 nämnda stålröret, k ä n n e t e c k n a t av

- 1 att det med hydrolyserbar silan modifierade polyolefinet är baserat på LDPE, EVA, EBA, EEA, EMA, HDPE, LMDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE, PP eller blandningar av dessa.
- 5 9. Det i patentkrav 1 nämnda stålröret, k ä n n e t e c k n a t av att det belagts med två plastskikt; ett polyolefinskikt som modifierats med hydrolyserbar silan och ett yttre skikt bestående av en med sot inblandad polyolefinkompound.
- 10 10. Det i patentkrav 1 nämnda stålröret, k ä n n e t e c k n a t av att det belagts med tre plastskikt; ett epoxy-skikt, ett med hydrolyserbar silan modifierat polyolefinskikt och ett yttre skikt bestående av en med sot inblandad polyolefinkompound.
- 15 11. Det i patentkrav 9 eller 10 nämnda stålröret, k ä n n e t e c k n a t av att den nämnda silanolkondensationskatalysatorn tillsats den med sot inblandade polyolefinkompounden före beläggnings och att den diffunderar från beläggnings ytterskikt till det med hydrolyserbar silan modifierade polyolefinskiktet vilket på detta  
20 sätt tvärbinds.

25

30

35



## 1 Patenttivaatimukset

1. Muovipäälystetty teräsputki, joka sisältää ainakin yhden kerroksen hydrolysoitavalla silaanilla modifioitua polyolefiinia, t u n -  
5 n e t t u siitä, että hydrolysoitava silaani on tyydyttämätön alk-  
oksisilaani.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen teräsputki, t u n n e t t u  
siitä, että hydrolysoitavalla silaanilla modifioitu polyolefiinikerros  
10 on ristisidottavissa kosteuden vaikutuksen alaisena ja mahdollisesti  
silanolikondensaatiokatalysaattorin avulla.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen teräsputki, t u n n e t t u  
siitä, että mainittu silanolikondensaatiokatalysaattori on lisätty  
15 hydrolysoitavalla silaanilla modifioituun polyolefiiniin tai johonkin  
muuhun polymeeriin ennen päälylystystä.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen teräsputki, t u n n e t t u  
siitä, että mainittu silanolikondensaatiokatalysaattori on dibutyylit-  
20 tinadilauraattia, dioktyylitinadilauraattia.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen teräsputki, t u n n e t t u  
siitä, että tyydyttämätön alkoksisilaani on vinyylitrimetoksisilaania,  
vinyylitrietoksisilaania, vinyylimetyylidimetoksisilaania, vinyyli-  
25 metyylidietoksisilaania, vinyylidimetyylimonometoksisilaania, vinyyli-  
dimetyylimonoetoksisilaania, vinyylitri- $\beta$ -metoksietoksisilaania,  
allyylitrimetoksisilaania, allyylitrietoksisilaania, metakryloksi-  
propyylitrimetoksisilaania tai metakryloksipropyylitrietoksisilaania.

30 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen teräsputki, t u n n e t t u  
siitä, että mainittu hydrolysoitava silaani on kopolymerisoitu tai  
okkastettu polyolefiiniketjuun.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen teräsputki, t u n n e t t u  
35 siitä, että hydrolysoitavalla silaanilla modifioitu polyolefiini on  
polyeteeniin, eteenikopolymeriin tai polypropeeniin perustuva.

1 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen teräsputki, t u n n e t t u  
siitä, että hydrolysoitavalla silaanilla modifioitu polyolefiini on  
LDPE, EVA, EBA, EEA, EMA, HDPE, LMDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE, PP tai  
näiden seos.

5

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen teräsputki, t u n n e t t u  
siitä, että se on päällystetty kahdella muovikerroksella; hydrolysoi-  
tavalla silaanilla modifioidulla polyolefiinikerroksella ja ulommalla  
kerroksella, joka koostuu noen kanssa sekoitetusta polyolefiinikom-  
10 poundista.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen teräsputki, t u n n e t t u  
siitä, että se on päällystetty kolmella muovikerroksella; epoksiker-  
roksella, hydrolysoitavalla silaanilla modifioidulla polyolefiiniker-  
15 roksella ja ulommalla kerroksella, joka koostuu noen kanssa sekoite-  
tusta polyolefiinikom-poundista.

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen teräsputki, t u n -  
n e t t u siitä, että mainittu silanolikondensaatiokatalysaattori on  
20 lisätty noen kanssa sekoitettuun polyolefiinikom-poundiin ennen pääl-  
lystystä ja että se diffundoituu päällystetyksen ulkokerroksesta hydro-  
lysoitavalla silaanilla modifioituun polyolefiinikerrokseen, joka  
tällä tavalla ristosidotaan.

25

30

35