

①²

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②¹ Anmeldenummer: 83107590.8

⑤¹ Int. Cl.³: **B 05 D 1/36**

B 05 D 7/14, F 16 L 58/10

②² Anmeldetag: 02.08.83

③⁰ Priorität: 07.08.82 DE 3229563

④³ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.02.84 Patentblatt 84/8

⑧⁴ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

⑦¹ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑦² Erfinder: Eckner, Günter
Wiesenstrasse 24
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

⑤⁴ Verfahren zur Beschichtung von metallischen Substraten und Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Erzeugnisse.

⑤⁷ Verfahren zur Beschichtung von metallischen Substraten in mehreren Stufen mit wärmehärtbaren Kunstharzen mit funktionellen Gruppen aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen Polyester, vernetzbaren Acrylatharze oder Epoxidharze, wärmestabilisierten Ethylen-Copolymerisaten und gegebenenfalls Polyolefinen, bei dem in der ersten Stufe ein Pulvergemisch aus diesen Komponenten auf ein metallisches Substrat bei einer Vorwärmtemperatur, die über dem Schmelzpunkt der Harze (A) liegt und für ihre Vernetzung ausreicht, aufgetragen wird und auf das heiße, beschichtete Substrat in zweiter Stufe eine Schicht eines Olefin-Polymeren aufgebracht wird. Die metallischen Substrate sind Rohre, große Formteile, Behälter und Bauelemente, wobei die beschichteten Rohre vorteilhaft als Rohrleitungen für Erdöl und Erdgas verwendet werden.

Verfahren zur Beschichtung von metallischen Substraten und Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Erzeugnisse.

Nach einem bekannten Verfahren wird vor dem Beschichten, insbesondere vor dem Erhitzen, ein Haftmittel kontinuierlich auf Stahlrohre aufgebracht; darauf werden die Rohre auf die zum Aufschmelzen des pulverförmigen Kunststoffes erforderliche Temperatur gebracht, diese dann mit dem Kunststoff im Wirbelsinterverfahren beschichtet und anschließend abgekühlt. Nach der Beschichtung wird auf den noch plastischen Kunststoffüberzug eine Bahn eines Verstärkungsmaterials aufgebracht und in den Kunststoff eingebettet.

Es ist außerdem bekannt, Rohre mit Bändern aus Polyethylen zu umwickeln. Dabei wird zunächst ein vorbereitetes, z.B. verzinktes oder sandgestrahltes Rohr mit einem Kleber überzogen und darauf aus einem Extruder die Kunststoffummantelung aufgebracht. Dann wird eine weitere Klebschicht und schließlich eine weitere Kunststoffummantelung aufgebracht, wobei als Kunststoffschicht jeweils Hochdruckpolyethylen verwendet wird. Über die Natur des Klebers ist hierbei nichts offenbart.

Es wurde in der EP-A-26 906 auch schon ein Verfahren zur Beschichtung von Metallrohren durch Aufbringen von Polyethylenpulver auf vorgewärmte Rohre beschrieben, wobei man zunächst ein Polyethylen mit einem Schmelzindex von 15 bis 70, vorzugsweise 17 bis 25 g/10 min. auf ein Metallrohr, das eine Temperatur von mindestens 200°C hat, aufbringt, den Überzug auf eine Temperatur von etwa 110 bis 170°C, vorzugsweise 110 bis 120°C abkühlen läßt und darauf bei dieser Temperatur in dritter Stufe einen freitragenden Polyethylenfilm, z.B. ein Band mit einem Schmelzindex von 0,1 bis 7 g /10 min. aufbringt. Nach einer Ausführungsform dieses Verfahrens ist es möglich, dem Polyethylenpulver

- noch ein Zusatzharz in Form eines Polymerisats, z.B. Polyvinylacetat, Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat, Ethylen-Acrylsäure- und/oder -Acrylester-Copolymerisat, gegebenenfalls mit weiteren Comonomeren, zuzusetzen, oder diese
- 5 Polymerisate vor dem Aufbringen des Polyethylenpulvers auf das Rohr aufzutragen, und zwar in beiden Fällen in einem Anteil von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Polyethylen. Die Schmelzindices beziehen sich hier und im folgenden stets auf 190°C/2,16 kg. Ein anderes bekanntes Verfahren (DE-OS 29 46 459) sieht das Beschichten
- 10 von Metallrohren durch Aufbringen von Polyethylen auf vorgewärmte Rohre vor, wobei man zunächst ein Polyethylenpulver mit einem Schmelzindex von etwa 1,2 bis 1,7 g/10 min. oder ein unmittelbar aus einem Extruder austretendes Band mit einem Schmelzindex von maximal 1,7 g/10 min. auf ein
- 15 Metallrohr, das im Fall der Pulverbeschichtung eine Temperatur von mindestens 300°C und im Fall der Beschichtung vom Extruder maximal 250°C hat, aufbringt, den Überzug auf eine Temperatur von etwa 110 bis 170°C abkühlen läßt und darauf bei dieser Temperatur in dritter Stufe einen freitragenden, lichtstabilisierten, hellfarbigen Polyethylen-
- 20 film mit einem Schmelzindex von 0,4 bis 1,1 g/10 min. aufbringt. Auch hierbei können die vorher genannten Polymerisate dem Polyäthylen beigemischt oder gesondert auf das Rohr aufgetragen werden.
- 25
- Es ist auch die Beschichtung von Rohren mit Epoxidharzen z.B. aus DE-OS 29 44 809 bekannt. Derart beschichtete Rohre zeigen eine gute Beständigkeit gegen Feuchtigkeit und Beschädigung z.B. durch Stoß, Schlag u.ä. Man hat versucht, diese mit Epoxidharzen
- 30 beschichteten Rohre zusätzlich mit Polyethylen zu ummanteln, was jedoch zu Haftungsschwierigkeiten der Polyethylenschicht an der darunter liegenden Epoxidschicht führte. Aus diesem Grunde wurden die verschiedensten Materialien als Haftvermittler zwischen diesen beiden
- 35 Schichten eingesetzt, die nach den unterschiedlichsten Methoden aufgebracht wurden, z.B. Heißschmelzkleber, vielfach auf Basis von Ethylen-Acrylsäure-Mischpolymerisaten

aber auch extrudierte Folienbänder dienten zur Aufbringung der Zwischenschicht.

5 So ist aus der DE-PS 1 965 802 ein Verfahren zum Ummanteln eines Stahlrohres bekannt, bei dem auf eine aushärtbare Epoxidharzschicht zunächst ein extrudiertes Folienband aus "Acryl"-Ethylen-Copolymerisat und dann ein ebenfalls extrudiertes Folienband aus Polyethylen gewickelt wird. Beide Bänder werden mit einer elastischen Anpressrolle auf
10 die noch heiße Rohroberfläche gedrückt, worauf eine Abkühlung mit Wasser erfolgt. Dieses Verfahren bringt zwar gute Ergebnisse, ist aber aufgrund der dreistufigen Verfahrensweise umständlich.

15 Für bestimmte Zwecke ist es erwünscht, die bekannten Verfahren, insbesondere das Dreischichtenverfahren, Epoxidharz/"Acryl"-Ethylen-Copolymerisat/Polyethylen, und die danach hergestellten Produkte noch zu modifizieren bzw. zu verbessern.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Substraten der in den Ansprüchen definierten Art.

25 Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird es z.B. möglich, beschichtete Rohre herzustellen, die auch erschwerten Verlegungsbedingungen, z.B. dem Transport über schwere oder steinige Böden standhalten, ohne daß Beschädigungen der Beschichtung eintreten. Außerdem wird eine bessere, zu
30 mindest gleich gute Haftung, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist, erzielt. Schließlich wird das Verfahren erheblich vereinfacht. So ist es nicht mehr erforderlich, den Haftvermittler gesondert aufzubringen, vielmehr werden durch das Aufbringen der erfindungsgemäß
35 verwendeten Pulvermischung aus den verschiedenen Komponenten auf das erhitzte Substrat alle günstigen Eigenschaften der Beschichtung erreicht. Die abschließende Polyolefinschicht,

die fest mit der Grundschrift verbunden ist, dient nur noch dem äußeren Schutz.

Zweckmäßig wird das metallische Substrat vor dem Aufbringen der ersten Pulverschicht auf eine Temperatur von 200 bis 360°C, vorzugsweise 240 bis 310°C vorgewärmt. Die Aufheiztemperatur ist abhängig vom Gehalt an Polyolefin im Pulvergemisch. Die in erster Stufe aufgebraute Schicht hat im allgemeinen eine Dicke von 40 bis 450, vorzugsweise von 100 bis 350, insbesondere von 150 bis 250 µm. Durch das Aufbringen einer Schicht aus einem härtbaren Harz A), Copolymerisat B) und gegebenenfalls Polyolefin C) wird eine ausreichende Härte, Haftfestigkeit und Temperaturbeständigkeit dieser Schicht gewährleistet. Diese Schicht kann beispielsweise elektrostatisch, durch Besprühen unter Druck (Spritzpistole), durch Schüttintern oder im Rieselfverfahren aufgebracht werden.

Der Anteil der Komponente A) in der Mischung beträgt 10 - 45, vorzugsweise 15 - 35 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A) und B).

Der Mischung werden im allgemeinen die zur Härtung der eingesetzten Harze erforderlichen Verbindungen in üblichen Mengen zugesetzt, mitunter jedoch auch handelsübliche Harzhärter-Gemische verwendet. Der Anteil der Härtersubstanzen ist in den Mengenangaben der Komponente A) enthalten. Von den wärmehärtbaren Kunstharzen A) sind die Epoxidharze besonders bevorzugt. Geeignet sind z.B. feste Harze auf der Basis von Diphenylolpropan und/oder Diphenylolmethan und Epihalogenhydrin wie Epibromhydrin, insbesondere aber Epichlorhydrin mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 600 bis 2000, vorzugsweise 700 bis 1500, insbesondere 875 bis 1100, gegebenenfalls auch ein Gemisch mehrerer Epoxidharze.

Als Härter für die Epoxidharze kommen z.B. in Frage: Polycarbonsäureanhydride, Polyamidoamine, sekundäre und tertiäre Amine, Dicyandiamid und Biguanid sowie davon abgeleitete substituierte Verbindungen, Aminharze wie Melaminharze,

Hexamethylentetramin in Verbindung mit Phenolharzen vom Typ Novolak, Phenolharze, COOH-funktionelle Polyester und Acrylharze, einzeln oder im Gemisch.

- 5 Geeignete härtbare Polyester sind beispielsweise ungesättigte Polyester mit freien OH-Gruppen, die mit Polycarbonsäuren, deren Anhydriden und/oder mit - gegebenenfalls verkappten - Polyisocyanaten gehärtet werden.
- 10 Als härtbare Acrylharze sind z.B. selbstvernetzende veretherte methoxylierte Harze auf der Grundlage von Acryl- und/oder Methacrylamiden geeignet. Es lassen sich auch Harze aus Acryl- und/oder Methacrylsäureestern mehrwertiger Alkohole verwenden, die mit Aminen, vor allem Aminharzen oder
- 15 mit Polyisocyanaten gehärtet werden. Ferner eignen sich Acrylharze mit eingebauten Glycidylgruppen, die mit Polycarbonsäure-Komponenten gehärtet werden.

- Die Teilchengröße der Harze A) in der Pulvermischung kann
- 20 in weitem Rahmen schwanken. So können Epoxidharze mit z.B. 0,2 - 300, vorzugsweise 1 - 100 μm eingesetzt werden; die Größe der Teilchen der anderen Harze A) liegt z.B. zwischen 0,5 und 600, vorzugsweise zwischen 1 und 300, insbesondere zwischen 1 - 100 μm .

25

- Die Komponente B) der Pulvermischung, bei der der Begriff "Vinylverbindungen" (Meth)acrylderivate einschließt, besitzt im allgemeinen einen Anteil von 55 bis 90, vorzugsweise 65 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A) und
- 30 B) und enthält als wesentlichen Bestandteil mindestens ein Copolymeres auf Basis von Ethylen und (Meth-)Acrylsäure und gegebenenfalls mindestens ein weiteres copolymerisierbares Monomeres. Es können aber auch Copolymerisate eingesetzt werden, die frei von (Meth-)Acrylsäure sind. Copolymerisierbare Monomere sind z.B. Vinylacetat, (Meth-)Acrylsäureester
- 35 mit 1 bis 18 C-Atomen im Alkylrest und andere. Die Komponente B) kann eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung

- aufweisen, auch kann der Anteil an Vinylacetat im Copolymerisat ganz oder teilweise unter Bildung des Vinylalkoholrestes hydrolysiert sein. Sie kann z.B. a) ein Vinylacetat-Ethylen-(Meth-)Acrylsäure-(Meth-)Acrylsäureester-Copolymeres (Schmelzindex z.B. etwa 15 - 30 g/10 min), b) ein Vinylacetat-Ethylen-(Meth-)Acrylsäure-Copolymeres (Schmelzindex z.B. etwa 20 - 35 g/10 min), c) Vinylacetat-Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeres (Schmelzindex z.B. etwa 55 - 75 g/10 min), d) (Meth-)Acrylsäure-Ethylen-Copolymeres mit mindestens 85 Gew.-% Ethylen (Schmelzindex z.B. etwa 5 bis 80 g/10 min.) oder e) (Meth-)Acrylsäureester-(Meth-)Acrylsäure-Ethylen-Copolymeres mit mindesten 80 Gew.-% Ethylen (Schmelzindex z.B. 10 bis 50 g/10 min) als Bestandteil enthalten. Der Monomerenanteil für die Herstellung des Copolymeren kann
- 15 a) z.B. 5 bis 10 Gew.-% Vinylacetat, 5 bis 10 Gew.-% Acryl- und/oder Methacrylsäure, 0,5 bis 10 Gew.-% Acryl- und/oder Methacrylsäureester und mindestens 70 Gew.-% Ethylen, des Copolymeren b) 0,5 bis 10 Gew.-% Vinylacetat, 5 bis 10 Gew.-% Acryl- und/oder Methacrylsäure und mindestens 80 %
- 20 Ethylen, des Copolymeren c) 0,5 bis 10 Gew.-% Vinylacetat, 5 bis 25 % Vinylalkohol und mindestens 65 Gew.-% Ethylen, des Copolymeren d) 1 bis 15 Gew.-% (Meth-)Acrylsäure und mindestens 85 Gew.-% Ethylen und des Copolymeren e) 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth-)Acrylsäure, 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth-)Acrylsäure und mindestens 80 Gew.-% Ethylen betragen.
- 25 Die Estergruppe der Acryl- oder Methacrylsäureester-Komponente leitet sich von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen ab. Die Copolymerisate der Komponente B) sind gegen Wärmeeinfluß stabilisiert.
- 30 Die Teilchengröße der Copolymerisate B) kann z.B. zwischen 0,5 und 600, vorzugsweise zwischen 1 und 200 µm liegen.

Als Komponente C) kann der Mischung aus dem wärmehärtbaren Harz A) und dem Copolymerisat B) ein Polyolefin zugesetzt

35 werden. Der Komponente C) können auch Zusatzstoffe wie Polyvinylacetat, Ruß sowie Wärmestabilisatoren zugefügt werden. Im allgemeinen beträgt der Anteil der Komponente C)

an der Gesamtmischung A) bis C) 0 bis 25, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und B). Die in C) enthaltenen Zusatzstoffe können insgesamt bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf C), betragen.

5

Die in zweiter Stufe aufgebrachte Schicht aus Olefin-Polymeren, die etwa bis 6 mm, vorzugsweise 1,5 bis 4 mm dick sein kann, dient dazu, die Grundschrift gegen Verletzungen zu schützen. Sie ist zweckmäßig hellfarbig und kann auch
10 lichtstabil sein. Sie kann z.B. als Pulver oder bei Gegenständen geeigneter Form, insbesondere Rohren, in Form eines Bandes mit 100 bis 400 μ m, vorzugsweise 150 bis 250 μ m, beispielsweise 0,2 mm Dicke aufgebracht werden. Geeignete Olefin-Polymere haben z.B. einen Schmelzindex von 0,3 bis
15 25, vorzugsweise 0,5 bis 20 g/10 min. Beispielsweise besteht sie aus Polyethylen, z.B. einem Polyethylenpulver der Gruppe LLD, LD (niedrige Dichte), HD (hohe Dichte) oder Gemischen davon, Polypropylen oder Ethylen-Copolymeren, z.B. solchen aus denselben Komponenten wie bei den Copoly-
20 meren der Klebstoffschicht: Die Copolymeren können sich aber auch von denjenigen der Klebstoffschicht unterscheiden.

Als Lichtstabilisatoren für den hellfarbenen Polyolefinfilm sind beispielsweise Verbindungen vom Benzotriazoltyp,
25 aber auch andere für die Stabilisierung übliche Verbindungen geeignet.

Eine hellfarbige Deckschicht hat z.B. den Vorteil, einen guten Schutz der Rohre gegen zu starke Erwärmung bei
30 längerer Lagerung im Freien unter starker Wärmeeinwirkung, z.B. durch Sonneneinstrahlung oder durch Verlegung in stark erwärmten Bodenschichten zu bewirken. Wenn hellfarbiges Olefin-Polymermaterial eingesetzt wird, ist dieses vorzugsweise weiß. Jedoch kann auch eine andere
35 Farbe gewählt werden, z.B. die Warnfarbe Gelb, aber auch Hellorange, Hellblau, Hellgrün oder dergleichen. Gegebenenfalls können die hellfarbenen Bänder auch zur Kennzeichnung der Rohre dienen.

Die Beschichtung aus dem Extruder gestaltet sich ebenfalls sehr einfach und zeitsparend ohne zusätzlichen apparativen Aufwand. Das aus dem Extruder austretende Band hat vorteilhaft einen Schmelz-
5 index von mindestens 0,4 g/10 min.

Zweckmäßig hat das Olefin-Polymere bei der Pulverbeschichtung in zweiter Stufe eine Teilchengröße von 1 bis 600 µm, vorzugsweise 100 bis 400 µm. Ein Polyethylenfilm z.B.
10 bei der Rohrbeschichtung wird zweckmäßig in Form eines freitragenden Polyethylenbandes aufgebracht. Das Aufbringen kann auf ein rotierendes Rohr erfolgen. Das bringt den Vorteil mit sich, daß das Band automatisch gewickelt werden kann. Die Bandbreite kann beliebig variiert werden. Sie be-
15 trägt z.B. mindestens 20 mm. Im allgemeinen wird von einer Bandbreite bis etwa 1 m Gebrauch gemacht. Beim Auftragen ist darauf zu achten, daß sich die einzelnen Windungen überlappen bzw. daß eine gegenseitige Verschweißung der einzelnen Windungen erfolgt, um einen einwandfreien
20 Korrosionsschutz zu erzielen.

Die Komponenten der Pulvermischung werden unter den Bedingungen der ersten Verfahrensstufe infolge der unterschiedlichen elektrischen Aufladbarkeit der einzelnen Kom-
25 ponenten teilweise entmischt. Die Harze A) sind hohe Ladungsträger und bewegen sich mit entsprechender Beschleunigung, insbesondere bei der elektrostatischen Beschichtung, zur Metalloberfläche, wo sie infolge der hohen Vorwärmtemperatur sofort schmelzen und je nach Art und Härterzu-
30 satz sofort vernetzen. Aber auch beim Aufspritzen mit Druckluft geschieht eine Aufladung der Teilchen durch gegenseitige Reibung. Die Vorwärmtemperatur soll so hoch sein, daß sie über dem Schmelzpunkt des Harzes A) liegt und für die Vernetzung ausreicht. Die Copolymerisate
35 B) werden bei diesem Vorgang weitgehend von der Metalloberfläche abgehalten.

Gleiches gilt auch für gegebenenfalls enthaltenes Polyolefin C). Im allgemeinen aber bilden sich mindestens zwei Zonen, in denen die einzelnen Komponenten angereichert sind, wobei durch die Anwesenheit von Polyolefin C) die Verbindung
5 der Grundsicht zu dem in der zweiten Stufe aufgetragenen Olefin-Polymerisat noch weiter wegen einer Gleichheit der Materialien an der Grenzschicht verbessert wird. Dies gilt insbesondere bei einem Aufbringen von Polyolefin als
10 Flächengebilde. Es wird also eine Grundsicht erhalten, die einzelne Zonen mit überwiegendem Anteil der einzelnen Komponenten des Pulvergemisches aufweist. Die Aufbringung des Olefin-Polymeren, z.B. Polyethylen, erfolgt wie beschrieben auf die noch heiße, gehärtete bzw. sich im Härteprozeß befindliche geschmolzene Mischung, wobei das Substrat
15 beim Aufbringen eines Polyolefinbandes eine Temperatur von höchstens 260°C aufweisen soll, während beim Pulverauftrag die Temperatur bis 360, vorzugsweise bis 300°C betragen kann. Diese Aussage gilt auch für das Aufbringen der Pulvermischung A) bis C), wenn in ihr Polyethylen enthalten ist.
20 Nach erfolgtem Aufbringen der Polyolefinschicht wird das Substrat abgekühlt, z.B. an der Luft oder durch Wasserkühlung.

Falls das in der zweiten Verfahrensstufe aufgebrachte
25 Olefin -Polymere aus einem Ethylen-Vinylacetat-Acryl- bzw. Methacrylsäure-Copolymeren besteht, wird zweckmäßig ein solches Copolymeres verwendet, dessen Vinylacetat-Anteile 15 bis 50, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% und dessen Acryl- bzw. Methacrylsäure-Anteil 4 bis 15, vorzugsweise 6 bis
30 12 Gew.-% ausmacht.

Die Geschwindigkeit, mit der die Beschichtung vorgenommen wird, kann in weiten Grenzen variieren. Sie ist von der Schichtdicke und dem metallischen Substrat abhängig. So ist
35 beispielsweise bei einem Rohr mit einem äußeren Durchmesser von 50 bis 2000 mm eine Mindestschichtdicke zwischen 1,5 und 4 mm für einen ausreichenden Korrosionsschutz er-

forderlich. Für die Beschichtung eines solchen Rohres von normalerweise 12 m Länge mit einem Durchmesser von 1500 mm und einem Überzug von 3,5 mm Schichtdicke werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren z.B. etwa 15 bis 45, im allgemeinen um 30 Minuten benötigt. Für die Beschichtung eines Rohres von 400 mm Durchmesser mit einer Schichtdicke von 1,5 mm sind für eine 12 m lange Beschichtung im allgemeinen etwa 8 bis 20, z.B. 15 Minuten erforderlich.

- 10 Die Anforderungen bezüglich Mindestschichtdicke, Porenfreiheit, Schälfestigkeit, Schlagfestigkeit, Eindruckwiderstand, Reißdehnung, spezifischem Umhüllungswiderstand, Wärme- und Lichtalterung gemäß Vorschriften von DIN 30 670 und DIN 30 671 werden durch die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen voll erfüllt. Beispielsweise beträgt die
15 DIN 30 670 für das Abziehen der Umhüllung geforderte mittlere Kraft 35 N/cm Streifenbreite.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten
20 metallischen Substrate, die aus Nichteisenmetallen wie Aluminium, Kupfer, Messing, Bronze, Zink vor allem aber aus Eisen oder Stahl bestehen können, finden vielseitige Verwendung. Vorzugsweise sind es Rohre, die wegen ihres Oberflächenschutzes vor allem für Rohrleitungen, z.B. für die Förderung
25 von Erdöl, aber auch von anderen gasförmigen, flüssigen oder höherviskosen Stoffen, beispielsweise Erdgas, Wasser, Klärschlamm, Beton, Abwässern, Aufschlammungen oder dergleichen geeignet sind.

- 30 Ein besonderer Vorteil ist dadurch gegeben, daß die erfindungsgemäß beschichteten Rohre eine erhöhte Wärmebeständigkeit aufweisen, so daß Fördergut, das eine erhöhte Temperatur, z.B. bis etwa 160°C aufweist, z.B. erhitzte Flüssigkeiten, ohne Beeinträchtigung des Überzuges über
35 längere Zeiträume gefördert werden kann. Der Transport erhitzter Flüssigkeiten ist z.B. erforderlich, wenn die Rohre hinter Kompressor-Stationen angeordnet sind. In

diesen Stationen wird das zu fördernde Medium z.B. auf Temperaturen von etwa 150°C erwärmt. In dem nachfolgenden Rohrabschnitt ergibt sich somit eine Wärmebelastung, die zwischen der Umgebungstemperatur und 150°C liegt.

5

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung der erfindungsgemäß beschichteten Rohre zur Verlegung in warmen oder heißen Gebieten, z.B. auch in der Wüste.

- 10 Aber auch andere metallische Substrate als Rohre, bei denen es auf einen besonders widerstandsfähigen Oberflächenschutz ankommt, können gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtet werden. So können z.B. große metallische Formteile, Behälter, Bauelemente u.ä. beschichtet werden, wo-
- 15 bei die Aufzählung nicht vollständig ist und das Verfahren den Gegebenheiten, z.B. auch einer Innenbeschichtung angepaßt werden muß.

In nachstehenden Beispielen bedeuten T Gewichtsteile und

20 % Gewichtsprozent.

Beispiel

1. Ein Eisenrohr (Außendurchmesser 108 mm, Wanddicke 10 mm) wurde auf eine Temperatur von 300°C vorgewärmt. Darauf
- 25 wurde ein Pulvergemisch aus einem Epoxidharz auf Basis von Diphenylolpropan und Epichlorhydrin (Epoxidäquivalentgewicht 875 bis 1100), das 5 % Härter auf Basis cyclischer tertiärer Amine enthielt, und einem wärme-
- 30 stabilisierten Acrylsäure-Ethylen-Copolymerisat, das etwa 92 Gew.-% Ethylen enthielt (Schmelzindex 10 g/10 min) im Mischungsverhältnis 20:80 elektrostatisch mit einer Ladung von 60 KV in einer Schichtdicke von 200 µm aufgetragen. Auf diese Schicht wurde nach Abkühlung auf
- 35 250°C innerhalb 2 Minuten ein Polyethylenpulver mit einem Schmelzindex von weniger als 2 g/10 min aufgerieselt. Unter Ausnutzung der Wärme des erhitzten Rohres verschmolzen die Schichten zu einem homogenen Verbund von

insgesamt 2,2 mm Dicke. Das Rohr kühlte ohne zusätzliche Kühlung innerhalb von 15 Minuten auf 160°C innerhalb weiterer 45 Minuten auf 30°C ab oder wurde durch Wasser abgekühlt. Die Schälkraft nach DIN 30 670 betrug 100 N
5 pro cm, der Disbonding-Test nach British Gas Standard PS/CW 6, Juni 1977, Anhang A ergab einen Wert von 3 mm.

2. Ein Eisenrohr (Außendurchmesser 108 mm, Wanddicke 10 mm) wurde auf 260°C vorgewärmt. Ein Pulvergemisch aus dem
10 Epoxidharz wie in Beispiel 1 und einem Vinylacetat-Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisat (Gewichtsverhältnis 3:86:11, Schmelzindex 20 g/10 min), wurde im Mischungsverhältnis 30:70 im elektrostatischen Verfahren mit
15 einer Ladung von 60 KV mit 150 µm Schichtstärke aufgetragen. Auf diese Schicht wurde ein LLD-Polyethylenpulver mit einem Schmelzindex von 20 g/10 min aufgerieselt und bildete nach einer Rieselzeit von 2 Minuten eine Schicht von 2,5 mm Stärke. Nach 5 Minuten war die Schicht homogen und glatt verschmolzen, wobei die Temperatur auf
20 190°C abgesunken war. Durch Innenkühlung der Rohre mit Luft wurde das Rohr innerhalb 10 Minuten auf 50°C abgekühlt. Schälkraft 80 N/cm; Disbonding-Test 2 mm.

3. Ein Eisenrohr (Außendurchmesser 108 mm, Wanddicke 10 mm) wurde auf 250°C vorgewärmt. Ein Pulvergemisch aus dem
25 Epoxidharz wie in Beispiel 1, einem Acrylsäureester-Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisat (Gewichtsverhältnis 7:88:5, Schmelzindex 10 g/10 min) und einem Polyethylenpulver (Schmelzindex 20 g/10 min), wobei das letztere
30 einen Anteil von 5 % Polyvinylacetat, 3 % Ruß und 2400 ppm eines Wärmestabilisators enthielt, wurde im Mischungsverhältnis 20:70:10, jeweils in Gewichtsprozent elektrostatisch bei 80 KV in einer Schichtdicke von 160 µm aufgetragen und Polyethylen mit einem Schmelzindex von
35 0,3 g/10 min aus einem Extruder als Schlauch mit einer Schichtdicke von 3 mm aufgebracht. Die homogene Be-

schichtung wurde durch Aufrieseln von Wasser auf die Oberfläche abgekühlt. Schälkraft 60 N pro cm; Disbonding-Test 3,5 mm.

- 5 4. Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß als Copolymerisat ein Vinylacetat-Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerisat mit einem Schmelzindex von 65 g/10 min (Gewichtsverhältnis 2:81:17) eingesetzt wurde und das Pulvergemisch mit Druckluft aufgespritzt wurde. Schälkraft 50 N/cm; Disbonding-Test 6 mm.
- 10

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Beschichtung von metallischen Substraten in mehreren Stufen mit härtbaren Harzen, Acryl-Ethylen-Copolymerisaten und Polyolefinen, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe ein Pulvergemisch auf Basis von
 - A) 10 - 45, vorzugsweise 15 - 35 Gew.-% mindestens eines wärmehärtbaren Kunstharzes mit funktionellen Gruppen aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen Polyester, vernetzbaren Acrylatharzen oder Epoxidharze,
 - B) 55 - 90, vorzugsweise 65 - 85 Gew.-% mindestens eines wärmestabilisierten Ethylen-Copolymerisats auf Basis Ethylen und Vinylverbindungen und
 - C) 0 - 25, vorzugsweise 5 - 15 Gew.-% Polyolefin, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und B)auf ein metallisches Substrat bei einer Vorwärmtemperatur, die über dem Schmelzpunkt der Harze A) liegt und für ihre Vernetzung ausreicht, aufgetragen wird und auf das heiße, beschichtete Substrat in zweiter Stufe eine Schicht eines Olefin-Polymeren aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Harz A) ein Epoxidharz auf Basis Diphenylolpropan und/oder -methan und Epichlorhydrin mit einem Epoxid-äquivalentgewicht von 600 bis 2000, vorzugsweise 700 bis 1500, insbesondere 875 bis 1100 eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht in einer Stärke von 40 bis 450, vorzugsweise 100 bis 350, insbesondere 150 bis 250 µm aufgebracht wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht in Form von Polyethylen in einer Schicht von bis 6, vorzugsweise 1,5 bis 4 mm aufgebracht wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht elektrostatisch, durch Besprühen unter Druck, durch Schütt-sintern oder im Rieselfverfahren aufgebracht wird.
- 5
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorwärmtemperatur des metallischen Substrats zweckmäßig etwa 200 bis etwa 360, vorzugsweise 240 bis 310°C, beträgt.
- 10
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Harze eingesetzt werden, deren Teilchengröße bei der Komponente A) 0,2 bis 300, vorzugsweise 1 bis 100 µm bei Epoxidharzen und 0,5 bis 15 600, vorzugsweise 1 bis 300 µm bei Polyester- und Acrylharzen und bei der Komponenten B) 0,5 bis 600, vorzugsweise 1 bis 200 µm beträgt.
- 20
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in zweiter Stufe Polyethylen in Form eines Bandes oder als Pulver aufgebracht wird.
- 25
9. Metallische Substrate in Form von Rohren, großen Formteilen, Behältern und Bauelementen, beschichtet nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung der metallischen Substrate in Form von Rohren als Rohrleitungen für Erdöl und Erdgas.