

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039302**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|---|---|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.01.11</p> <p>(21) Номер заявки
201791678</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2016.02.17</p> | <p>(51) Int. Cl. <i>F16L 58/10</i> (2006.01)
<i>F16L 58/18</i> (2006.01)
<i>B32B 7/12</i> (2006.01)
<i>B32B 15/085</i> (2006.01)
<i>B32B 1/08</i> (2006.01)
<i>C09D 123/06</i> (2006.01)
<i>C09D 123/10</i> (2006.01)
<i>C09J 123/08</i> (2006.01)
<i>C09J 123/10</i> (2006.01)</p> |
|---|---|

(54) **МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ТРУБЫ СО СЛОЕМ АНТИКОРРОЗИОННОГО ПОЛИОЛЕФИНОВОГО ПОКРЫТИЯ**

- | | |
|--|--|
| <p>(31) 15155467.2</p> <p>(32) 2015.02.17</p> <p>(33) EP</p> <p>(43) 2018.01.31</p> <p>(86) PCT/EP2016/053356</p> <p>(87) WO 2016/131868 2016.08.25</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
Й ВАН БЁГЕН БЕХЕР Б.В. (NL);
БОРЕАЛИС АГ (AT)</p> <p>(72) Изобретатель:
Уэллс Эдвин (US), Ван Бёген Леонард (NL), Янсен Норберт (DE)</p> <p>(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)</p> | <p>(56) EP-A1-2204427
CN-A-103602273</p> |
|--|--|

(57) Настоящее изобретение относится к металлической трубе, по меньшей мере на один участок которой нанесена система полиолефинового покрытия, состоящей из следующих слоев: (a) необязательно, противокоррозионного защитного слоя хромата, фосфата или другой соли; (b) адгезива на основе полиолефина, предпочтительно толщиной от 0,3 до 5 мм; (c) слоя PE или PP покрытия, предпочтительно толщиной от 1 до 10 мм; (d) необязательно, слоя для усиления адгезии, расположенного между адгезивом на основе полиолефина и PE или PP слоем; при этом адгезив на основе полиолефина содержит органическую фазу, состоящую из по существу насыщенных углеводородов, причем указанный адгезив содержит аморфный полипропилен, сополимеры этилена и пропилена или (со)полимеры поли(изо)бутилена, при этом указанный адгезив является текучим при приложении давления 10 кгс/см², при этом PE или PP покрытие представляет собой сплошной слой, расположенный поверх участка с покрытием, причем указанный адгезив на основе полиолефина приклеивается как к металлической трубе, так и к указанному PE или PP покрытию.

B1

039302

039302

B1

Настоящее изобретение относится к металлическим трубам со слоем антикоррозионного полиолефинового покрытия, расположенным вокруг указанной металлической трубы, и способу получения таких труб.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к металлической трубе с системой полиолефинового покрытия и способу обеспечения металлической трубы с системой полиолефинового покрытия для защиты указанной металлической трубы от коррозии и других вредных и разрушающих воздействий и сил, вызванных окружающей средой и влияющих на срок службы и работу трубы.

Кроме того, настоящее изобретение относится к применению указанной системы полиолефинового покрытия для нанесения покрытия на участки труб, такие как монтажные соединения.

Уровень техники

Металлические трубы, такие как стальная труба, покрытая надлежащим образом одним или более слоями термопластичного или термоотверждающегося материала, проявляют высокую устойчивость к коррозии, возникающей в условиях коррозионного окружения. По этой причине такую металлическую трубу с покрытием используют в самых разных областях техники, например, в трубопроводах для подачи сырой нефти или природного газа, распределительных трубах газопровода и водопроводных трубах. В частности, в трубопроводах для подачи сырой нефти или природного газа обычно используют стальные трубы с покрытием, поскольку такие трубопроводы, как правило, установлены в суровых окружающих условиях.

В известном уровне техники описаны многочисленные системы противокоррозионных защитных покрытий. Обычные противокоррозионные защитные системы включают системы покрытий, содержащие различные слои материалов, термоусадочные муфты и ленты, необязательно, обеспеченные адгезивными слоями, и комбинации таких систем.

В данной области техники различают покрытия, которые наносят на заводе (обычно покрывающие большую часть трубы), и покрытия, наносимые на месте эксплуатации на небольшие участки, которые не имеют покрытия вследствие необходимости соединять трубы сваркой. Трубы с заводскими покрытиями также называют трубами "с предварительно нанесенным покрытием", трубами "с нанесенным на заводе покрытием" и т.п.

В целом, к промышленным способам получения стальных труб с предварительно нанесенным покрытием относятся следующие способы.

Поверхность стальных труб очищают с помощью пескоструйной обработки. Затем стальную трубу нагревают посредством индукционного нагрева для нанесения необязательно применяемого противокоррозионного защитного слоя, например, для нанесения хроматов, фосфатов и т.п. Обязательным слоем на нагретой трубе является грунтовочный слой, обычно эпоксидное покрытие. Эпоксидное покрытие отверждается за счет тепла металлической трубы, и его часто называют "наплавленным эпоксидным покрытием". Нанесение эпоксидных покрытий представляет собой процесс, требующий жесткого технологического контроля. Эпоксидное покрытие наносят в виде порошка, который является взрывоопасным. Кроме того, качество эпоксидного покрытия очень зависит от качества очистки (пескоструйной очистки и удаления любой пыли) и, например, содержания влаги в воздухе при нанесении покрытия. Тем не менее, эпоксидные покрытия промышленно выпускаются в течение многих лет.

Для улучшения защиты можно применять дополнительные слои, например, полиолефиновые покрытия из полиэтилена или полипропилена толщиной несколько миллиметров. При нанесении такого полиолефинового слоя обычно необходимо использовать дополнительные адгезивные слои между эпоксидным покрытием и полиолефиновым слоем.

В US 2004/0191515 описано покрытие труб, применяемое, в частности, для подводных трубопроводов, предназначенных для транспортировки сырой нефти. Обычно такие покрытия состоят из защитного покрытия на основе эпоксиды, которое наносят на стальную трубу, которую затем покрывают слоем гидротехнического бетона для морских сооружений. Такое покрытие содержит слой сополимера полипропилена или полиэтилена, смешанного с полипропиленовым или полиэтиленовым спеченным материалом, который наносят между защитным покрытием на основе эпоксиды и слоем гидротехнического бетона для морских сооружений с целью усиления сопротивления сдвигу предложенной системы покрытий.

В US 5817413 и US 6033776 описана лента для трубопровода с большим сопротивлением на сдвиг, содержащая подкладку, на одной из поверхностей которой содержится адгезивный слой на основе каучука, применяемый на стальной трубе с эпоксидным покрытием.

В US 6589346 обсуждается техническая проблема, встречающаяся при защите от коррозии стальных труб и трубопроводов, предназначенных для подземной установки.

Обычный способ включает пескоструйную обработку поверхности стальной трубы, нанесение на указанную поверхность эпоксидного слоя и покрытие его полиолефиновым обшивочным материалом, таким как HDPE или PP лента. При применении ленты в качестве обшивочного материала, при котором указанную ленту спирально наматывают вокруг труб, могут возникать слабые соединения в зоне нахлеста и может иметь место плохое покрытие радиальных или продольных сварных соединений. Кроме того, считается, что спирально свернутый обшивочный материал приводит к плохому прилипанию эпоксидного покрытия к трубе при низкой температуре.

Существует ряд других систем, таких как полиуретановое покрытие, нанесенное на наплавленное эпоксидное покрытие, или некоторые типы лент.

В условиях эксплуатации, помимо перечисленных труб с промышленными покрытиями (труб с нанесенными на заводе покрытиями или труб с заводскими покрытиями), необходимо использовать муфты, состоящие из покрытий, на том месте, где примыкающие трубы приваривают друг к другу (на монтажных соединениях или кольцевых сварных швах). Для такого применения предлагается использовать многие системы.

В WO 00/52381 предложена термоусадочная муфта для герметизации сварного соединения металлических труб с покрытием, при этом между концевыми частями муфты и краями покрытия наносят герметик или адгезив. Адгезив может представлять собой термопластичный адгезивный состав на основе полиамида. Герметик предпочтительно представляет собой смесь атактического полипропилена и полиизобутена, необязательно вместе с веществом для повышения клейкости.

В СА 2308802 описана полиолефиновая термоусадочная муфта с усадкой при нагреве, которую можно разместить на голые сварные соединения трубопроводов с полипропиленовым покрытием. Полипропиленовые покрытия, которые обычно состоят из комбинации эпоксиды/адгезива/полипропилена, применяют для высокотемпературных трубопроводов. Для размещения такой полиолефиновой термоусадочной муфты с усадкой при нагреве на сварные соединения труб с полипропиленовым покрытием необходимо, чтобы адгезив склеивал концевые края термоусадочной муфты с концевыми краями пропиленовых покрытий с обеспечением надлежащего уплотнения.

В US 6355318 также описана система на основе термоусадочной муфты для защиты сварных соединений предварительно изолированных труб. На месте эксплуатации предварительно изолированные трубы соединяют путем приваривания подводящей трубы, которая продолжается за пределами изоляционного материала, после чего сварное соединение изолируют путем размещения термоусадочной муфты. Важное требование в отношении такой термоусадочной муфты, как уже объяснялось выше, состоит в том, что она обеспечивает водонепроницаемое соединение и механическую защиту изоляционному материалу и поэтому должна очень хорошо прилипнуть к изоляционному материалу, а также к трубе. С этой целью адгезивную композицию наносят между краями изоляционного материала и термоусадочной муфты.

В US 6465547, US 6569915 и US 6794453 описано покрытие или изоляционные составы на основе поперечно-сшитого полипропилена.

Еще одна система термоусадочных муфт описана в US 2004/0028862. В частности, эта заявка на патент относится к соединению и уплотнению перекрывающихся краев термоусадочных наматываемых полимерных муфт. Такие муфты содержат наружный слой термоусадочного полиолефинового материала и внутренний слой адгезива, который приклеивает муфту к подложке. Указанную муфту наматывают на сварное соединение трубопровода, затем нагревают, чтобы вызвать усадку муфты. Перед стадией термоусадки перекрывающиеся края муфты покрывают заплаткой для предотвращения проскальзывания перекрывающихся концов при термоусадке и последующего сползания нахлесточного соединения.

Полиолефиновый адгезив описан в EP 2081761. Такой адгезив можно нанести на голые трубы или на трубы, покрытие эпоксидом или полиолефинами. Кроме того, адгезив можно покрыть смесями изобутилен/наполнитель, которые наносят в виде ленты, при этом смесь полиизобутилен/наполнитель размещается на полиэтиленовой или полипропиленовой ленте. Дополнительные предлагаемые возможности включают нанесение адгезива на монтажные соединения и дополнительное применение термоусадочных муфт.

Заводская система покрытий, поставляемая под торговым названием Stopaq® (Стопак) FAST, содержит первичное покрытие, состоящее из нанесенного холодным способом обернутого покрытия заводского изготовления на основе несшитого, некристаллического, монолитного вязкого полимера, и наружный слой, расположенный на ленте, содержащей наружный слой толстостенного, радиационно-сшитого полиэтилена высокой плотности на адгезиве для обеспечения механической защиты.

Существует дополнительная заводская система покрытий, поставляемая под торговым названием Pritec® (Притек) компанией Bredero Shaw, содержащая внутренний слой бутилкаучукового адгезива и полиэтиленовое экструдированное верхнее покрытие.

Задача настоящего изобретения состоит в обеспечении системы покрытий, которая легко поддается нанесению и обеспечивает систему покрытий с очень хорошими свойствами.

Кроме того, было бы предпочтительно, чтобы такая система обеспечивала эффективное применение системы покрытий в монтажных соединениях, т.е. обеспечивала покрытие участков голых металлических труб на месте эксплуатации с одновременным обеспечением очень хороших свойств.

Краткое описание изобретения

В настоящем изобретении описана металлическая труба, по меньшей мере на один участок которой нанесена система полиолефинового покрытия, состоящая из следующих слоев:

а) необязательно, противокоррозионного защитного слоя хромата, фосфата или другой соли, расположенного на металлической трубе;

- b) адгезива на основе полиолефина, предпочтительно толщиной от 0,3 до 5 мм;
- c) слоя PE или PP покрытия, предпочтительно толщиной от 1 до 10 мм;
- d) необязательно, слоя для усиления адгезии, расположенного между адгезивом на основе полиолефина и PE или PP слоем;

e) необязательно, дополнительных слоев с наружной стороны PE или PP слоя;

при этом адгезив на основе полиолефина содержит органическую фазу, состоящую из по существу насыщенных углеводородов, причем указанный адгезив содержит аморфный полипропилен, сополимеры этилена и пропилена или (со)полимеры поли(изо)бутилена, при этом указанный адгезив является текучим при приложении давления 10 кгс/см², при этом PE или PP покрытие представляет собой сплошной слой, расположенный на покрытой части, причем указанный адгезив на основе полиолефина приклеивается как к металлической трубе, так и к указанному PE или PP покрытию.

Кроме того, настоящее изобретение обеспечивает металлическую трубу, по меньшей мере на один участок которой нанесен слой антикоррозионного полиолефинового покрытия, расположенный вокруг указанной металлической трубы, при этом металлическая труба не содержит эпоксидного покрытия на участке, на котором имеется антикоррозионное полиолефиновое покрытие, при этом указанная металлическая труба содержит

- a) обязательно, противокоррозионный защитный слой хромата, фосфата или другой соли;
- b) адгезив на основе полиолефина, находящийся в прямом контакте с металлическим и/или противокоррозионным защитным слоем, предпочтительно толщиной от 0,3 до 5 мм;
- c) слой PE или PP покрытия, предпочтительно толщиной от 1 до 10 мм;
- d) необязательно, слой для усиления адгезии, расположенный между адгезивом на основе полиолефина и PE или PP слоем;

при этом адгезив на основе полиолефина содержит органическую фазу, состоящую из по существу насыщенных углеводородов, причем указанный адгезив содержит аморфный полипропилен, сополимеры этилена и пропилена или (со)полимеры поли(изо)бутилена, при этом указанный адгезив является текучим при приложении давления 10 кгс/см², при этом PE или PP покрытие представляет собой сплошной слой, расположенный поверх участка с покрытием, причем указанный адгезив на основе полиолефина приклеивается как к металлической трубе, так и к указанному PE или PP покрытию.

Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации адгезив на основе полиолефина преимущественно состоит из органической фазы и неорганической фазы, при этом органическая фаза содержит аморфный полиолефин с температурой размягчения по кольцу и шару от 75 до 180°C и второй алифатический материал с температурой стеклования (T_g) примерно -5°C или ниже и кинематической вязкостью 4500 мм²/с при 100°C или менее, при этом указанные органические компоненты присутствуют в массовых отношениях от 95/5 до 10/90 (указанный полимер относительно указанного второго материала); неорганическая фаза содержит наполнитель, при этом указанный наполнитель присутствует в общем составе в количестве по меньшей мере примерно 15 мас.%. Такой адгезив на основе полиолефина является вязкоэластичным под давлением, но не течет при воздействии только светового давления. Поэтому указанный адгезивный слой не проявляет склонности к провисанию или смещению.

Подробное описание изобретения

В настоящем изобретении предложена металлическая труба, по меньшей мере частично покрытая системой полиолефинового покрытия.

Согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения система покрытий состоит из следующих слоев:

- a) обязательно, противокоррозионного защитного слоя хромата, фосфата или другой соли, расположенного на металлической трубе;
- b) адгезива на основе полиолефина, предпочтительно толщиной от 0,3 до 5 мм;
- c) слоя PE или PP покрытия, предпочтительно толщиной от 1 до 10 мм;
- d) необязательно, слоя для усиления адгезии, расположенного между адгезивом на основе полиолефина и PE или PP слоем;

e) необязательно, дополнительных слоев с наружной стороны PE или PP слоя.

Согласно другому варианту реализации металлическая труба имеет по меньшей мере частичное покрытие, нанесенное на один из ее участков в виде слоя антикоррозионного полиолефинового покрытия, расположенного вокруг указанной металлической трубы, при этом металлическая труба не содержит эпоксидного покрытия на участке, на котором имеется антикоррозионное полиолефиновое покрытие, при этом указанная металлическая труба содержит

- a) обязательно, противокоррозионный защитный слой хромата, фосфата или другой соли;
- b) адгезив на основе полиолефина, находящийся в прямом контакте с металлическим и/или противокоррозионным защитным слоем, предпочтительно толщиной от 0,3 до 5 мм;
- c) слой PE или PP покрытия, предпочтительно толщиной от 1 до 10 мм;
- d) необязательно, слой для усиления адгезии, расположенный между адгезивом на основе полиолефина и PE или PP слоем.

Согласно обоим вариантам реализации адгезив на основе полиолефина содержит органическую фа-

зу, состоящую из по существу насыщенных углеводородов, причем указанный адгезив содержит аморфный полипропилен, сополимеры этилена и пропилена или (со)полимеры поли(изо)бутилена, является текучим при приложении давления 10 кгс/мм^2 , слой PE или PP покрытия представляет собой сплошной слой и полиолефиновый адгезив приклеивается как к металлической трубе, так и к указанному PE или PP покрытию.

Согласно всем вариантам реализации адгезив на основе полиолефина является неотверждаемым, т.е. он по существу сохраняет одинаковые физические свойства на протяжении своего срока службы в течение многих лет. Следовательно, во время срока службы адгезива он обладает текучестью. Для обеспечения такой продолжительной текучести адгезив на основе полиолефина не должен быть ни поперечно сшитым, ни способным к сшиванию (при естественных условиях). Следовательно, адгезивы на основе бутилкаучука (98% бутена, 2% изопрена) содержат значительное количество полимера с ненасыщенностью примерно 2 мол.%, если указанный полимер является несшитым. Если полимер является несшитым, каучук будет текучим, но нестабильным с годами. В случае если бутилкаучук является поперечно сшитым, каким он обычно бывает, то адгезив не будет текучим.

В контексте настоящего изобретения выражение "состоящий из по существу насыщенных углеводородов" означает, что средняя ненасыщенность органической фазы должна составлять примерно 1 мол.% или менее, предпочтительно примерно 0,5 мол. % или менее, и/или, относительно органической фазы адгезива, должна составлять примерно 1 эквивалент этиленовой ненасыщенности или менее на молекулярную массу 5000, предпочтительно, примерно 1 эквивалент этиленовой ненасыщенности или менее на молекулярную массу 10000 (0,01 мг-экв./г), и даже более предпочтительно примерно 1 эквивалент этиленовой ненасыщенности или менее на молекулярную массу 20000, и даже более предпочтительно примерно 1 эквивалент этиленовой ненасыщенности или менее на молекулярную массу 50000 (0,002 мг-экв./г).

Под давлением адгезив на основе полиолефина является липким, при 23°C адгезив на основе полиолефина предпочтительно является липким в отношении подложки, по меньшей мере когда указанный состав прижимают к подложке. Такому составу можно придать адгезию, достаточную для приклеивания материала к поверхности и при приклеивании указанный состав проявляет когезионное разрушение.

Подходящее испытание для определения липкости - по аналогии с EN 12068 - проводят следующим образом: полоску материала длиной 25 см и шириной 5 см (толщиной от 1,4 до 2 мм) прижимают в течение 10 с к чистой стальной пластине под действием 10 кг-силы на 1 см^2 таким образом, чтобы воздух не попадал под полоску адгезива. После этого образец хранят в течение 24 ч при 23°C и исследуют состав в испытании на отслаивание под углом в 90° , например, с помощью разрывной испытательной машины. Адгезив на основе полиолефина согласно настоящему изобретению проявляет когезионное разрушение, при этом часть материала остается приклеенной к поверхности металла. Адгезив на основе полиолефина предпочтительно является липким под действием примерно 5 кг-силы на см^2 и даже более предпочтительно 2 кг-силы на см^2 .

Согласно обоим вариантам реализации адгезив на основе полиолефина предпочтительно состоит преимущественно из органической фазы и неорганической фазы, при этом органическая фаза содержит аморфный полиолефин с температурой размягчения по кольцу и шару от 75 до 180°C и второй алифатический материал с T_g примерно -5°C или ниже и кинематической вязкостью $4500 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 100°C или менее, при этом указанные органические компоненты присутствуют в массовых отношениях от 95/5 до 10/90 (указанный полимер относительно указанного второго материала); неорганическая фаза содержит наполнитель, при этом в общем составе указанный наполнитель присутствует в количестве по меньшей мере примерно 15 мас.%.

PE или PP покрытие представляет собой сплошной слой, что означает, что - на участке, на который нанесено указанное покрытие - PE или PP покрытие сцепляется само с собой путем термического сплавления (с помощью сварки). Такое полиолефиновое покрытие придает механическую прочность системе покрытий, и, соответственно, преимущество настоящего изобретения состоит в том, что благодаря термосплавленному полиолефиновому слою механические свойства являются оптимальными.

Для обеспечения сплошного слоя PE или PP покрытие предпочтительно экструдировать поверх участка трубы, на который наносят систему покрытий согласно настоящему изобретению. Однако также можно применять нагретые ленты, которые наматывают на трубу согласно ISO NORM 21809-3, часть 5B и 5E. В указанной системе PE или PP ленты нагревают до такой температуры, что перекрывающиеся части лент сплавляются друг с другом. Напротив, применяемые в холодном состоянии ленты с PP или PE пленкой и адгезивом, нанесенные при температурах ниже, например, 50°C , не являются сплошными в смысле настоящего изобретения, поскольку соединение PE или PP слоев происходит через адгезив.

Система покрытий согласно настоящему изобретению позволяет наносить адгезив и покрытие в виде заводского покрытия при гораздо более низкой температуре, чем обычно возможно при применении эпоксидных покрытий. Можно предотвратить связанные с нагреванием аварии металлических труб при 200°C или угрозы взрыва вследствие применения порошкообразного эпоксиды, при этом система покрытий согласно настоящему изобретению гораздо менее чувствительна к условиям нанесения, чем обычно используемые напыленные эпоксидные системы. Кроме того, при применении предложенная система покрытий имеет свойства самовосстановления. Дополнительным преимуществом, в частности, для труб

с РЕ покрытием, является то, что указанное покрытие более устойчиво к ультрафиолетовому излучению и, следовательно, трубы с таким покрытием проявляют по существу лучшую устойчивость при хранении под открытым небом, чем трубы с эпоксидным покрытием.

Система покрытий согласно настоящему изобретению позволяет наносить адгезив и покрытие в виде покрытия монтажного соединения. При применении на месте эксплуатации - которое может находиться на берегу или в открытом море - при нанесении покрытия на монтажные соединения предложенная система обеспечивает высокоавтоматизированную систему с покрытием очень высокого качества, в которой используют меньше компонентов и/или которая является менее опасной, чем системы покрытий монтажных соединений, применяемые на известном уровне. Например, термоусадочные муфты обычно нагревают с помощью нагревателей с открытым пламенем. Система покрытий согласно настоящему изобретению устраняет необходимость применения такого открытого пламени.

Толщина адгезива на основе полиолефина, нанесенного на металлическую трубу, обычно составляет от примерно 0,2 мм или более до примерно 7 мм или менее, предпочтительно от примерно 0,3 мм или более до примерно 5 мм или менее, предпочтительно от 0,8 мм до 3 мм и даже более предпочтительно примерно 2,5 мм или менее.

Толщина слоя РЕ или РР покрытия предпочтительно составляет от примерно 1 до примерно 10 мм, предпочтительно от примерно 2 до примерно 5 мм. Меньшая толщина вплоть до 0,5 мм и большая толщина до 100 мм являются в равной степени возможными, но малораспространенными.

Предпочтительные величины толщины адгезивного слоя предпочтительно комбинируют с предпочтительными диапазонами РЕ или РР покрытия.

Описание фигур

Для испытания на свойства самовосстановления с помощью сверла было сделано отверстие диаметром 6 мм через РЕ и адгезивный слой, который был нанесен на металлическую трубу посредством экструзии. Сначала металлическая труба была видна. Через примерно 20 ч отверстие было закрыто адгезивом, и труба была защищена от коррозии. Фотографии поврежденного покрытия и самовосстановленного покрытия показаны на фиг. 1А и 1В.

Металлическая труба

Металлические или стальные трубы обычно применяют в нефтегазовой промышленности или для транспортировки воды. Как правило, такие трубы имеют наружный диаметр от примерно 33,7 мм (внутренний диаметр 25 мм (1 дюйм)) до примерно 2540 мм (100 дюймов). Предпочтительными являются диаметры стальных труб в диапазоне от примерно 60,3 мм (2 дюймов) до примерно 1625 мм (60 дюймов).

Трубы могут иметь покрытие с внутренней стороны, причем такое покрытие наносят предпочтительно перед нанесением покрытия на наружную сторону трубы. Однако нанесение покрытия внутри также можно выполнить после нанесения покрытия с внешней стороны.

Перед нанесением покрытия металлическую трубу обычно подвергают пескоструйной обработке для увеличения адгезии нанесенного слоя и обеспечения чистоты согласно ISO 8501. Одно из преимуществ настоящего изобретения состоит в том, что пескоструйная обработка в целом является полезной, но некоторое количество оставшегося оксида железа (ржавчины) или присутствие некоторого количества пыли или частиц соли не причиняет вред с точки зрения коррозионной стойкости или рабочих характеристик покрытия на металлической трубе. Поэтому пескоструйная обработка может не быть необходимой, что представляет собой особое преимущество в случае применения систем полиолефинового покрытия на монтажных соединениях.

Как дополнительно описано ниже, после пескоструйной обработки можно нанести антикоррозионный слой соли металла, хотя, это не требуется.

При наличии антикоррозионного слоя толщина указанного слоя обычно составляет от примерно 1 до 1000 нм, предпочтительно примерно от 2 до 200 нм.

Антикоррозионное средство, которое можно использовать для получения антикоррозионного слоя, можно выбрать из известных антикоррозионных средств для предотвращения коррозии металлов, таких как железо или стальной материал. Антикоррозионное средство предпочтительно представляет собой соль металла. Примеры антикоррозионного средства включают соли металлов хромовой кислоты (хроматы), такие как хромат натрия, хромат калия, хромат цинка, хромат магния и хромат хрома; соли металлов фосфорной кислоты (фосфаты), такие как дигидрофосфат натрия, дигидрофосфат калия, тринатрий фосфат, трикалий фосфат, гидрофосфат магния и фосфат цинка; бораты, такие как борат натрия и борат калия; нитриты, такие как нитрит натрия и нитрит калия; и молибдаты, такие как молибдат натрия.

Антикоррозионный слой можно нанести на металлическую трубу путем нанесения раствора в воде, спирте или т.п. и сушке покрытия. При необходимости можно применять нагрев.

Металлическую трубу можно нагревать путем индукционного нагрева для высушивания металлической трубы и/или поддержания металлической трубы при температуре выше точки росы влаги в воздухе. Как правило, достаточным является нагревание до примерно 50°C или менее, предпочтительно примерно 40°C или менее.

Как ясно из изложенного выше, металлическая труба не имеет эпоксидного покрытия на наружной стороне трубы на участке, на котором имеется система полиолефинового покрытия согласно настоящему

изобретению.

В случае применения системы полиолефинового покрытия в виде заводской системы покрытий, эпоксидное покрытие на наружной стороне металлической трубы отсутствует. Такая труба с покрытием будет иметь наружные концы, которые не имеют покрытия или на которых покрытие удалено перед сваркой. Монтажные соединения могут представлять собой любую доступную систему.

Как правило, на заводе трубы покрывают по всей длине и после этого покрытие удаляют с концевых участков трубы (обычно 10-30 см), что позволяет получить голый металлический участок и гарантировать, что сварка не повредит покрытия. Простым способом удаления покрытия на конце труб является применение тефлоновой пленки (после пескоструйной очистки, но перед нанесением покрытия), которую обматывают вокруг конца трубы. Систему покрытий можно легко удалить с трубы на участке, на который нанесена такая тефлоновая лента.

Преимущество системы покрытий согласно настоящему изобретению с учетом ее самовосстановления и текучих свойств состоит в том, что на участке разреза системы покрытий адгезив немного выдавливается из-под PE или PP покрытия на открытое место. Тем самым предотвращается любое попадание влаги (которое спустя много лет в условиях эксплуатации может привести к отслаиванию покрытия и коррозии).

Низкая температура, при которой систему полиолефинового покрытия согласно настоящему изобретению можно нанести на заводе, представляет собой преимущество, поскольку можно сначала покрыть внутреннюю сторону трубы теплоустойчивым покрытием и после этого нанести наружное покрытие, так как нагревание металлической трубы до температуры более 60°C не требуется.

В случае если систему полиолефинового покрытия согласно настоящему изобретению наносят как монтажное соединение, металлическая труба может содержать любое доступное заводское покрытие, в том числе эпоксидное покрытие.

Адгезив на основе полиолефина

Адгезив на основе полиолефина наносят непосредственно на металлическую трубу.

Особое преимущество настоящего изобретения заключается в том, что металлическую трубу не нужно нагревать до высоких температур, например, температур выше 60°C. Это контрастирует с нанесением на металлические трубы эпоксидных покрытий, которые обычно требуют температуры выше 150°C и более конкретно более 180°C. Можно использовать температуры вплоть до 240°C, хотя, как правило, при нанесении эпоксидного покрытия температура составляет примерно 200°C. Применение эпоксидных покрытий имеет и другие недостатки, такие как использование порошка, который может быть взрывоопасным (в частности, при применении вместе с горячими трубами). Кроме того, нанесение эпоксидного порошка необходимо осуществлять в тщательно контролируемых условиях, включающих низкую влажность.

Адгезив на основе полиолефина обеспечивает очень хорошую адгезию, длительную стабильность, характеристики самовосстановления, химическую стойкость и высокий импеданс. Поэтому такой состав очень подходит для применения в качестве адгезива. Адгезив на основе полиолефина имеет очень низкую проницаемость для влаги или газа. Соответственно, такой адгезив предотвращает образование водой капелек на металлической поверхности, а также препятствует росту анаэробных бактерий. Поэтому предложенный состав очень подходит для применения в борьбе против коррозии в нефтегазовой трубопроводной промышленности.

Адгезив на основе полиолефина содержит аморфные полипропиленовые или (изо)бутиленовые полимеры, которые включают сополимеры, при этом указанный адгезив является текучим при приложении давления 10 кгс/см². Адгезив является неотверждаемым, т.е. он сохраняет свои текучие свойства на протяжении своего срока службы. Текучесть можно обеспечить путем подходящего выбора органических материалов. Органическая фаза будет в основном состоять из углеводородных материалов, таких как аморфные полимеры, которые являются мягкими или текучими при комнатной температуре. Могут присутствовать вещества для повышения клейкости и/или более низкомолекулярные соединения. Органические соединения обычно имеют низкую остаточную этиленовую ненасыщенность, что препятствует сшиванию и/или разрушению. Подходящие адгезивы на основе полиолефина описаны, например, в WO 2010/ 072802, EP 2081761 и EP 0751198.

Согласно одному из вариантов реализации адгезивная композиция содержит полиизобутен или смесь разных полиизобутиенов.

Температура стеклования или температуры стеклования полиизобутиенов предпочтительно ниже -50°C и более предпочтительно ниже -60°C. Температуру стеклования или температуры стеклования можно определить с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), хорошо известной в данной области техники.

Среднечисленная молекулярная масса M_n предпочтительно составляет от 5000 до 1000000, более предпочтительно от 10000 до 1000000 и в частности от 10000 до 900000. Молекулярно-массовое распределение M_w/M_n полиизобутиенов предпочтительно составляет от 1 до 10, более предпочтительно от 1 до 5, даже более предпочтительно от 1 до 4 и наиболее предпочтительно от 1,5 до 3,5.

Для относительно низких молекулярных масс, например, до примерно 100000, среднечисленную молекулярную массу M_n полиизобутиенов определяют с помощью гель-проникающей хроматографии

(GPC). В случае более высоких среднечисленных молекулярных масс их определяют путем измерений вязкости (индекса вязкости Штаудингера J_0 , ранее известного как истинная вязкость), при этом индекс вязкости Штаудингера рассчитывают из времени истечения при 20°C через капилляр 1 вискозиметра Уббелодде. Полиизобутены, которые можно использовать в адгезивной композиции согласно настоящему изобретению, предпочтительно имеют индекс вязкости Штаудингера J_0 от 10 до 1500 $\text{см}^3/\text{г}$, предпочтительно от 20 до 1000 $\text{см}^3/\text{г}$, как определено при 20°C.

Полиизобутены дополнительно имеют поверхностное натяжение предпочтительно менее 40 мН/м при 20°C. Плотность полиизобутиенов предпочтительно составляет от 0,90 до 0,95 $\text{г}/\text{см}^3$.

Предпочтительные полиизобутены получают из серии Orpanol, в частности из Orpanol B типа.

Олефиновый полимер можно дополнительно выбрать из сополимеров разветвленных олефинов, таких как полимер, содержащий более 40 мас.% полимеризованного бутена или изобутена и один или более линейный или разветвленный $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ алкен, отличный от (изо)бутана; полимер, содержащий более 40 мас.% пропена и один или более линейных или разветвленных $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ алкенов, отличных от пропана, в расчете на общую массу полимера; или полимер, содержащий от 5 до 90 мас.% 2-метил-1-пентена и дополнительный линейный или разветвленный $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ алкен, отличный от указанного 2-метил-1-пентена, и их смеси.

Олефиновый полимер предпочтительно является несшитым.

Примеры олефиновых полимеров включают полибутены, полученные из бутенового сырья (такое сырье содержит 1-бутен и изобутен или 1-бутен и небольшие количества этена, пропена или других $\text{C}_4\text{-C}_6$ α -олефинов), атактические полипропены, сополимеры этена/пропена, в частности, сополимеры с высоким содержанием пропена, и сополимер поли(2-метил-1-пентена).

Наиболее предпочтительно, если олефиновый полимер выбирают из группы, состоящей из полибутена, атактического полипропилена, поли(2-метил-1-пентена) и их смесей.

Полибутен предпочтительно имеет индекс расплава от 0,2 до 300 $\text{г}/\text{мин}$ (ISO 1133; 190°C, 2,16 кг), плотность от 0,90 до 0,95 $\text{г}/\text{см}^3$ (ISO 1183) и температуру плавления от 80° до 135°C согласно DSC.

Поли(2-метил-1-пентен) предпочтительно имеет индекс расплава от 1 до 250 $\text{г}/\text{мин}$ (ASTM D 1236, 260°C, 5 кг), температуру размягчения от 160° до 200°C (Vicat, ASTM D 1525) и плотность от 0,82 до 0,85 $\text{г}/\text{см}^3$ при 25°C.

Атактический полипропилен предпочтительно имеет среднечисленную молекулярную массу от 1000 до 3000 и средневесовую молекулярную массу от 100000 до 200000. В атактическом полипропилене количество $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ α -олефина может составлять до примерно 20 мас.% и предпочтительно составляет от примерно 2 до примерно 10 мас.%.

Согласно настоящему изобретению предпочтительно, чтобы температура стеклования олефинового полимера составляла менее -20°C, более предпочтительно менее -30°. Некоторые полимеры могут иметь температуру стеклования менее -40°C или менее -60°C, но это не требуется для обеспечения подходящих систем покрытий. Кроме того, предпочтительно, чтобы поверхностное натяжение олефинового полимера составляло менее 40 мН/м при 20°C.

Полимеры, описанные выше, можно смешивать с веществами для повышения клейкости или полимерами с низкой вязкостью, которые описаны ниже.

Кроме того, перечисленные полимеры можно использовать в смеси с наполнителями, как описано ниже.

Кроме того, перечисленные полимеры можно использовать в смеси с другими добавками, как обсуждается ниже.

Адгезивная композиция согласно настоящему изобретению, содержит:

(a) полиизобутен с температурой стеклования менее -20°C и поверхностным натяжением менее 40 мН/м при температуре выше температуры стеклования указанного полиизобутена,

(b) материал-наполнитель,

(c) необязательно, антиоксидант, выбранный из группы, состоящей из первичного и вторичного антиоксиданта.

Согласно другому варианту реализации настоящего изобретения адгезив на основе полиолефина предпочтительно состоит преимущественно из органической фазы и неорганической фазы, органическая фаза содержит аморфный полиолефин с температурой размягчения по кольцу и шару от 75 до 180°C и второй алифатический материал с T_g примерно -5°C или менее и кинематической вязкостью 4500 $\text{мм}^2/\text{с}$ при 100°C или менее, при этом указанные органические компоненты присутствуют в массовых отношениях от 95/5 до 10/90 (полимер ко второму материалу); неорганическая фаза содержит наполнитель, количество которого в общем составе составляет по меньшей мере примерно 15 мас.%.

Считается, что из-за нетекучего характера полимера, содержащегося в композиции согласно такому предпочтительному варианту реализации, температурные характеристики в отношении сопротивления протеканию при примерно 80°C по существу улучшены по сравнению с текучим полиизобутиленовым полимером.

Адгезив на основе полиолефина описан, например, в EP 2081761. Такой адгезив содержит текучий

полиизобутиновый полимер с температурой стеклования ниже -40°C и не более 10% материалов-наполнителей. Хотя такой материал можно использовать в настоящем изобретении, он имеет недостатки, в частности, его поведение при повышенной температуре может быть неподходящим, поскольку такой адгезив при высокой температуре проявляет свойство расплывания/капания. Это является недостатком, поскольку трубы для транспортировки нефти и газа из глубоких скважин могут находиться вблизи скважины при температуре от 70 до 85°C . Кроме того, в других местах покрывающая лента должна быть эффективной при окружающей температуре в земле, но также при высоких и низких (от 50°C до -40°C) температурах в местах, в которых нефтяные трубы проходят выше поверхности земли, или при применении покрывающей ленты для покрытия крышек люка.

Адгезив на основе полиолефина, очень подходящий для применения в настоящем изобретении, описан в WO 2010/072802.

При 23°C адгезив на основе полиолефина является липким в отношении подложки, по меньшей мере когда указанный состав прижимают к подложке. Такому составу можно придать адгезию, достаточную для приклеивания материала к поверхности и при приклеивании указанный состав проявляет когезионное разрушение.

Подходящее испытание для определения липкости - по аналогии с EN 12068 - проводят следующим образом: полоску материала длиной 25 см и шириной 5 см (толщиной от 1,4 до 2 мм) прижимают в течение 10 с к чистой стальной пластине под действием 10 кг-силы на 1 см^2 таким образом, чтобы воздух не попадал под полоску адгезива. После этого образец хранят в течение 24 ч при 23°C и исследуют состав в испытании на отслаивание под углом в 90° , например, с помощью разрывной испытательной машины. Адгезив на основе полиолефина согласно настоящему изобретению проявляет когезионное разрушение, при этом часть материала остается приклеенной к поверхности металла. Адгезив на основе полиолефина предпочтительно является липким под действием примерно 5 кг-силы на см^2 и даже более предпочтительно 2 кг-силы на см^2 .

Как правило, адгезив на основе полиолефина проявляет характеристики склеивающего при надавливании клея, если в органической фазе присутствует примерно 50 мас.% или менее второго алифатического материала. Свойство склеивания при надавливании является явным преимуществом по сравнению с композициями с текучими полимерами, поскольку композиции с текучими полимерами всегда текут или расплываются, даже если в этом нет необходимости.

Адгезив на основе полиолефина является гибким при комнатной температуре (23°C). T_g такого состава обычно составляет примерно -10°C или менее, более предпочтительно примерно -20°C или менее и даже более предпочтительно примерно -30°C или менее.

T_g можно измерить в реометре (таком как, например, Physica MCR 301), с PP 8 (геометрия пластина/пластина имеет диаметр 8 мм, слой материала 1 мм и скорость нагревания $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; деформация 0,001% и частота 10 рад/с). Температура, при которой G'' демонстрирует пик, можно рассматривать как T_g . Как правило, сопоставимые результаты получают при применении DSC или DMA (динамического механического анализа). Некоторые материалы демонстрируют более одного пика; в общем, T_g соответствует пику при самой низкой температуре в спектре; специалист в данной области техники знает, какой пик относится к температуре стеклования.

Преимущество адгезива на основе полиолефина заключается в его прочности при высокой температуре. Параметр, указывающий на текучесть или прочность при высокой температуре, представляет собой предел текучести. Подходящим способом измерения предела текучести является реометр с системой пластина-пластина (как описано выше), при этом измерения проводят при повышенной температуре (например, 90°C) с переменной возрастающей амплитудой и определяют, когда G' равно G'' . Как оказалось, при 90°C и возрастающей амплитуде полиизобутиновые материалы проявляют предел текучести при деформации менее 1% при развертке по постоянной частоте (10 рад/с), тогда как составы согласно настоящему изобретению обычно имели предел текучести при деформации более чем 1%, предпочтительно примерно 2% или выше и даже более предпочтительно примерно 5% или выше, при этом предел текучести даже может составлять примерно 10% или выше.

В альтернативном способе реологические свойства определяли с помощью прибора TA Instruments AR, оборудованного температурным блоком и измерительной системой пластина/пластина со шпинделем диаметром 4,1 см (1,6 дюйма). В этом случае расстояние между пластинами составляло 4 мм. При применении такого более толстого слоя материала объемные свойства, по-видимому, измеряют более прямым способом. При 71°C материалы на основе полиизобутилена действительно имели предел текучести при деформации ниже 0,01%, тогда как адгезив на основе полиолефина проявлял пределы текучести выше 1%. Согласно предпочтительному варианту реализации материалы согласно настоящему изобретению имеют предел текучести при 71°C при деформации примерно 0,1% или выше, предпочтительно примерно 0,5% или выше и наиболее предпочтительно примерно 1% или выше при измерении в реометре, в котором расстояние между пластинами составляет 4 мм и диаметр шпинделя составляет 4,1 см (1,6 дюйма). Развертку температуры измеряли при растяжении 0,005% и угловой частоте 6,3 Гц по всему диапазону температур от 5 до 90°C . При этом материал на основе высокомолекулярного полиизобутилена и материала-наполнителя проявлял очень низкий уровень растяжения, при примерно 35°C G' был ра-

вен G'' . При температуре выше примерно 35°C G' оказался ниже G'' , что означает, что указанный материал ведет себя как жидкость. Напротив, адгезив на основе полиолефина всегда демонстрирует - при таком уровне напряжения - $G' > G''$; что означает, что этот материал ведет себя как твердое вещество.

Помимо хороших высокотемпературных характеристик адгезив на основе полиолефина демонстрирует также хорошую конфекционную липкость и адгезионную прочность. Благодаря хорошо сбалансированным компонентам адгезионная прочность адгезива на основе полиолефина такова, что наблюдается когезионное разрушение.

Аморфный полиолефин обычно представляет собой полимер на основе этена, пропена или бутена или более высокого алкена. Полиолефин может представлять собой гомополимер, сополимер или их смеси. Сополимеры включают полимеры, состоящие из двух, трех или более мономеров, и могут представлять собой блоксополимеры и/или статистические сополимеры.

Предпочтительные полимеры или сополимеры основаны на бутене или пропене и предпочтительно содержат примерно 30 мас.% или более полимеризованных звеньев пропена или бутена.

Подходящие (со)полимеры на основе бутена включают полиэтен-бутен, полипропен-бутен, полиэтен-изобутен, полиэтен-пропен-бутен, полипропен-бутен-гексен и т.п.

Согласно особенно предпочтительному варианту реализации аморфный (со)полимер на основе пропена используют в качестве аморфного полиолефина. Такой аморфный (со)полимер на основе пропена может представлять собой атактический полипропилен, сополимеры/терполимеры пропилена с другими α -олефинами, содержащими от 2 до 10 углеродных атомов, предпочтительно от 2 до 8 углеродных атомов, в том числе этиленом, 1-бутеном, 4-метил-1-пентеном, 1-гексеном, 1-гептеном, 1-октеном и т.п. Такие сополимеры известны в данной области техники и имеют каучукоподобные характеристики при комнатной температуре.

Согласно предпочтительному варианту реализации используют сополимер PEPP (полиэтилена/полипропилена); такие сополимеры PEPP могут представлять собой статистические сополимеры или блоксополимеры и предпочтительно представляют собой статистический сополимер. Аморфный полимер на основе пропилена обычно содержит примерно 40 мас.%, пропена или более и даже более предпочтительно примерно 60 мас.%, или более. Как правило, такие сополимеры содержат примерно 90 мас.% или более этиленовых и пропиленовых звеньев, предпочтительно примерно 95 мас.% или более и даже более предпочтительно примерно 98 мас.% или более. Другие мономерные звенья предпочтительно представляют собой C_4 или более высокие этиленненасыщенные соединения, такие как, например, α , n -бутен, изобутен, α , n -гексен или α , n -октен. Указанные сополимеры PEPP известны в данной области техники и являются коммерчески доступными.

Согласно другому предпочтительному варианту реализации используют аморфный полипропилен, содержащий примерно 10 мол.% или менее сомономеров, предпочтительно примерно 5 мол.% или менее, при этом полипропилен может по существу не содержать никакого другого сополимеризованного мономера.

Подходящие полиолефины включают полимеры с температурой плавления (измеренной как температура размягчения по кольцу и шару (R&B)) примерно 75°C или выше, предпочтительно примерно 100°C или выше и даже более предпочтительно 110°C или выше. Как правило, температура размягчения R&B полимеров будет составлять примерно 180°C или ниже, предпочтительно 160°C или ниже. Температуру размягчения по кольцу и шару можно измерять согласно ASTM E28.

T_g аморфного полиолефина предпочтительно составляет примерно -5°C или ниже, предпочтительно -10°C или более и даже более предпочтительно примерно -20°C или ниже.

Как правило, полимеры будут иметь вязкость по Брукфилду согласно ASTM D3236 при 190°C примерно 20 сП или выше, предпочтительно примерно 200 сП или выше. Вязкость предпочтительно будет составлять примерно 40000 сП или ниже, более предпочтительно примерно 10000 сП или ниже.

В целом, средняя молекулярная масса (M_p в г/моль, измеренная с помощью высокотемпературной гелипроницающей хроматографии (SEC), откалиброванной с помощью PE-стандартов; растворитель трихлорбензол; температура 140°C ; рефрактометрический детектор) предпочтительно будет составлять примерно 1000 или выше, предпочтительно примерно 2000 или выше и примерно 100000 или ниже, предпочтительно примерно 50000 или ниже и даже более предпочтительно примерно 30000 или ниже. Слишком низкая молекулярная масса может привести к ухудшению высокотемпературных характеристик. Слишком высокая молекулярная масса может привести к понижению липкости. Однако молекулярная масса, подходящая в некоторых композициях, будет зависеть от типа и/или количества полимера, второго алифатического материала и других необязательно применяемых материалов и может варьировать.

Чистый полиолефин предпочтительно характеризуется глубиной проникновения при 25°C примерно 10,0 мм или менее, предпочтительно примерно 5,0 мм или менее. Такая твердость гарантирует достаточную прочность композиции согласно настоящему изобретению. Глубину проникновения измеряют согласно ASTM D5, позволяющему получить глубину в децимиллиметрах (десятая часть мм). Наиболее применяемыми условиями являются 100 г, которые протыкают в течение 5 с при температуре 25°C стандартной иглой длиной 50,8 мм и диаметром 1 мм. Как правило, глубина проникновения составляет при-

мерно 0,1 мм или более, предпочтительно примерно 0,3 мм или более и даже более предпочтительно примерно 0,7 мм или более, поскольку полимер предпочтительно является достаточно мягким, чтобы служить в качестве подходящего основного материала для адгезивного состава.

Поверхностное натяжение таких полиолефинов обычно составляет примерно от 22 до 36 мН/м, предпочтительно примерно 25 мН/м или более и предпочтительно примерно 33 мН/м или менее (метод лежащей капли с применением дийодметана в качестве контрольной жидкости при 20°C).

Термин "аморфный" используют для описания макроскопического поведения полиолефинов; полиолефин может проявлять микрокристалличность. Полиолефин можно считать аморфным, если полимер, охлажденный из расплава, без применения сдвига или напряжения имеет степень кристалличности примерно 15% или менее, предпочтительно примерно 10% или менее и наиболее предпочтительно примерно 5% или менее, определенную из эксперимента DSC при скорости нагревания 10°C/мин с применением эталонных значений, взятых из базы данных ATHAS.

Подходящие сополимеры включают полимеры Eastoflex® (Истофлекс) от компании Eastman Chemical, такие как, например, Eastoflex® (Истофлекс) E1003, E1060 или E1200, полимеры Vestoplast® (Вестопласт) от компании Evonik Degussa, такие как, например, Vestoplast® (Вестопласт) 408, 608, 703 или 750, или полимеры Rextac® (Рекстак) от компании Huntsman, такие как, например, Rextac® (Рекстак) RT 2730, RT 3535, RT 3585, RT 4460. Подходящие аморфные пропиленовые полимеры включают Eastoflex (Истофлекс) P1010 и P1023 или Rextac® (Рекстак) RT 2115, RT 2180 и RT 3180 или Polytac R500 от компании Crowley Chemicals.

Второй компонент органической фазы представляет собой алифатический материал. В настоящем изобретении "алифатический" включает линейный, разветвленный и/или циклоалифатический. Предпочтительно, чтобы второй алифатический материал был преимущественно линейным или разветвленным, поскольку такой материал может иметь более низкую T_g.

Второй алифатический материал имеет T_g примерно -5°C или менее, предпочтительно примерно -20°C или менее и даже более предпочтительно примерно -30°C или менее. T_g можно измерить, как описано выше.

При комнатной температуре такой второй алифатический материал обычно представляет собой текучее или полукристаллическое воскообразное твердое вещество. Второй алифатический материал действует как реагент, придающий липкость.

Как правило, молекулярная масса такого материала составляет примерно 3000 или менее, предпочтительно примерно 2500 г/моль или менее и более предпочтительно 1500 г/моль или менее, предпочтительно 800 г/моль или менее. В целом, молекулярная масса будет составлять примерно 100 г/моль или более, предпочтительно примерно 200 г/моль или более. Если молекулы являются в основном линейными, молекулярная масса обычно будет лежать в более низком диапазоне. Если молекулы являются разветвленными или звездообразными, такими как олигомеры бутена, изобутена или других разветвленных полиолефинов, средняя молекулярная масса может быть более высокой, например, от 2000 до 2500 дальтон. В случае если второй состав представляет собой смесь материалов, средняя молекулярная масса согласуется со значениями, описанными выше, при этом полидисперсность каждого отдельного материала обычно составляет примерно 5 или менее и предпочтительно примерно 3 или менее.

В целом, такой материал в по существу чистой форме расплавляется при 70°C и будет иметь кинематическую вязкость при 100°C примерно 4500 мм²/с или менее, предпочтительно примерно 3000 или менее и более предпочтительно примерно 700 мм²/с или менее в случае олигомерных соединений и примерно 120 мм²/с или менее, предпочтительно примерно 70 мм²/с или менее в случае более низкомолекулярных соединений. Кинематическую вязкость можно измерить согласно DIN 51562. Типичные значения кинематической вязкости вазелина и нефтяных пластификаторов при 100°C составляют от 10 до 15 мм²/с или менее; смолы для повышения липкости могут проявлять кинематическую вязкость в диапазоне от 30 до 70 мм²/с. Олигомеры или низкомолекулярные полимеры бутена или изобутена могут иметь кинематические вязкости до 4500 мм²/с или менее, предпочтительно примерно 3000 или менее и более предпочтительно примерно 700 мм²/с или менее.

Как правило, второй алифатический материал будет преимущественно демонстрировать поведение ньютоновской жидкости. Поэтому такой состав (в по существу чистой форме) не будет содержать более высокомолекулярные соединения, которые могут привести к тому, что жидкость приобретет эластичные свойства.

Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации настоящего изобретения второй алифатический материал представляет собой полибутеновый олигомер или полимер. Полибутен представляет собой вязкий сополимер мономеров бутена и изобутена. В настоящем документе "полибутен" относится как к гидрированным (CAS #68937-10-0), так и негидрированным (CAS #9003-29-6) формам полимера. Полибутен представляет собой вязкий, бесцветный, не высыхающий, жидкий полимер. Предпочтительно используются гидрированные олигомеры/полимеры.

Второе алифатическое соединение отличается от аморфного полиолефина, таким образом, предложенный состав согласно настоящему изобретению содержит по меньшей мере два разных материала в

органической фазе. В целом аморфный полиолефин имеет более высокую вязкость при 100°C, чем второй алифатический материал. Кроме того, второй алифатический материал, как правило, будет обладать более низкой молекулярной массой, чем полиолефин.

Аморфный полиолефин и второй алифатический материал оба предпочтительно имеют примерно одинаковое поверхностное натяжение. Это означает, что поверхностное натяжение является похожим в достаточной степени, чтобы получить стабильные смеси, при этом не наблюдается или не ожидается разделения фаз в течение нескольких лет применения. Более предпочтительно, если аморфный полиолефин и второй алифатический материал имеют такое поверхностное натяжение, что смеси указанных материалов при заданных соотношениях компонентов не проявляют видимого (невооруженным глазом) разделения фаз при хранении в течение одного месяца при 100°C.

Второй алифатический материал предпочтительно имеет поверхностное натяжение примерно от 22 до 36 мН/м и более предпочтительно примерно 25 мН/м или выше и предпочтительно примерно 33 мН/м или ниже.

Разница между поверхностным натяжением полимера и алифатического соединения предпочтительно составляет примерно 7 мН/м или менее, более предпочтительно, 5 мН/м или менее и даже более предпочтительно 3 мН/м или менее.

Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации второй алифатический материал является по существу чисто алифатическим или циклоалифатическим. Количество олефиновых и/или ароматических групп предпочтительно является низким; количество олефиновых и/или ароматических групп предпочтительно составляет примерно 3 мол.% или ниже, предпочтительно примерно 2 мол.% или ниже. Кроме того, материал предпочтительно не содержит гетероатомы кислорода или азота, следовательно, количество указанных гетероатомов будет составлять примерно 2 мол.% или ниже.

Подходящие вторые алифатические материалы включают воск, очищенные масляные фракции, синтетические масла, парафинистые белые масла, белый вазелин и т.п. Дополнительные подходящие материалы включают низкомолекулярный полиизобутен, полибутен и низкомолекулярные смолы, полученные путем сополимеризации и гидрирования низших (C₄-C₈) диолефинов с низшими (C₄-C₈) моноолефинами или путем полимеризации и гидрирования циклодиолефинов и т.п. Подходящие примеры включают Penreco® (Пенреко) Snow, Penreco® (Пенреко) Super, Penreco® (Пенреко) Ultima, Penreco® (Пенреко) Regent, масло HB 40, Primol® (Примол) 352, 382, 542 от компании Exxon, Ondina® (Ондина) 15, 32, 46, 68 от компании Shell, Wingtack® (Вингтак) 10 от компании Cray Valley, Piccotac® (Пиккотак) 1020-E, Regalrez® (Регалрез) 1018, Regalite® (Регалит) 1010 от компании Eastman Chemical, Escorez® (Эскорез) 2520 от компании Exxon Mobil и Durasyn 180 или Durasyn R от компании Ineos.

Полибутены, подходящие для применения в настоящем изобретении, включают, но не ограничиваются ими: Indopol L-14, молекулярная масса ("MW") = 370; Indopol L-50, MW= 455; Indopol L-65, MW= 435; Indopol L- 100, MW=510, H-15, MW=600; H-25, MW=670; H-35, MW=725; H-40, MW=750; H-50, MW= 815; H-100, MW= 940; H-300, MW= 1330; H-1500, MW= 2145; H-1900, MW= 2270; Panalane L-14E, MW=370; Panalane H-300E, MW=1330; все торговые названия от компании BP Amoco Chemicals (Чикаго, Иллинойс). Другие подходящие марки полибутена включают Parapol 450, MW=420; Parapol 700, MW=700; Parapol 950, MW=950; Parapol 1300, MW=1300; и Parapol 2500, MW=2700; все торговые названия от компании ExxonMobil Corporation.

Органическая фаза может дополнительно содержать один или более антиоксидантов, красящих веществ, других полимеров или олигомеров, битум, осветляющие вещества/зародышеобразователи/средства, снимающие статические заряды, добавки, придающие огнестойкие свойства, поглотители кислот, улучшающие сочетаемость присадки, другие пластификаторы и т.п.

Подходящие антиоксиданты включают фенольные антиоксиданты, фосфиты, лактоны, тиоэфиры, гидроксиламины, светостабилизаторы на основе стерически затрудненного амина (HALS) и другие стабилизаторы.

Количество одного или более антиоксиданта (относительно органической фазы) может варьировать и может составлять примерно 4 мас.% или менее и предпочтительно составляет примерно 2 мас.% или менее. Подходящие количества могут составлять 0,05 мас.% или более и более предпочтительно от 0,1 до 1,8 мас.%.

Согласно одному из вариантов реализации предложенная композиция содержит по меньшей мере один первичный антиоксидант. Предпочтительный первичный антиоксидант содержит стерически затрудненные фенольные группы. Подходящие стерически затрудненные фенольные соединения выбирают из группы, состоящей, например, из Irganox® (Ирганокс) 1076, Irganox® (Ирганокс) 1098, Irganox® (Ирганокс) 1035, Irganox® (Ирганокс) 1330, Irganox® (Ирганокс) 1010, Irganox® (Ирганокс) 3114, Irganox® (Ирганокс) 245, Irganox® (Ирганокс) MD 1024, Irganox® (Ирганокс) 259, Irganox® (Ирганокс) 3125 и т.п. Вместо или наряду со стерически затрудненными фенолами можно использовать стерически затрудненные алкилтиометилфенолы или арилтиометилфенолы, такие как Irganox® (Ирганокс) 1520 или Irganox® (Ирганокс) 1726.

Согласно другому предпочтительному варианту реализации предложенная композиция содержит

смесь первичного и вторичного антиоксидантов.

Подходящие вторичные антиоксиданты включают фосфиты и тиоэфиры. Согласно настоящему изобретению подходящими фосфитами являются Irgafos® (Иргифос) P-EPQ, Irgafos® (Иргифос) 12, Irgafos® (Иргифос) 168, Irgafos® (Иргифос) 38, Irgafos® (Иргифос) 126 и т.п. Подходящие тиоэфиры можно выбрать из таких соединений, как Irganox® (Ирганокс) PS 800, Irganox® (Ирганокс) PS 802 и т.п.

Согласно другому предпочтительному варианту реализации предложенная композиция содержит смесь первичных антиоксидантов фенольного типа, вторичных антиоксидантов фосфитного типа и антиоксидантов на основе лактона. Такие смеси известны в данной области техники и являются коммерчески доступными, например, в виде смесей Irganox® (Ирганокс) HP или Irganox® (Ирганокс) XP от компании Ciba.

Согласно другому предпочтительному варианту реализации наряду с первичными и/или вторичными антиоксидантами в композицию могут быть включены стерически затрудненные амины. Подходящие стерически затрудненные амины можно выбрать из таких соединений как Chemassorb® (Хемассорб) 2020, Chemassorb® (Хемассорб) 944, Chemassorb® (Хемассорб) 119 и т.п.

Согласно еще одному предпочтительному варианту реализации антиоксиданты не добавляют или не используют. Это может быть предпочтительным по экономическим причинам и может быть возможным при проведении смешивания компонентов при допустимой низкой температуре.

Подходящие красящие вещества включают красители, растворимые в органической фазе, такие как, например, фталоцианиновые пигменты. Такие красители могут присутствовать в количестве, подходящем для придания соответствующего цвета. Применяемое количество предпочтительно составляет примерно от 0,2 до 4 мас.%, относительно органической фазы.

Органическая фаза может дополнительно содержать полимерные или олигомерные соединения, такие как вещества для повышения липкости, каучуки, полиолефины (отличные от первого полимера) и т.п. Такой дополнительный материал отличается от аморфного полимера и от второго алифатического материала. Этот дополнительный материал можно использовать для улучшения липкости, улучшения предела текучести, улучшения температурной стабильности, понижения Tg и т.п.

Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации степень ненасыщенности в перечисленных полимерах или олигомерах составляет примерно 4 мол.% или меньше, поскольку слишком высокая степень олефиновой ненасыщенности может привести к уменьшению стабильности. Кроме того, полимеры или олигомеры предпочтительно не содержат значительных количеств ароматических групп, например, примерно 4 мол.% или менее.

Полимерное или олигомерное соединение представляет собой соединение, отличное от аморфного полиолефина в адгезивном составе. Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации полимерное соединение имеет более высокую молекулярную массу, чем полимер, применяемый в качестве аморфного (со)полимера. Согласно другому предпочтительному варианту реализации полимерное или олигомерное соединение используют для увеличения липкости соединения, при этом указанное соединение имеет более низкую молекулярную массу, чем аморфный (со)полимер.

Полимерные и/или олигомерные соединения отличаются от второго алифатического материала своей более высокой вязкостью и/или температурами размягчения (измеренными как температура размягчения R&B).

Согласно предпочтительному варианту реализации, необязательно, применяют гидрированные звездообразные полимеры на основе полипропена, полибутена и/или сополимера с некоторым количеством этана. Предпочтительными являются звездообразные полимеры, содержащие на ядре полипропиленовые цепи. Подходящие звездообразные полимеры включают Kraton G1750 (гидрированный аморфный полипропеновый звездообразный полимер). Kraton G 1750 является аморфным с Tg -50°C, и благодаря своей трехмерной форме (звездообразная форма с ядром) он обеспечивает температурную стабильность.

Подходящие полимеры и олигомеры включают природный каучук, бутилкаучук, а также бромбутилкаучук и хлорбутилкаучук, каучуки SBS (стирол-бутадиен-стирольный каучук), SEBS (стирол-этилен-бутилен-стирольный каучук), SEPS (стирол-этилен-полипропилен-стирольный каучук), SIS (стирол-изопрен-стирольный каучук) и их гидрированные варианты, (например, марки Kraton® (Кратон) или Vector), полиизобутиленовые полимеры (например, полимеры Oranol® (Опанол) от компании BASF или Indopol® (Индопол) от компании INEOS), полностью гидрированные алифатические и/или циклоалифатические углеводородные смолы (например, Escorez® (Эскорез) 1304, Escorez® (Эскорез) 5380 или Regalite® (Регалит) R1090), каучуки Keltan® (Келтан) EPDM или EPM или полимеры Vistalon (Висталон) от компании Exxon Chemicals, такие как например, Vistalon® (Висталон) 404 или 805 и т.п.

Вязкости по Муни несшитых каучуков (ML 1+8, 125°C), подходящих для применения в предложенных композициях, могут варьировать и могут составлять примерно 100 или менее и предпочтительно составляют примерно 80 или менее. Подходящие вязкости по Муни (ML 1+8, 125°C) могут составлять 10 или более и более предпочтительно от 20 до 70.

Согласно другому варианту реализации подходящим каучуком является Kalene® (Калин) 800 или 1300 от компании Royal elastomers (которые представляют собой полимеры поли(изобутилен-изопрена) с

Tg примерно -70°C).

Температуры размягчения R&B повышающих липкость углеводородных смол, подходящих для применения в предложенных композициях, могут варьировать и могут составлять примерно 150°C или менее и предпочтительно составляют примерно 120°C или менее. Подходящие температуры размягчения R&B могут составлять 60°C или более и более предпочтительно от 80°C до 115°C .

Количество указанного полимерного или олигомерного соединения - если это соединение присутствует - предпочтительно составляет примерно 1 мас.% или более, предпочтительно примерно 2 мас.% или более относительно органической фазы. Как правило, указанное количество будет составлять примерно 40 мас.% или менее относительно органической фазы, предпочтительно примерно 30 мас.% или менее и даже более предпочтительно примерно 25 мас.% или менее. Указанное количество может находиться в диапазоне, включающем любую комбинацию перечисленных значений. Как было показано, подходящие количества составляют, например, 5 мас.%, 9 мас.%, 14 мас.%.

Как правило, включение так называемых кристаллических (crystallinic) полиолефинов является менее желательным, поскольку они обычно уменьшают липкость. Такие (фактически полу-) кристаллические (crystallinic) полимеры могут представлять собой полиэтилен, изотактический полипропилен и т.п. Поэтому предпочтительно, если количество таких полукристаллических полимеров составляет менее 5 мас.%, предпочтительно менее 3 мас.% относительно общей массы композиции и наиболее предпочтительно, когда такие полимеры отсутствуют.

Неорганическая фаза адгезива на основе полиолефина содержит неорганический материал-наполнитель в качестве основного компонента. Материал-наполнитель оказывает влияние на реологическое поведение.

Подходящими материалами-наполнителями являются неорганические минералы, соли, оксиды и сажа. Подходящие примеры включают карбонат кальция, оксид кремния, оксид алюминия (который может быть в форме тригидрата алюминия), диоксид титана, сульфат бора и (измельченный) кварц, песок, тальк, сланец и бентонит. Предпочтительным материалом-наполнителем является карбонат кальция.

Средний размер частиц подходящих материалов-наполнителей будет составлять примерно 50 мкм или ниже, предпочтительно 10 мкм или ниже и даже более предпочтительно примерно 5 мкм или ниже. Как правило, средний размер частиц будет составлять примерно 0,1 мкм или более, предпочтительно примерно 0,4 мкм или более.

Размер частиц можно измерить с помощью рассеяния лазерного излучения.

Подходящие материалы-наполнители могут иметь один размер частиц и однородное распределение частиц по размерам или могут иметь два или более размеров частиц и два или более распределений частиц по размерам. Очень подходящие продукты могут иметь такое распределение частиц по размерам, чтобы все частицы имели размер примерно 50 мкм или менее, более предпочтительно примерно 10 мкм или менее, и чтобы по меньшей мере 60% частиц имело размер 0,1 мкм или более, по меньшей мере примерно 60 мас.% частиц предпочтительно имело размер 0,4 мкм или более. Согласно конкретному предпочтительному варианту реализации по меньшей мере примерно 80 мас.% частиц имеет размер примерно 0,6 мкм или более.

Материал-наполнитель предпочтительно обрабатывают для усиления его способности стабильно смешиваться с неполярными материалами. Как правило, материалы-наполнители делают более гидрофобными путем поверхностной обработки, например, с помощью жирных кислот, жирных спиртов и т.п.

Подходящие материалы-наполнители имеют низкую растворимость в воде или растворимость, предпочтительно составляющую примерно 0,05 г/л или менее.

Количество наполнителя в неорганической фазе обычно будет составлять примерно 80 мас.% или более, предпочтительно примерно 90 мас.% или более и даже более предпочтительно примерно 95 мас.% или более.

Подходящие материалы-наполнители включают, но не ограничиваются ими, Omyalite® (Омиалит) 95T, Omyacarb® (Омиалит) FT-FL, Omyalite® (Омиалит) 90T, Hydrocarb® (Гидрокарб) 95T, Hydrocarb® (Гидрокарб) OG, несколько марок Microdol® (Микродол) и Finntalc® (Финнтальк), тальк Micaflor® (Микафлор) MF8, Micaflor® (Микафлор) MF10, Micaflor® (Микафлор) MF25, Mistron® (Мистрон), Talkron® (Талькрон) PR-10, Minex 10, Silverbond или другие виды кварца от компании Sibelco.

Другими материалами в неорганической фазе могут быть красящие вещества, блескообразователь и т.п. Многие пигменты представляют собой неорганические кристаллические или аморфные материалы. Предпочтительно, чтобы покрытие содержало незначительное количество красящего вещества, такое как, например, примерно 5 мас.% или менее, более предпочтительно примерно 3 мас.% или менее и может быть даже примерно 1 или 0,5 мас.% или менее относительно неорганической фазы. Пигмент можно подвергнуть поверхностной обработке или его можно тщательно диспергировать в подходящей жидкости для усиления его способности стабильно смешиваться с алифатическими материалами. Подходящие цвета включают желтый (например, гетит, феррит цинка), зеленый (например, оксид хрома (III)), коричневый или черный (например, магнетит, феррит марганца), синий и красный (например, гематит) или их подходящие смеси и дополнительные материалы, такие как оптические блескообразователи (например,

диоксид титана) и т.п.

Основные компоненты адгезива на основе полиолефина (аморфный полиолефин, второе алифатическое соединение и неорганический наполнитель) предпочтительно составляют примерно 70 мас.% относительно массы состава, предпочтительно примерно 80 мас.% или более, и более предпочтительно примерно 90 мас.% или более, и даже более предпочтительно примерно 95 мас.% или более.

В зависимости от требуемого реологического поведения количества компонентов можно регулировать.

Относительное весовое отношение органической к неорганической фазе обычно будет составлять от примерно 10/90 до 85/15. Предпочтительно будет присутствовать примерно 20 мас.% или более органической фазы, предпочтительно примерно 25 мас.% или более. Количество органической фазы предпочтительно будет составлять примерно 70 мас.% или менее, предпочтительно примерно 60 мас.% или менее. Соответственно, количество неорганической фазы предпочтительно составляет примерно 30 мас.% или более, более предпочтительно примерно 40 мас.% или более. Достаточное количество неорганического материала способствует обеспечению хорошего реологического поведения и стабильности.

Отношение количества аморфного полиолефина ко второму алифатическому материалу может варьировать в некоторых пределах в зависимости от требуемой характеристики конечного продукта и обычно составляет от 95/5 до 10/90. Например, стабильное хорошо работающее антикоррозионное покрытие получали при применении смеси сополимера и вазелина в соотношении 70/30 РЕРР. При применении смеси указанных компонентов в соотношении 30/70 получали пастообразный материал с хорошими свойствами текучести и клейкости. Соответственно, количество полимера относительно количества второго алифатического компонента предпочтительно составляет примерно 10 мас.% или более, предпочтительно примерно 20 мас.% или более. Количество полимера обычно составляет примерно 95 мас.% или менее, предпочтительно примерно 90 мас.% или менее и даже более предпочтительно примерно 80 мас.% или менее.

Согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения органическая фаза содержит определенное количество аморфного (со)полимера, составляющее от примерно 50 до 85 мас.%, и определенное количество второго алифатического материала, составляющее от примерно 13 до 40 мас.%. Предложенная композиция предпочтительно содержит определенное количество антиоксиданта, составляющее примерно 0,1 мас.% или более. Согласно такому варианту реализации количество органической фазы составляет примерно от 25 до 65 мас.%, предпочтительно примерно от 25 до 55 мас.%, и количество неорганической фазы составляет примерно от 35 до 75 мас.%, предпочтительно примерно от 45 до 75 мас.%. Такая композиция очень подходит для применения в качестве антикоррозионного адгезива на основе полиолефина. Количество аморфного (со)полимера предпочтительно составляет от примерно 15 мас.% до 45 мас.%, относительно общей массы композиции.

Согласно другому предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения органическая фаза содержит определенное количество аморфного сополимера, составляющее от примерно 20 до 50 мас.%, количество второго алифатического материала составляет от примерно 77 до 40 мас.%. Согласно такому варианту реализации количество органической фазы составляет примерно от 35 до 75 мас.%, и количество неорганической фазы составляет от 25 до 65 мас.%. Такая композиция очень подходит для применения в качестве пасты с превосходными характеристиками клейкости в сочетании с антикоррозионными характеристиками и характеристиками стабильности. Соответственно указанная композиция очень подходит в качестве адгезива на основе полиолефина в случае необходимости применения несколько более мягкого адгезивного слоя.

Адгезив на основе полиолефина можно получить путем смешивания нескольких компонентов в замесочной машине, смесителе, экструдере или т.п. Согласно одному из вариантов реализации настоящего изобретения предпочтительно смешивать компоненты в замесочной машине при пониженном давлении для предотвращения вовлечения в композицию воздуха. Однако также возможно перемешивание при атмосферном давлении. Перемешивание приведет к повышению температуры.

Используемые компоненты предпочтительно смешивают при комнатной температуре и перемешивают обычно при достижении температуры примерно 50°C или выше, более предпочтительно примерно 70°C или выше. Предпочтительно осуществлять перемешивание при температуре примерно 170°C или ниже, предпочтительно примерно 140°C или ниже и наиболее предпочтительно примерно 130°C или ниже. Смешивание при более высоких температурах, например, при примерно 180°C, возможно, но может потребовать больше антиоксидантов для поддержания стабильности.

Адгезив на основе полиолефина можно получить непосредственно в экструдере для экструдирования его на трубы. Также возможно экструдирование смеси с получением хлопьев в пластиковых пакетах. Такие хлопья предпочтительно хранят в охлаждаемом хранилище (менее 20°C), чтобы исключить сложное манипулирование.

Адгезив на основе полиолефина также можно нанести в виде двусторонней липкой ленты. Ленты, подходящие для применения в настоящем изобретении, обычно получают путем экструзии и каландрирования адгезива на двустороннюю неклеящую пленку. Адгезив предпочтительно снабжают сеткой. При нанесении такой адгезивной ленты на металлическую трубу адгезив прилипает к металлической трубе, при этом другая липкая сторона доступна для контакта с РЕ или РР слоем, который будет нанесен впо-

следствии.

PE или PP слой

Полиэтиленовый или полипропиленовый слой, нанесенный на адгезивный слой, является первым защитным слоем металлической трубы, предназначенным для защиты от физического воздействия. Полиэтиленовый или полипропиленовый слой представляет собой сплошной слой вдоль участков трубы, на которые нанесены полимеры. PE или PP покрытие представляет собой сплошной слой, что означает, что - на участке, на котором нанесено покрытие - PE или PP покрытие сцепляется само с собой путем термического сплавления. Такое полиолефиновое покрытие придает механическую прочность системе покрытий, и, соответственно, преимущество настоящего изобретения состоит в том, что благодаря термосплавленному полиолефиновому слою механические свойства являются оптимальными. Это отличается от известных полимерных лент, например, таких как термоусадочные ленты, поскольку последние не плавятся и, следовательно, не могут полностью сплавляться в единое целое. PE или PP слой предпочтительно наносит с помощью экструзии в расплавленном состоянии и - также с помощью экструзии на экструдере с поперечной головкой - перекрывающиеся полосы полимера расплавляются в момент нанесения и таким образом сплавляются вместе. Равным образом, можно использовать PE или PP нагретые ленты, поскольку при нанесении такие ленты сплавляются вместе. Такой полностью связанный PE или PP имеет по существу более высокую прочность при сдвиге, чем полиолефиновые слои, склеенные с помощью адгезива.

PE или PP слой не подвергается усадке при нагревании, но сжимается при охлаждении после его нанесения. Такая усадка по существу меньше усадки, проявляемой термоусадочными муфтами. Экструдруемый PE или PP является несшитым в отличие от термоусадочных муфт, которые обычно получают из поперечно-сшитого полиэтилена или поперечно-сшитого полипропилена.

Подходящие полиэтилены включают полиэтилен высокой плотности (HDPE) и полиэтилен средней плотности (MDPE), при этом средневесовая молекулярная масса полиэтилена составляет более 50000 г/моль. Указанные полиэтилены выбирают из группы гомополимеров этилена и сополимеров этилена с одним или более альфа-олефинами, содержащими от 4 до 10 углеродных атомов, предпочтительно 1-бутеном или 1-гексеном. Примерами подходящих полиэтиленов являются полиэтилены, имеющие многомодальное молекулярно-массовое распределение и содержащие низкомолекулярный этиленовый гомо- или сополимерный компонент и высокомолекулярный сополимерный компонент, представляющий собой сополимер этилена и по меньшей мере одного альфа-олефина, содержащего от 4 до 10 углеродных атомов, такого как 1-бутен или 1-гексен. Указанные полимеры получают соответствующим образом в многостадийных процессах полимеризации, обычно с применением каскадных реакторов-полимеризаторов. Такие полиэтилены описаны, среди прочих, в WO-A-97/03139, WO-A-2004/067654, EP-A-1865037 и EP-A-2072587. PE может представлять собой реакционноспособный PE, что позволяет ему взаимодействовать с эпоксидным покрытием. Это особенно выгодно, когда систему покрытий согласно настоящему изобретению используют в монтажных соединениях с трубами с нанесенными заводскими эпоксидными покрытиями.

Такой полиэтилен обычно имеет скорость течения расплава MFR_5 , измеренную при 190°C под нагрузкой 5 кг согласно ISO 1133, от 0,3 до 6,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,3 до 3,0 г/10 мин и плотность, измеренную согласно ISO 1183-1:2004 Способ А, с применением прессованного образца, полученного согласно EN ISO 1872-2 (Feb 2007), составляющую от 930 до 955 кг/м³, предпочтительно от 935 до 950 кг/м³, например, от 940 до 950 кг/м³.

Подходящие полипропилены включают изотактические и синдиотактические гомополимеры пропилена и сополимеры пропилена по меньшей мере с одним сомономером, выбранным из этилена и альфа-олефинов, содержащих от 4 до 10 углеродных атомов, при этом полипропилен необязательно включает эластомерный компонент. Примеры подходящих полипропиленов описаны, среди прочих, в WO-A-03/087205, EP-A-1801146, EP-A-1260547 и EP-A-1174261. PP может представлять собой реакционноспособный PP, что позволяет ему взаимодействовать с эпоксидным покрытием. Это особенно выгодно, когда систему покрытий согласно настоящему изобретению используют в монтажных соединениях с трубами с нанесенными заводскими эпоксидными покрытиями.

Такой полипропилен обычно имеет скорость течения расплава MFR_2 , измеренную при 230°C под нагрузкой 2,16 кг согласно ISO1133, от 0,05 до 30 г/10 мин, предпочтительно от 0,2 до 10 г/10 мин. Такой полипропилен может представлять собой гомополимер пропилена или сополимер пропилена по меньшей мере с одним сомономером, выбранным из этилена и альфа-олефинов, содержащих от 4 до 10 углеродных атомов. Если полипропилен представляет собой сополимер, то содержание сомономера(ов) в полипропилене обычно составляет от 0,1 до 20 мас. %.

Как правило, PE или PP содержит стабилизаторы, пигменты и/или наполнители.

Одним из стандартных цветов покрытия является черный, при этом сажа представляет собой самое применяемое красящее вещество/наполнитель для PE покрытий. Количество сажи обычно составляет от 0,5 до 5 мас. %, более предпочтительно от 1,5 до 3,0 мас. %. Другим стандартным цветом является белый, в частности, для PP покрытий, при этом в качестве белого красящего вещества/наполнителя обычно используют диоксид титана. Другие подходящие белые наполнители/красящие вещества включают мелкодисперсный кварц, гипс и т.п.

Что касается стабилизаторов, можно использовать стабилизаторы, приведенные при описании адгезива на основе полиолефина.

Адгезия между адгезивом на основе полиолефина и PE или PP обычно бывает очень хорошей и дополнительный слой для усиления адгезии (также называемый слоем, улучшающим совместимость) не требуется. Однако для повышения взаимной адгезии возможно нанесение промежуточного слоя. Подходящий промежуточный слой содержит сополимер этилена или пропилена с привитой кислотой или производным кислоты вместе с эластомером.

Характеристики предложенного полиолефинового покрытия согласуются с характеристиками исходных материалов для верхних покрытий, приведенными в ISO 21809-1.

Обработка

Заводское покрытие

Согласно первому варианту реализации настоящее изобретение используют для так называемых "труб с промышленным покрытием" или "заводским покрытием". В целом, согласно такому варианту реализации металлические трубы обеспечены по всей длине системой покрытий согласно настоящему изобретению. Только наружные концы могут оставаться без покрытия, поскольку покрытие на таком конце можно повредить при сварке примыкающих концов труб. Перед нанесением системы покрытий металлические трубы предпочтительно подвергают пескоструйной обработке или очищают другим способом с обеспечением металлических труб с чистой согласно ISO 8501-1 (или ISO 21809-3). После этого на металлическую трубу экструдирован адгезив толщиной примерно от 0,5 до 5 мм, предпочтительно примерно 2 мм или менее и даже более предпочтительно примерно 1,5 мм или менее. Затем поверх адгезивного слоя экструдирован PE или PP слой.

Адгезив на основе полиолефина предпочтительно экструдирован на металлические трубы, хотя также можно использовать и двухсторонние липкие ленты. Хотя возможно применение широкого диапазона значений толщины, предпочтительно - для труб при нормальной эксплуатации - использовать покрытие толщиной примерно от 1 до 5 мм, предпочтительно от 2 до 4 мм.

Для обеспечения сплошного слоя PE или PP покрытие предпочтительно экструдирован поверх участка трубы, на который наносят систему покрытий согласно настоящему изобретению. Однако также можно применять нагретые ленты, которые наматывают на трубу согласно ISO NORM 21809-3, -5B или -5E.

На расплавленный или еще достаточно мягкий полиолефиновый слой можно нанести полиолефиновые частицы размером несколько миллиметров или меньше, как, например, описано в EP 319456 или WO 02/081105. Таким образом, наружная поверхность покрытия становится шершавой, что облегчает манипулирование.

Значительным преимуществом является то, что при нанесении системы покрытий согласно настоящему изобретению не требуется нагревать металлическую трубу. На практике трубы нагревают за счет индукции, обычно до температуры в диапазоне от 150 до 220°C, для отверждения эпоксидной смолы, нанесенной в виде первого покрывающего слоя. Однако может быть целесообразным слегка нагреть трубу до температуры 50°C или менее, например 40°C или 35°C, чтобы убедиться, что поверхность трубы является сухой. На месте эксплуатации трубу предпочтительно нагревают - при необходимости - до температуры, примерно на 3°C или более градусов выше точки росы.

Помимо преимущества, состоящего в отсутствии необходимости нагревания металлической трубы, настоящее изобретение имеет преимущество, связанное с тем, что адгезивный слой является слегка текучим под давлением. Экструдированный полиэтилен или полипропилен будет подвергаться усадке при затвердевании и охлаждении и будет оказывать некоторое давление на адгезив на основе полиолефина. Благодаря такому давлению обеспечивается адгезия, при этом незначительные дефекты будут устраняться адгезивом. Это также имеет преимущество, состоящее в том, что дефекты, появляющиеся позднее во время транспортировки или установки, также устраняются с помощью адгезива благодаря тому, что указанный адгезив является слегка текучим под давлением. Это представляет собой отдельное преимущество по сравнению с эпоксидным покрытием, поскольку при повреждении эпоксидного покрытия оно не будет ремонтироваться автоматически.

В ISO 21809-1 описаны нанесенные на заводе покрытия, при этом способы испытания, приведенные в указанном стандарте ISO, можно использовать для испытания системы покрытий согласно настоящему изобретению, поскольку такие испытания не описаны в другом месте. Вследствие новизны настоящего изобретения в серии стандартов ISO 21809 еще отсутствует параграф, относящийся к применению настоящего изобретения, поскольку аморфный некристаллический адгезивный состав с низкой вязкостью еще не описан в серии стандартов ISO 21809 в качестве первого адгезивного слоя. В ISO 21809-3 описывается защита монтажных соединений, при этом раздел 13 относится к применению аморфного некристаллического адгезивного состава с низкой вязкостью в качестве первого адгезивного слоя. Как описано, настоящее изобретение может быть использовано для защиты монтажных соединений. Второй слой описан в ISO 21809-3 в виде полимерной ленты, но система покрытий согласно настоящему изобретению соответствует указанному стандарту в той части, что касается испытательных значений, с повышенной прочностью при сдвиге благодаря сплошному PE или PP слою.

Отсутствие катодного отслаивания согласно ISO 21809-3, Приложение G, при 23°C и T_{max} согласно Приложению G.

Отсутствие разрывов в противокоррозионном покрытии при максимальном значении 25 кВ согласно ISO 21809-3, Приложение C.

Когезионное разрушение во время испытаний на отслаивание (относительно стального и заводского покрытия) согласно ISO 21809-3, Приложение H, остается 95% покрытой поверхности при 23°C и T_{max} .

При испытаниях на адгезию при 23°C покрытие оставляет на подложке пленку, при этом отсутствует свидетельство адгезионного разрушения согласно Приложению M и Приложению I.

Ударная прочность >15 Дж при 23°C согласно Приложению D.

Когезионное разрушение >0,02 Н при 23°C и 0,002 Н/мм² при испытаниях при T_{max} согласно Приложению J.

Вдавливание >10 Н/мм² при испытаниях при 23°C и T_{max} согласно Приложению E.

Конкретно для PE покрытий: система согласно настоящему изобретению обеспечивает устойчивость к атмосферным воздействиям (превосходное УФ и термическое старение) согласно ISO 21809-1, Класс B.

Сажевая дисперсия согласно ISO 18553 предпочтительно составляет примерно 3,0 или ниже.

Структурная плотность PE материала согласно ISO 1183 предпочтительно составляет примерно 945 кг/м³ или выше.

Температура хрупкости согласно ASTM D746 составляет менее -80°C.

Конкретно для PP покрытий: система согласно настоящему изобретению обеспечивает материал с превосходными свойствами термического старения согласно ISO 21809-1, Класс C, при этом время окислительной индукции при 220°C согласно ISO 11357 составляет примерно 30 мин или более.

Твердость по Шору D при 23°C согласно ISO 868 примерно 60 или более; и предел текучести при растяжении при 23°C согласно ISO 527 примерно 20 или более.

Трубу с необязательно шероховатым PE или PP покрытием можно использовать как есть. Для некоторых вариантов применений на PE или PP покрытие наносят дополнительные слои, такие как цементные/бетонные слои, слои пенополиуретана или т.п. Система покрытий согласно настоящему изобретению обеспечивает очень хорошую антикоррозионную и физическую защиту, и, если это считается целесообразным, можно использовать любой дополнительный слой.

Покрытие монтажного соединения

Согласно второму варианту реализации, который можно объединить с первым вариантом реализации, предложенный способ применяют на голых участках труб с покрытием, установленных в местах эксплуатации. На монтажные соединения можно наносить покрытия на берегу, тогда как трубы сооружают на суше или в открытом море, когда трубы производят на барже. Такие трубы с покрытием могут представлять собой любую стандартную трубу с покрытием, но предпочтительно будут представлять собой трубу, покрытую системой согласно настоящему изобретению.

При монтаже трубопровода участки металлических труб сваривают, при этом концевые участки трубы (непокрытые концы труб) необходимо (повторно) покрыть, поскольку исходное покрытие - если присутствует - будет удалено из-за повреждения в процессе сварки при соединении двух труб.

В способе согласно настоящему изобретению голые участки трубы предпочтительно подвергают пескоструйной обработке и затем покрывают адгезивом на основе полиолефина и после этого полиэтиленовым или полипропиленовым покрытием. Кроме того, в этом случае, затвердевание слоя PE или PP покрытия и дополнительное охлаждение будут оказывать давление на адгезив на основе полиолефина. Таким образом получают очень плотный, прочный и самовосстанавливающийся защитный слой.

Адгезив на основе полиолефина можно нанести с помощью экструзии или путем применения ленты.

Обычные адгезивные ленты, такие как ленты, поступающие в продажу под торговым названием Viscotac® (Вискотак) или Stopac® (Стопак), содержат от 2 до 4 мм адгезива, экструдированного и каландрированного на клейкую пластмассовую пленку (например, PET (полиэтилентерефталатную) или PP пленку) толщиной от 0,05 до 0,5 мм и обеспеченного неклеякой (силицированной) пленкой с другой стороны. Адгезив часто каландрируют в сетку, например, из нейлона из полиэфирных нитей. После нанесения неприлипающую пленку удаляют и липкую сторону прижимают к металлической трубе, при этом клейкая пластмассовая пленка находится с наружной стороны. Пластмассовая пленка, которая остается на наружной стороне, позволяет осуществлять манипуляции с обработанной трубой.

Ленты, подходящие для применения в настоящем изобретении, обычно получают путем экструзии и каландрирования адгезива в сетке при применении двусторонней неклеякой пленки. Когда такой адгезив наносят на металлическую трубу, адгезив приклеивается к металлической трубе, при этом после удаления двусторонней неклеякой пленки липкая другая сторона становится доступной для контакта с PE или PP слоем, который будет нанесен впоследствии. Также возможно нанесение только адгезива, без применения сетки.

При защите монтажных соединений с помощью системы покрытий согласно настоящему изобретению предпочтительно наносить систему покрытий с толщиной, сравнимой с толщиной заводского покрытия. Для обеспечения этого предпочтительно использовать адгезивную ленту с толщиной от пример-

но 0,5 до 1,6 мм, предпочтительно от примерно 0,8 до 1,3 мм. Адгезивную ленту следует наносить с некоторым нахлестом, который может составлять до 50%. Наибольшая часть монтажного соединения предпочтительно будет обеспечена двойным слоем адгезивной ленты. РЕ или РР слой можно экструдировать или уложить в горячем состоянии поверх адгезива.

РЕ или РР покрытие экструдировать поверх адгезива и обычно также на сравнительно небольшую часть заводского покрытия (например, с нахлестом от 2 до 5 см с каждой стороны). Для обеспечения хорошего сцепления между нанесенном на заводе покрытием и РЕ или РР покрытием небольшой участок заводского покрытия нагревают, например, до примерно 160°C, что обеспечивает присоединение путем сплавления, в результате чего получают фактически сплошное покрытие. Нагревание нанесенного на заводе покрытия можно выполнить с помощью локально направленного горячего воздуха или инфракрасных нагревателей. Экструзию можно выполнить с помощью машины для нанесения покрытий WehoCoat™, адаптированной к настоящему способу. Соответственно, нагревание трубы для плавления и отверждения эпоксидного покрытия не требуется; предпочтительным является только некоторое локальное нагревание для обеспечения надлежащего связывания РЕ или РР слоя.

Экструзия

В способе согласно настоящему изобретению можно использовать общепринятые экструдеры для плавления адгезива на основе полиолефина и/или РЕ или РР покрытия. В целом, адгезив можно экструдировать при температурах в диапазоне от 150 до 170°C. РЕ покрытие обычно экструдировать при температурах в диапазоне от 180 до 200°C и РР покрытие обычно экструдировать при температурах в диапазоне от 190 до 220°C.

Двумя основными видами нанесения покрытий на металлические трубы являются экструзия на экструдере с поперечной головкой и экструзия на экструдере с Т-образной головкой. При экструзии на экструдере с поперечной головкой трубы вращаются, при этом адгезив или покрытие наматывается на трубу. При экструзии на экструдере с Т-образной головкой труба не вращается и покрытие "натягивают" на трубу в виде муфты.

Стальные трубы с полиолефиновым покрытием можно получить путем экструзии вращающейся стальной трубы на экструдере с поперечной головкой. Стальную трубу при вращении постепенно покрывают расплавом с помощью независимых экструдеров для нанесения покрытия, имеющих головки для экструзии плоских пленок, для нанесения адгезива на основе полиолефина и слоя РЕ или РР покрытия и необязательно применяемых промежуточных слоев агентов, способствующих адгезии или улучшающих совместимость.

Экструзия из головки, расположенной перпендикулярно к стальной трубе, является общепринятой, но, как считают, может иметь недостаток, связанный со снижением качества, если перекрывающиеся участки покрытий не полностью интегрированы или сплавлены. При применении системы согласно настоящему изобретению любой небольшой дефект будет устранен с помощью адгезива на основе полиолефина. Поэтому в случае системы согласно настоящему изобретению полностью допустимо нанесение покрытия с помощью головок для экструзии плоских пленок.

В частности, при применении труб меньшего диаметра может быть предпочтительным покрытие трубы с помощью Т-образной головки. Согласно такому варианту реализации стальные трубы с полиолефиновым покрытием можно получить путем применения технологии покрытия трубы с помощью Т-образной головки, предпочтительно головки, питаемой экструдерами, для нанесения внутреннего адгезивного слоя на основе полиолефина и необязательно для нанесения агента, улучшающего совместимость, и для нанесения материала РЕ или РР покрытия. Экструдер, питающий Т-образную головку в поточной линии для нанесения РЕ или РР покрытия на стальные трубы, имеет профиль температуры в диапазоне от 175 до 250°C.

Согласно второму варианту реализации настоящего изобретения адгезив на основе полиолефина и РЕ или РР покрытие наносят на месте эксплуатации с помощью машины для нанесения покрытий на монтажные соединения. Например, машина для нанесения покрытий на монтажные соединения будет содержать машину для литья под давлением, обеспечивающую расплавление адгезива в одном экструдере и РЕ или РР в другом экструдере. Затем расплавленный материал экструдировать на металлическую трубу. В этом случае труба не может вращаться, но связанная с головкой часть машины способна вращаться по меньшей мере частично или на коротких расстояниях вокруг трубы. Подходящим методом экструзии, применимым для монтажных соединений, является технология нанесения покрытия WehoCoat™ от компании Borealis and Upanor.

При покрытии монтажных соединений в открытом море нанесение адгезива на основе полиолефина и нанесение РЕ или РР покрытия может происходить на отдельных станциях, что занимает от 3 до 10 мин, предпочтительно примерно от 4 до 8 мин и наиболее предпочтительно менее 6 мин на нанесенный слой. Нанесение адгезива на основе полиолефина предпочтительно автоматизировано и может быть выполнено либо путем нанесения ленты, как описано выше, либо путем нанесения посредством экструзии.

Методы нанесения

Трубы, покрытые системой полиолефинового покрытия согласно настоящему изобретению, применяются соответствующим образом в нефтегазовой промышленности, а также для транспортировки воды.

Трубы с РЕ покрытием обычно применяют при температурах от примерно -40 до +85°C. Трубы с РР покрытием обычно применяют при температурах от примерно -20 до +110°C

Трубы, покрытые системой полиолефинового покрытия согласно настоящему изобретению, соответствуют важным промышленным стандартам, таким как, например, более 5000 ч стабильной работы при проектной температуре согласно ASTM D1693 (в агрессивных грунтовых условиях; условие В: F0) для труб с системой полиолефинового покрытия согласно настоящему изобретению с РЕ покрытием и ASTM D1693-08, условие А: F0 для труб с РР покрытием.

Система полиолефинового покрытия согласно настоящему изобретению соответствует важным противокоррозионным стандартам, таким как отсутствие катодного отслаивания согласно ISO 21809-3, 2008 при 50°C в течение 28 дней при измеренном напряжении на эталонном электроде -1500 мВ (каломельный электрод), с проявлением свойств самовосстановления. Согласно ISO 21809-3:2008 для стандартных трехслойных РЕ и РР покрытий величины отслаивания могут составлять до 10 мм. Такое улучшение при применении системы покрытий согласно настоящему изобретению является результатом способности адгезива к самовосстановлению. Это является преимуществом не только при возникновении повреждений, но также даже с точки зрения создания на концах труб водонепроницаемого уплотнения при хранении. При применении обычных трехслойных систем, содержащих трубы с эпоксидным покрытием, концы труб (на которых покрытие удаляют для сварки на месте эксплуатации) могут иметь доступ влаги, тогда как при применении системы покрытий согласно настоящему изобретению этого не происходит из-за эффекта просачивания адгезива. Кроме того, такая защита не должна вызывать беспокойства благодаря принципам адгезии в сочетании с одним сплошным слоем покрытия, который остается в липком полутвердом состоянии.

Предложенная система демонстрирует превосходные физические свойства (способы испытания согласно ISO 21809-3:2008), такие как:

отсутствие расслоения и когезионное разрушение (на подложке остается пленка адгезива) внутреннего слоя при тепловом старении (60°C в течение 100 дней);

прочность на отрыв наружного слоя от подложки: более 0,2 Н/мм при комнатной температуре (на подложке остается пленка адгезива и проявляется когезионное разрушение), см. также фотографии на фиг. 1.

Диэлектрическая прочность более 5 кВ на мм покрытия, при этом диэлектрическая прочность общей системы составляет более 25 кВ (при минимальной толщине покрытия 3 мм) Прочность при ударе при комнатной температуре выше 30 Дж.

Сопrotивление вдавлению: более 1 кг/мм² при комнатной температуре и при 60°C.

Конкретно для РЕ покрытий система согласно настоящему изобретению обеспечивает устойчивость к атмосферным воздействиям (превосходное УФ и термическое старение) согласно ISO 21809-1, Класс В. Показатель сажевой дисперсии согласно ISO 18553 предпочтительно составляет примерно 3,0 или ниже. Структурная плотность РЕ материала согласно ISO 1183 предпочтительно составляет примерно 945 кг/м³ или выше и температура хрупкости согласно ASTM D746 составляет менее -80°C.

Конкретно для РР покрытий система согласно настоящему изобретению обеспечивает материал с хорошими свойствами термического старения согласно ISO 21809-1, Класс С, при этом время окислительной индукции при 220°C согласно ISO 11357 составляет примерно 30 мин или более, твердость по Шору D при 23°C согласно ISO 868 составляет примерно 60 или более и предел текучести при растяжении при 23°C согласно ISO 527 составляет примерно 20 или выше.

Система полиолефинового покрытия согласно настоящему изобретению проявляет превосходные свойства в виде комбинации самовосстанавливающегося противокоррозионного слоя и инертного слоя плотного покрытия, хорошо приклеенных к металлической трубе с помощью адгезива на основе полиолефина. К превосходным свойствам относятся (i) приклеивание к металлической трубе, в том числе предотвращение отслаивания адгезива или слоя РЕ или РР покрытия и, тем самым, сохранение превосходных антикоррозионных и физических защитных свойств, (ii) превосходные характеристики прочности, тем самым, защита металлической трубы от повреждения, как при изготовлении, так и при применении и (iii) превосходная защита от коррозии благодаря инертности как адгезива, так и РЕ или РР покрытия. Как полагают, длительная надежность предложенной системы вызвана сочетанием свойств самовосстановления и антикоррозионных свойств адгезива с инертностью и прочностью РЕ или РР покрытия. Такое оптимальное сочетание свойств обеспечено благодаря безупречному сцеплению адгезива, металлической трубы и РЕ или РР покрытия. Такое склеивание является надежным, поскольку незначительное повреждение во время транспортировки или других манипуляций не причиняет вред с точки зрения эффективности защиты с помощью системы полиолефинового покрытия.

Далее настоящее изобретение будет описано с помощью следующих неограничивающих примеров.

Пример 1.

Органическую фазу, состоящую из 29,1 мас.%, полипропилена (Polytac R-500), 11,2 мас.%, полибутена

(Indopol H-300) и 0,1 мас.%, красящего материала и 59,6 мас.%. CaCO₃ (Omyalite), добавляли (40,4 мас.%, органической фазы, 59,6 мас.%, наполнителя) в замесочную машину и перемешивали перечисленные материалы. Материалы перемешивали в течение общего времени, составляющего примерно 2 ч, при максимальной температуре примерно 70°C. Получали однородный адгезивный состав.

Предел текучести при 71°C - измеренный с применением АТ приборов, описанных выше, при использовании зазора 4 мм - составлял более 1%; высокотемпературные характеристики полученного состава были превосходными. Липкость при комнатной температуре была хорошей, состав демонстрировал когезионное разрушение.

Адгезивный состав экструдировали на 20 см ржавой стальной трубы, подвергнутой легкой пескоструйной обработке, и наносили на адгезив путем надавливания полиэтиленовую пленку в качестве наружного слоя. Адгезивный состав сильно прижимали к трубе нажатием руки. Для такого небольшого испытания вместо экструдированного РЕ листа использовали полиэтиленовую пленку и нажатие рукой. Через два дня полиэтиленовую пленку сдирали; адгезив демонстрировал когезионное разрушение, что означает, что указанный адгезив обеспечил сохранение покрытия трубы.

Пример 2 и 3.

Аналогично тому, как описано в примере 1, приготавливали состав из 47 мас.%, нефелинового сиенита (алюмосиликата натрия-калия; Minex 10) в качестве примера 2 и 47,83 мас.%, наполнителя Al(OH)₃·5H₂O в качестве примера 3, 33,98 мас.%, аморфного полиальфаолефина (Vestoplast 702, сополимер этилена и пропилена), 18,14 мас.%, полибутена (Indopol H-300) и 0,05 мас.%, красящего материала.

Предел текучести при 71°C - измеренный с применением АТ приборов, описанных выше, при использовании зазора 2 мм - был установлен при деформации сдвига выше 0,5%; высокотемпературные характеристики полученного состава были хорошими и свойства при низких температурах были улучшены по сравнению с материалом из примера 1. Липкость при комнатной температуре была очень хорошей, указанный состав демонстрировал когезионное разрушение при нанесении на чистый металлический лист, подвергнутый пескоструйной обработке, PP пленки, применяемой для прижимания адгезива к металлическому листу.

Пример 4.

Композиция, описанная в примере 3, была приготовлена в виде предварительно сформированных 1 кг блоков и нанесена при примерно 40°C с помощью экструзии на экструдере с поперечной головкой. Коммерчески доступный высокопрочный полиэтилен высокой плотности, подходящий для защитных покрытий труб, предоставлялся в пластиковых пакетах. Согласно ISO 6964 содержание сажи в таком HDPE составляло от 2,0 до 2,6%, при этом сажа была диспергирована согласно ISO 18553 с показателем менее 3,0.

Композицию, описанную в примере 3, вместе с красителем для плоского покрытия подавали в предназначенный для резиновых смесей экструдер с широкой горловиной (большим бункером) и наносили в виде первого покрывающего слоя путем экструзии с помощью поперечной головки при примерно 40°C на 4 дюймовую (примерно 10 см) вращающуюся и поступательно движущуюся трубу. Второй экструдер наносил на эту же вращающуюся поступательно движущуюся трубу диаметром 10 см (4 дюйм) расплавленный полиэтилен высокой плотности в качестве второго слоя путем инжекции в предназначенную для нанесения плоского покрытия головку для поперечной экструзии. Система двухслойного покрытия имела очень хорошее качество.

Часть полиэтиленового покрытия разрезали и отгибали от трубы (как видно на фотографиях). Адгезив демонстрировал когезионное разрушение, т.е. адгезив оставался как на металлической трубе, так и на полиэтиленовом листе, что свидетельствует о том, что прилипание к указанным подложкам было очень хорошим.

Для испытания на свойства самовосстановления помощью сверла были сделаны два отверстия диаметром 6 мм через РЕ и адгезивный слой, при этом изначально металлический слой был виден. На следующий день отверстия оказались закрыты адгезивом, и труба была защищена от коррозии. Фотографии поврежденного покрытия и самовосстановленного покрытия показаны на фиг. 1А и 1В.

Труба с РЕ покрытием имела следующие свойства.

Время окислительной индукции (ОИТ) при 210°C согласно ISO 11357-6 составляло более 30 мин, предел текучести при растяжении согласно ISO 527-2 (при применении образцов типа 1 со скоростью 50 мм/мин) составлял более 15МПа. Относительное удлинение при разрыве при -45°C составляло более 100% согласно ISO527-2. Стойкость к растрескиванию под действием напряжения окружающей среды согласно ASTM D1693, Условие В: F0 составляла более 5000 ч. Стойкость к ультрафиолетовому излучению согласно ISO 21809-1 (излучение 7 ГДж/м²) демонстрировала дельта-MFR менее 35%. Стойкость к термическому старению согласно ISO 21809-1 (100°C/4800 ч) демонстрировала дельта-MFR менее 35%. Сопrotивление вдавливанию согласно ISO 21809-1 составляло менее 0,2 мм при 23°C и менее 0,4 мм при 80°C. Прочность при ударе при 23°C и при +60°C составляла более 7 Дж/мм согласно ISO 21809-1, Приложение Е.

Предложенная система покрытий демонстрировала отсутствие катодного отслаивания согласно способу, описанному в ISO 21809-3:2008 при 50°C при напряжении -1500 мВ на эталонном электроде

(каломельном электроде) в течение 28 дней и проявляла свойства самовосстановления. Диэлектрическая прочность всей системы, прошедшей испытание, составляла более 25 кВ.

Пример 5.

Аналогично тому, как описано в примере 1, приготавливали состав из 190 кг (51,0 мас.%) Minex 10® (Минекс 10), компания Sibelco, наполнитель; 2,5 кг красящего материала (голубого; 0,7 мас.%); 56 кг (15,0 мас.%) Vestoplast 702 (аморфного полиальфаолефина), 90 кг (24,2 мас.%) Indopol H300 (полибутена) и 34 кг (9,1 мас.%) Kraton G1750 (гидрированного аморфного полипропенового звездообразного полимера). Адгезив можно наносить, как описано в примере 4, при этом указанный адгезив проявлял такие же хорошие свойства.

Пример 6.

Ленту получали путем нанесения адгезива, полученного в примере 4, на двухстороннюю препятствующую слипанию пленку шириной 10 см и путем каландрования полиэфирного вязаного полотна шириной 10 см (квадратные отверстия 2×2 мм) в адгезив. Адгезивный слой, содержащий внутри указанное полотно, имел ширину примерно 1 мм. Ленту можно было намотать на бобину.

Металлическую трубу получали путем отрезания более 30 см заводского эпоксидного покрытия. Адгезивную ленту наносили точно вдоль края отреза и дополнительно на оставшуюся часть голого участка трубы с примерно 50% нахлестом при одновременном удалении двухсторонней препятствующей слипанию пленки. С помощью машины для нанесения покрытий Weho на адгезив и с нахлестом примерно 5 см на эпоксидное покрытие экструдировали полиолефиновый слой. Толщина слоя составляла в общей сложности примерно 5 мм. Для обеспечения хорошего сцепления между PE и эпоксидом наружный 5 см участок эпоксидного покрытия нагревали до 160°C с помощью локальных нагнетателей горячего воздуха.

Некоторые основные свойства монтажного соединения, покрытого таким способом.

Система покрытий демонстрировала отсутствие катодного отслаивания согласно ISO 21809-3:2008 при 50°C в течение 28 дней при напряжении -1500 мВ, измеренном на эталонном электроде (каломельном электроде), и проявляла свойства самовосстановления. Диэлектрическая прочность всей системы, прошедшей испытание, составляла более 25 кВ. Наблюдалось отсутствие расслоения и когезионное разрушение (на подложке остается пленка адгезива) внутреннего слоя при тепловом старении (60°C в течение 100 дней); прочность на отрыв наружного слоя от подложки: более 0,2 Н/мм при комнатной температуре; прочность при ударе при комнатной температуре более 30 Дж; сопротивление вдавливанию: более 1 кг/мм² при комнатной температуре и при 60°C.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Металлическая труба, по меньшей мере на один участок которой нанесена система полиолефинового покрытия, состоящая из следующих слоев:

адгезива на основе полиолефина;

слоя полиэтиленового (PE) или полипропиленового (PP) покрытия;

при этом адгезив на основе полиолефина содержит органическую фазу, состоящую из по существу насыщенных углеводородов, при этом признак "состоящий из по существу насыщенных углеводородов" означает, что средняя ненасыщенность органической фазы составляет примерно 1 мол.% или менее, и/или, относительно органической фазы адгезива, 1 эквивалент этиленовой ненасыщенности или менее на молекулярную массу 5000, и при этом указанный адгезив содержит аморфный полипропилен, сополимеры этилена и пропилена или (со)полимеры поли(изо)бутилена, при этом указанный адгезив является текучим при приложении давления 10 кгс/см²,

при этом PE или PP покрытие представляет собой сплошной слой вдоль участков трубы, на которые нанесено покрытие, и имеет толщину от 1 до 10 мм, и

при этом указанный адгезив на основе полиолефина приклеен как к металлической трубе, так и к указанному PE или PP покрытию.

2. Металлическая труба, по меньшей мере на один участок которой нанесена система полиолефинового покрытия, расположенная вокруг указанной металлической трубы, при этом металлическая труба не содержит эпоксидного покрытия на участке, на котором имеется система полиолефинового покрытия, при этом указанная система покрытия содержит

адгезив на основе полиолефина, находящийся в прямом контакте с металлической трубой;

слой PE или PP покрытия;

при этом адгезив на основе полиолефина содержит органическую фазу, состоящую из по существу насыщенных углеводородов, при этом выражение "состоящий из по существу насыщенных углеводородов" означает, что средняя ненасыщенность органической фазы составляет примерно 1 мол.% или менее, и/или, относительно органической фазы адгезива, 1 эквивалент этиленовой ненасыщенности или менее на молекулярную массу 5000, и при этом указанный адгезив содержит аморфный полипропилен, сополимеры этилена и пропилена или (со)полимеры поли(изо)бутилена, при этом указанный адгезив является текучим при приложении давления 10 кгс/мм²,

при этом РЕ или РР покрытие представляет собой сплошной слой вдоль участков трубы, на которые нанесено покрытие, и имеет толщину от 1 до 10 мм,

и при этом указанный адгезив на основе полиолефина приклеен как к металлической трубе, так и к указанному РЕ или РР покрытию.

3. Металлическая труба по п.2, где система покрытия дополнительно содержит противокоррозионный защитный слой хромата, фосфата, бората, нитрита или молибдата толщиной от 2 до 200 нм, расположенный на металлической трубе, причем адгезив на основе полиолефина приклеен к металлической трубе указанным противокоррозионным защитным слоем.

4. Металлическая труба по любому из пп.1-3, где толщина адгезива составляет от 0,3 до 5 мм.

5. Металлическая труба по любому из пп.1-4, где наружный диаметр указанной металлической трубы составляет от примерно 60,3 мм (2 дюймов) до примерно 2540 мм (100 дюймов).

6. Металлическая труба по любому из пп.1-5, где адгезив на основе полиолефина содержит органическую фазу, при этом степень этиленовой ненасыщенности указанной органической фазы составляет примерно 0,2 мг-экв./г или менее, предпочтительно примерно 0,02 мг-экв./г или менее.

7. Металлическая труба по любому из пп.1-6, где адгезив на основе полиолефина имеет предел текучести при 90°C при деформациях более 1%, предпочтительно 2% или более при измерении при 10 рад/с при повышенной деформации.

8. Металлическая труба по любому из пп.1-7, где РЕ или РР слой состоит по существу из - необязательно реакционноспособного - полиэтилена высокой плотности (HDPE), полиэтилена средней плотности (MDPE), линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), полиэтилена низкой плотности (LDPE) или изотактического или синдиотактического РР.

9. Металлическая труба по п.8, где сплошной РЕ слой представляет собой HDPE.

10. Металлическая труба по любому из пп.1-9, где РЕ или РР не является поперечно-сшитым.

11. Металлическая труба по любому из пп.1-10, где указанный участок металлической трубы представляет собой монтажное соединение, причем толщина адгезива на основе полиолефина составляет от 0,5 до 2 мм, толщина РЕ или РР составляет от 1 до 5 мм.

12. Металлическая труба по любому из пп.1-10, где указанный участок металлической трубы по существу представляет собой всю трубу, причем толщина адгезива на основе полиолефина составляет от 0,5 до 4 мм.

13. Способ получения металлической трубы по любому из пп.1-10 и 12, согласно которому адгезив на основе полиолефина и РЕ или РР слои наносят по существу по всей длине трубы путем экструзии на металлическую трубу.

14. Способ получения металлической трубы по п.11, где монтажное соединение имеет покрытие, при этом адгезив на основе полиолефина наносят путем экструзии на голый участок металлической трубы, при этом РЕ или РР слой наносят путем экструзии на указанный адгезив и небольшую часть заводского покрытия, при этом заводское покрытие нагревают, чтобы обеспечить надлежащее присоединение путем сплавления слоя РЕ или РР покрытия к заводскому покрытию.

15. Способ получения металлической трубы по п.11, где монтажное соединение имеет покрытие, причем указанный адгезив на основе полиолефина наносят на голый участок металлической трубы в виде двусторонней липкой ленты, при этом РЕ или РР слой наносят путем экструзии на адгезив и небольшую часть заводского покрытия, при этом указанное заводское покрытие нагревают, чтобы обеспечить надлежащее присоединение путем сплавления слоя РЕ или РР покрытия к заводскому покрытию.

16. Металлическая труба с покрытием по любому из пп.1-12 или получаемая согласно способу по пп.13-15, где указанная труба с покрытием на участке, на который нанесена система полиолефинового покрытия, демонстрирует согласно способам, описанным в ISO 21809-1 или -3:

а) отсутствие катодного отслаивания при 50°C в течение 28 дней при измеренном напряжении на эталонном электроде -1500 мВ (каломельный электрод), с проявлением свойств самовосстановления;

б) отсутствие расслоения и когезионного разрушения (на подложке остается пленка адгезива) внутреннего слоя при тепловом старении при 60°C в течение 100 дней;

в) прочность на отрыв наружного слоя от подложки более 0,2 Н/мм при комнатной температуре (на подложке остается пленка адгезива и проявляется когезионное разрушение);

г) диэлектрическую прочность более 5 кВ на мм покрытия, при этом диэлектрическая прочность общей системы составляет более 25 кВ при минимальной толщине покрытия 3 мм;

е) прочность при ударе при комнатной температуре более 30 Дж;

ф) сопротивление вдавливанию более 1 кг/мм² при комнатной температуре и при 60°C.

17. Металлическая труба с покрытием по п.16, где полиолефиновое покрытие является стабильным более 5000 ч при проектной температуре согласно ASTM D1693 (в агрессивных грунтовых условиях; условие В: F0) в случае трубы с системой полиолефинового покрытия согласно настоящему изобретению с РЕ покрытием, и ASTM D1693-08 (условие А: F0) в случае трубы с системой полиолефинового покрытия согласно настоящему изобретению с РР покрытием.

Фотография 1А



Фотография 1В



Фиг. 1А и 1В