



УКРАЇНА

(19) **UA**  
(51) МПК(11) **122490**(13) **C2**

**F16L 58/10** (2006.01)  
**F16L 58/18** (2006.01)  
**B32B 7/12** (2006.01)  
**B32B 15/085** (2006.01)  
**B32B 1/08** (2006.01)  
**C09D 123/06** (2006.01)  
**C09D 123/10** (2006.01)  
**C09J 123/08** (2006.01)  
**C09J 123/10** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

(21) Номер заявки: **а 2017 08876**  
(22) Дата подання заявки: **17.02.2016**  
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **26.11.2020**  
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **15155467.2**  
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **17.02.2015**  
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **EP**  
(41) Публікація відомостей про заявку: **25.01.2018, Бюл.№ 2**  
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **25.11.2020, Бюл.№ 22**  
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: **PCT/EP2016/053356, 17.02.2016**

(72) Винахідник(и):  
**Веллс Едвін (US),  
Ван Бьоген Леонард (NL),  
Янсен Норберт (DE)**  
(73) Володілець (володільці):  
**Й ВАН БЬОГЕН БЕХЕР Б.В.,  
Machteldstraat 11, 3223 HJ Hellevoetsluis,  
The Netherlands (NL),  
БОРЕАЛІС АГ,  
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19, 1220  
Vienna, Austria (AT)**  
(74) Представник:  
**Шпакович Тетяна Іванівна, реєстр. №240**  
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:  
**UA100514 C2, 10.01.2013  
EP 2204427 A1, 07.07.2010  
CN 103602273 A, 26.02.2014**

**(54) МЕТАЛЕВІ ТРУБИ ІЗ ШАРОМ АНТИКОРОЗІЙНОГО ПОЛІОЛЕФІНОВОГО ПОКРИТТЯ****(57) Реферат:**

Даний винахід належить до металевої труби, на щонайменше одну ділянку якої нанесена система поліолефінового покриття, що складається з наступних шарів: (а) необов'язково протикорозійного захисного шару хромату, фосфату або іншої солі; (б) адгезиву на основі поліолефіну, переважно товщиною від 0,3 до 5 мм; (с) шару РЕ або РР покриття, переважно товщиною від 1 до 10 мм; (д) необов'язково шару для посилення адгезії, розташованого між адгезивом на основі поліолефіну та РЕ або РР шаром; при цьому адгезив на основі поліолефіну містить органічну фазу, що складається з по суті насичених вуглеводнів, причому зазначений адгезив містить аморфний поліпропілен, співполімери етилену та пропілену або

**UA 122490 C2**

(спів)полімери полі(ізо)бутилену, при цьому зазначений адгезив є текучим при прикладанні тиску  $10 \text{ кгс/см}^2$ , при цьому РЕ або РР покриття являє собою суцільний шар, розташований поверх ділянки з покриттям, причому зазначений адгезив на основі поліолефіну приклеюється як до металевої труби, так і до зазначеного РЕ або РР покриття.

Даний винахід відноситься до металевих труб із шаром антикорозійного поліолефінового покриття, розташованим навколо зазначеної металевої труби, та до способу одержання таких труб.

Більш конкретно, даний винахід відноситься до металевої труби із системою поліолефінового покриття та способу забезпечення металевої труби із системою поліолефінового покриття для захисту зазначеної металевої труби від корозії та інших шкідливих та руйнуючих впливів та сил, які викликані навколишнім середовищем та впливають на термін служби та роботу труби.

Крім того, даний винахід відноситься до застосування зазначеної системи поліолефінового покриття для нанесення покриття на ділянки труб, такі як монтажні з'єднання.

Рівень техніки

Металеві труби, такі як сталева труба, покрита належним чином одним або більше шарами термопластичного матеріалу або матеріалу, який термозатвердіває, проявляють високу стійкість до корозії, що виникає в умовах корозійного оточення. Із цієї причини таку металеву трубу з покриттям використовують у найрізноманітніших областях техніки, наприклад, у трубопроводах для подачі сирової нафти або природного газу, розподільних трубах газопроводу та водопровідних трубах. Зокрема, у трубопроводах для подачі сирової нафти або природного газу звичайно використовують сталеві труби з покриттям, оскільки такі трубопроводи, як правило, встановлені у суворих навколишніх умовах.

У відомому рівні техніки описані численні системи протикорозійних захисних покриттів. Звичайні протикорозійні захисні системи включають системи покриттів, що містять різні шари матеріалів, термоусадкові муфти та стрічки, необов'язково, забезпечені адгезивними шарами, та комбінації таких систем.

У даній галузі техніки розрізняють покриття, які наносять на заводі (що звичайно покривають більшу частину труби) та покриття, які наносять на місці експлуатації на невеликі ділянки, які не мають покриття внаслідок необхідності з'єднувати труби зварюванням. Труби із заводськими покриттями також називають трубами "з попередньо нанесеним покриттям", трубами з нанесеним на заводі покриттям і т.п.

У цілому, до промислових способів одержання сталевих труб з попередньо нанесеним покриттям відносяться наступні способи: Поверхню сталевих труб очищають за допомогою піскоструминної обробки. Потім сталеву трубу нагрівають за допомогою індукційного нагрівання для нанесення необов'язково застосовуваного протикорозійного захисного шару, наприклад, для нанесення хроматів, фосфатів і т.п. Обов'язковим шаром на нагрітій трубі є ґрунтувальний шар, звичайно епоксидне покриття. Епоксидне покриття затвердіває за рахунок тепла металевої труби та його часто називають "наплавленим епоксидним покриттям". Нанесення епоксидних покриттів являє собою процес, що вимагає твердого технологічного контролю. Епоксидне покриття наносять у вигляді порошку, який є вибухонебезпечним. Крім того, якість епоксидного покриття дуже залежить від якості очищення (піскоструминного очищення та видалення будь-якого пилу) та, наприклад, вмісту вологи у повітрі при нанесенні покриття. Проте, епоксидні покриття промислово випускаються протягом багатьох років.

Для поліпшення захисту можна застосовувати додаткові шари, наприклад, поліолефінові покриття з поліетилену або поліпропілену товщиною декілька міліметрів. При нанесенні такого поліолефінового шару звичайно необхідно використовувати додаткові адгезивні шари між епоксидним покриттям та поліолефіновим шаром.

У US 2004/0191515 описане покриття труб, застосовуване, зокрема, для підводних трубопроводів, призначених для транспортування сирової нафти. Звичайно такі покриття складаються із захисного покриття на основі епоксиду, яке наносять на сталеву трубу, яку потім покривають шаром гідротехнічного бетону для морських споруджень. Таке покриття містить шар співполімеру поліпропілену або поліетилену, змішаного з поліпропіленовим або поліетиленовим спеченим матеріалом, який наносять між захисним покриттям на основі епоксиду та шаром гідротехнічного бетону для морських споруджень із метою посилення опору зсуву запропонованої системи покриттів.

У US 5817413 та US 6033776 описана стрічка для трубопроводу з великим опором на зсув, що містить підкладку, на одній з поверхонь якої міститься адгезивний шар на основі каучуку, застосовуваний на сталевій трубі з епоксидним покриттям.

У US 6589346 обговорюється технічна проблема, що зустрічається при захисті від корозії сталевих труб та трубопроводів, призначених для підземної установки. Звичайний спосіб включає піскоструминну обробку поверхні сталевих труб, нанесення на зазначену поверхню епоксидного шару та покриття його поліолефіновим обшивальним матеріалом, таким як HDPE або PP стрічка. При застосуванні стрічки як обшивального матеріалу, при якому зазначену стрічку

спірально намотують навколо труб, можуть виникати слабкі з'єднання у зоні нахльосту та може мати місце погане покриття радіальних або поздовжніх зварених з'єднань. Крім того, вважається, що спірально згорнутий обшивальний матеріал приводить до поганого прилипання епоксидного покриття до труби при низькій температурі.

5 Існує ряд інших систем, таких як поліуретанове покриття, нанесене на наплавлене епоксидне покриття, або деякі типи стрічок.

В умовах експлуатації крім перерахованих труб із промисловими покриттями (труб з нанесеними на заводі покриттями або труб із заводськими покриттями) необхідно використовувати муфти, що складаються із покриттів, на тому місці, де примикаючі труби приварюють одну до іншої (на монтажних з'єднаннях або кільцевих зварних швах). Для такого застосування пропонується використовувати багато систем.

10 У WO 00/52381 запропонована термоусадкова муфта для герметизації зварного з'єднання металевих труб з покриттям, при цьому між кінцевими частинами муфти та краями покриття наносять герметик або адгезив. Адгезив може являти собою термоплавкий адгезивний склад на основі поліаміду. Герметик переважно являє собою суміш атактичного поліпропілену та поліізобутену, необов'язково разом з речовиною для підвищення клейкості.

У CA 2308802 описана поліолефінова термоусадкова муфта з усадкою при нагріванні, яку можна розмістити на голі зварні з'єднання трубопроводів з поліпропіленовим покриттям. Поліпропіленові покриття, які звичайно складаються з комбінації епоксиду/адгезиву/поліпропілену, застосовують для високотемпературних трубопроводів. Для розміщення такої поліолефінової термоусадкової муфти з усадкою при нагріванні на зварні з'єднання труб з поліпропіленовим покриттям необхідно, щоб адгезив склеював кінцеві краї термоусадкової муфти з кінцевими краями пропіленових покриттів із забезпеченням належного ущільнення.

20 У US 6355318 також описана система на основі термоусадкової муфти для захисту зварних з'єднань попередньо ізольованих труб. На місці експлуатації попередньо ізольовані труби з'єднують шляхом приварювання підвідної труби, яка продовжується за межами ізоляційного матеріалу, після чого зварне з'єднання ізолюють шляхом розміщення термоусадкової муфти. Важлива вимога у відношенні такої термоусадкової муфти, як уже пояснювалося вище, полягає в тому, що вона забезпечує водонепроникне з'єднання та механічний захист ізоляційному матеріалу та тому повинна дуже добре прилипати до ізоляційного матеріалу, а також до труби. Із цією метою адгезивну композицію наносять між краями ізоляційного матеріалу та термоусадкової муфти.

25 У US 6465547, US 6569915 та US 6794453 описане покриття або ізоляційні склади на основі поперечно зшитого поліпропілену.

30 Ще одна система термоусадкових муфт описана у US 2004/0028862. Зокрема, ця заявка на патент відноситься до з'єднання та ущільнення країв, що перекриваються термоусадкових намотуваних полімерних муфт. Такі муфти містять зовнішній шар термоусадкового поліолефінового матеріалу та внутрішній шар адгезива, який приклеює муфту до підкладки. Зазначену муфту намотують на зварене з'єднання трубопроводу, потім нагрівають, щоб викликати усадку муфти. Перед стадією термоусадки перекривані краї муфти покривають латкою для запобігання прослизання перекриваних кінців при термоусадці та наступного сповзання нахльосткового з'єднання.

40 Поліолефіновий адгезив описаний у EP2081761. Такий адгезив можна нанести на голі труби або на труби, покриті епоксидом або поліолефінами. Крім того, адгезив можна покрити сумішами ізобутилен/наповнювач, які наносять у вигляді стрічки, при цьому суміш поліізобутилен/наповнювач розміщується на поліетиленовій або поліпропіленовій стрічці. Додаткові запропоновані можливості включають нанесення адгезиву на монтажні з'єднання та додаткове застосування термоусадкових муфт.

50 Заводська система покриттів, що поставляється під торговельною назвою Stopaq® (Стопак) FAST, містить первинне покриття, що складається з нанесеного холодним способом обгорненого покриття заводського виготовлення на основі незшитого, некристалічного, монолітного в'язкого полімеру, та зовнішній шар, розташований на стрічці, що містить зовнішній шар товстостінного, радіаційно-зшитого поліетилену високої щільності на адгезиві для забезпечення механічного захисту.

55 Існує додаткова заводська система покриттів, що поставляється під торговельною назвою Pritec® (Притік) компанією Bredero Shaw, що містить внутрішній шар бутилкаучукового адгезива та поліетиленове екструдоване верхнє покриття.

60 Завдання даного винаходу полягає у забезпеченні системи покриттів, яка легко піддається нанесенню та забезпечує систему покриттів з дуже гарними властивостями.

Крім того, було б краще, щоб така система забезпечувала ефективне застосування системи покриттів на монтажних з'єднаннях, тобто забезпечувала покриття ділянок голих металевих труб на місці експлуатації з одночасним забезпеченням дуже гарних властивостей.

Короткий опис винаходу

У даному винаході описана металева труба, на щонайменше одну ділянку якої нанесена система поліолефінового покриття, що складається з наступних шарів:

- a. необов'язково, протикорозійного захисного шару хромату, фосфату або іншої солі, розташованого на металевій трубі;
- b. адгезиву на основі поліолефіну, переважно товщиною від 0,3 до 5 мм;
- c. шару РЕ або РР покриття, переважно товщиною від 1 до 10 мм;
- d. необов'язково, шару для посилення адгезії, розташованого між адгезивом на основі поліолефіну та РЕ або РР шаром;
- e. необов'язково, додаткових шарів із зовнішньої сторони РЕ або РР шару;

при цьому адгезив на основі поліолефіну містить органічну фазу, що складається з по суті насичених вуглеводнів, причому зазначений адгезив містить аморфний поліпропілен, співполімери етилену та пропилену або (спів)полімери полі(ізо)бутилену, при цьому зазначений адгезив є текучим при прикладанні тиску 10 кгс/см<sup>2</sup>, при цьому РЕ або РР покриття являє собою суцільний шар, розташований на покритій частині, причому зазначений адгезив на основі поліолефіну приклеюється як до металевої труби, так і до зазначеного РЕ або РР покриття.

Крім того, даний винахід забезпечує металеву трубу, на щонайменше одну ділянку якої нанесений шар антикорозійного поліолефінового покриття, розташований навколо зазначеної металевої труби, при цьому металева труба не містить епоксидного покриття на ділянці, на якій є антикорозійне поліолефінове покриття, при цьому зазначена металева труба містить

- a. необов'язково, протикорозійний захисний шар хромату, фосфату або іншої солі;
- b. адгезив на основі поліолефіну, що знаходиться в прямому контакті з металевим та/або протикорозійним захисним шаром, переважно товщиною від 0,3 до 5 мм;
- c. шар РЕ або РР покриття, переважно товщиною від 1 до 10 мм;
- d. необов'язково, шар для посилення адгезії, розташований між адгезивом на основі поліолефіну та РЕ або РР шаром;

при цьому адгезив на основі поліолефіну містить органічну фазу, що складається з по суті насичених вуглеводнів, причому зазначений адгезив містить аморфний поліпропілен, співполімери етилену та пропилену або (спів)полімери полі(ізо)бутилену, при цьому зазначений адгезив є текучим при прикладанні тиску 10 кгс/см<sup>2</sup>, при цьому РЕ або РР покриття являє собою суцільний шар, розташований поверх ділянки з покриттям, причому зазначений адгезив на основі поліолефіну приклеюється як до металевої труби, так і до зазначеного РЕ або РР покриття.

Відповідно до одного із кращих варіантів реалізації адгезив на основі поліолефіну переважно складається з органічної фази та неорганічної фази, при цьому органічна фаза містить аморфний поліолефін з температурою розм'якшення по кільцю та кулі від 75 до 180 °С та другий аліфатичний матеріал з температурою склування (T<sub>g</sub>) приблизно -5 °С або нижче та кінематичною в'язкістю 4500 мм<sup>2</sup>/с при 100 °С або менше, при цьому зазначені органічні компоненти присутні у масових співвідношеннях від 95/5 до 10/90 (зазначений полімер відносно зазначеного другого матеріалу); неорганічна фаза містить наповнювач, при цьому зазначений наповнювач присутній у загальному складі у кількості щонайменше приблизно 15 % мас. Такий адгезив на основі поліолефіну є в'язкоеластичним під тиском, але не тече при впливі тільки світлового тиску. Тому зазначений адгезивний шар не проявляє схильності до провисання або зсуву.

Докладний опис винаходу

У даному винаході запропонована металева труба, щонайменше частково покрита системою поліолефінового покриття.

Відповідно до одного з варіантів реалізації даного винаходу система покриттів складається з наступних шарів:

- a. необов'язково, протикорозійного захисного шару хромату, фосфату або іншої солі, розташованого на металевій трубі;
- b. адгезиву на основі поліолефіну, переважно товщиною від 0,3 до 5 мм;
- c. шару РЕ або РР покриття, переважно товщиною від 1 до 10 мм;
- d. необов'язково, шару для посилення адгезії, розташованого між адгезивом на основі поліолефіну та РЕ або РР шаром;
- e. необов'язково, додаткових шарів із зовнішньої сторони РЕ або РР шару.

Згідно з іншим варіантом реалізації металева труба має щонайменше часткове покриття, нанесене на одну з її ділянок у вигляді шару антикорозійного поліолефінового покриття, розташованого навколо зазначеної металевої труби, при цьому металева труба не містить епоксидного покриття на ділянці, на якій є антикорозійне поліолефінове покриття, при цьому

5 зазначена металева труба містить

- a. необов'язково, протикорозійний захисний шар хромату, фосфату або іншої солі;
- b. адгезив на основі поліолефіну, що знаходиться у прямому контакті з металевим та/або протикорозійним захисним шаром, переважно товщиною від 0,3 до 5 мм;
- c. шар PE або PP покриття, переважно товщиною від 1 до 10 мм;
- 10 d. необов'язково, шар для посилення адгезії, розташований між адгезивом на основі поліолефіну та PE або PP шаром;

Відповідно до обох варіантів реалізації адгезив на основі поліолефіну містить органічну фазу, що складається з по суті насичених вуглеводнів, причому зазначений адгезив містить аморфний поліпропілен, співполімери етилену та пропілену або (спів)полімери

15 полі(ізо)бутилену, є текучим при прикладанні тиску 10 кгс/мм<sup>2</sup>, шар PE або PP покриття являє собою суцільний шар та поліолефіновий адгезив приклеюється як до металевої труби, так і до зазначеного PE або PP покриття.

Згідно із усіма варіантами реалізації адгезив на основі поліолефіну є таким, що не затвердіває, тобто він по суті зберігає однакові фізичні властивості протягом свого терміну

20 служби протягом багатьох років. Отже, під час терміну служби адгезиву він має текучість. Для забезпечення такої тривалої текучості адгезив на основі поліолефіну не повинен бути ні поперечно зшитим, ні здатним до зшивання (при природніх умовах). Отже, адгезиви на основі бутилкаучуку (98 % бутену, 2 % ізопрену) містять значну кількість полімеру з ненасиченістю приблизно 2 % мол., якщо зазначений полімер є незшитим. Якщо полімер є незшитим, каучук

25 буде текучим, але не стабільним з роками. У випадку якщо бутилкаучук є поперечно зшитим, яким він звичайно буває, тоді адгезив не буде текучим.

У контексті даного винаходу вираз "що складається з по суті насичених вуглеводнів" означає, що середня ненасиченість органічної фази повинна становити приблизно 1 % мол. або менше, переважно приблизно 0,5 % мол. або менше, та/або, відносно органічної фази адгезиву,

30 повинна становити приблизно 1 еквівалент етиленової ненасиченості або менше на молекулярну масу 5000, переважно, приблизно 1 еквівалент етиленової ненасиченості або менше на молекулярну масу 10000 (0,01 мг-екв./г) та навіть більш переважно приблизно 1 еквівалент етиленової ненасиченості або менше на молекулярну масу 20000 та навіть більш

35 переважно приблизно 1 еквівалент етиленової ненасиченості або менше на молекулярну масу 50000 (0,002 мг-екв./г).

Під тиском адгезив на основі поліолефіну є липким, при 23 °C адгезив на основі поліолефіну переважно є липким по відношенню до підкладки, щонайменше коли зазначений склад притискають до підкладки. Такому складу можна надати адгезії, достатньої для приклеювання

40 матеріалу до поверхні та при приклеюванні зазначений склад проявляє когезійне руйнування.

Підходяще випробування для визначення липкості - за аналогією з EN 12068 – проводять у такий спосіб: смужку матеріалу довжиною 25 см та шириною 5 см (товщиною від 1,4 до 2 мм) притискають протягом 10 секунд до чистої сталевий пластини під дією 10 кг-сили на 1 см<sup>2</sup> таким чином, щоб повітря не попадало під смужку адгезиву. Після цього зразок зберігають протягом 24 годин при 23 °C та досліджують склад у випробуванні на відшаровування під кутом у 90°,

45 наприклад, за допомогою розривної випробувальної машини. Адгезив на основі поліолефіну згідно із даним винаходом проявляє когезійне руйнування, при цьому частина матеріалу залишається приклеєною до поверхні металу. Адгезив на основі поліолефіну переважно є липким під дією приблизно 5 кг-сили на см<sup>2</sup> та навіть більш переважно 2 кг-сили на см<sup>2</sup>.

Відповідно до обох варіантів реалізації адгезив на основі поліолефіну переважно складається переважно з органічної фази та неорганічної фази, при цьому органічна фаза містить аморфний поліолефін з температурою розм'якшення по кільцю та кулі від 75 до 180 °C та другий аліфатичний матеріал з Tg приблизно -5 °C або нижче та кінематичною в'язкістю 4500 мм<sup>2</sup>/с при 100 °C або менше, при цьому зазначені органічні компоненти присутні в масових співвідношеннях від 95/5 до 10/90 (зазначений полімер відносно зазначеного другого

55 матеріалу); неорганічна фаза містить наповнювач, при цьому у загальному складі зазначений наповнювач присутній у кількості щонайменше приблизно 15 % мас.

PE або PP покриття являє собою суцільний шар, що означає, що - на ділянці, на яку нанесене зазначене покриття - PE або PP покриття зчіплюється саме із собою шляхом термічної сплавки (за допомогою зварювання). Таке поліолефінове покриття надає механічну

міцність системі покриттів та, відповідно, перевага даного винаходу полягає у тому, що завдяки термосплавленому поліолефіновому шару механічні властивості є оптимальними.

Для забезпечення суцільного шару РЕ або РР покриття краще екструдують поверх ділянки труби, на яку наносять систему покриттів згідно із даним винаходом. Однак також можна застосовувати нагріті стрічки, які намотують на трубу згідно ISO NORM 21809-3, частина 5B та 5E. У зазначеній системі РЕ або РР стрічки нагрівають до такої температури, що частини стрічок, які перекриваються, сплавляються одна з іншою. Навпаки, застосовувані у холодному стані стрічки з РР або РЕ плівкою та адгезивом, нанесені при температурах нижче, наприклад, 50 °С, не є суцільними у сенсі даного винаходу, оскільки з'єднання РЕ або РР шарів відбувається через адгезив.

Система покриттів згідно з даним винаходом дозволяє наносити адгезив та покриття у вигляді заводського покриття при набагато більш низькій температурі, ніж звичайно можливо при застосуванні епоксидних покриттів. Можна запобігти пов'язаним з нагріванням аваріям металевих труб при 200 °С або загрози вибуху внаслідок застосування порошкоподібного епоксиду, при цьому система покриттів згідно з даним винаходом набагато менш чутлива до умов нанесення, ніж звичайно використовувані напілені епоксидні системи. Крім того, при застосуванні запропонована система покриттів має властивості самовідновлення. Додатковою перевагою, зокрема, для труб з РЕ покриттям, є те, що зазначене покриття більш стійке до ультрафіолетового випромінювання та, отже, труби з таким покриттям проявляють по суті кращу стійкість при зберіганні під відкритим небом, ніж труби з епоксидним покриттям.

Система покриттів згідно з даним винаходом дозволяє наносити адгезив та покриття у вигляді покриття монтажного з'єднання. При застосуванні на місці експлуатації – яке може бути на березі або у відкритому морі – при нанесенні покриття на монтажні з'єднання запропонована система забезпечує високоавтоматизовану систему з покриттям дуже високої якості, у якій використовують менше компонентів та/або яка є менш небезпечною, ніж системи покриттів монтажних з'єднань, застосовувані на відомому рівні. Наприклад, термоусадкові муфти звичайно нагрівають за допомогою нагрівачів з відкритим полум'ям. Система покриттів згідно з даним винаходом усуває необхідність застосування такого відкритого полум'я.

Товщина адгезиву на основі поліолефіну, нанесеного на металеву трубу, звичайно становить від приблизно 0,2 мм або більше до приблизно 7 мм або менше, переважно від приблизно 0,3 мм або більше до приблизно 5 мм або менше, переважно від 0,8 мм до 3 мм та навіть більш переважно приблизно 2,5 мм або менше.

Товщина шару РЕ або РР покриття переважно становить від приблизно 1 до приблизно 10 мм, переважно від приблизно 2 до приблизно 5 мм. Менша товщина аж до 0,5 мм та більша товщина до 100 мм є рівною мірою можливими, але малопоширеними.

Кращі величини товщини адгезивного шару переважно комбінують із кращими діапазонами РЕ або РР покриття.

#### Опис фігур

Для випробування на властивості самовідновлення за допомогою свердла був зроблений отвір діаметром 6 мм через РЕ та адгезивний шар, який був нанесений на металеву трубу за допомогою екструзії. Спочатку металева труба була видна. Через приблизно 20 годин отвір був закритий адгезивом, та труба була захищена від корозії. Фотографії ушкодженого покриття та самовідновленого покриття показані на ФІГ. 1А та 1В.

#### Металева труба

Металеві або сталеві труби звичайно застосовують у нафтогазовій промисловості або для транспортування води. Як правило, такі труби мають зовнішній діаметр від приблизно 33,7 мм (внутрішній діаметр 25 мм (1 дюйм)) до приблизно 2540 мм (100 дюймів). Кращими є діаметри сталевих труб у діапазоні від приблизно 60,3 мм (2 дюймів) до приблизно 1625 мм (60 дюймів).

Труби можуть мати покриття із внутрішньої сторони, причому таке покриття наносять переважно перед нанесенням покриття на зовнішню сторону труби. Однак нанесення покриття усередині також можна виконати після нанесення покриття із зовнішньої сторони.

Перед нанесенням покриття металеву трубу звичайно піддають піскоструминній обробці для збільшення адгезії нанесеного шару та забезпечення чистоти згідно ISO 8501. Одна з переваг даного винаходу полягає у тому, що піскоструминна обробка у цілому є корисною, але деяка кількість оксиду заліза (іржі), що залишився, або присутність деякої кількості пилу або часток солі не заподіює шкоди з погляду корозійної стійкості або робочих характеристик покриття на металевій трубі. Тому піскоструминна обробка може не бути необхідною, що являє собою особливу перевагу у випадку застосування систем поліолефінового покриття на монтажних з'єднаннях.

Як додатково описано нижче, після піскоструминної обробки можна нанести антикорозійний шар солі металу, хоча, це не потрібно.

За наявності антикорозійного шару товщина зазначеного шару звичайно становить від приблизно 1 до 1000 нанометрів, переважно приблизно від 2 до 200 нм.

5 Антиккорозійний засіб, який можна використовувати для одержання антикорозійного шару, можна вибрати з відомих антикорозійних засобів для запобігання корозії металів, таких як залізо або сталевий матеріал. Антиккорозійний засіб переважно являє собою сіль металу. Приклади антикорозійного засобу включають солі металів хромової кислоти (хромати), такі як хромат натрію, хромат калію, хромат цинку, хромат магнію та хромат хрому; солі металів фосфорної

10 кислоти (фосфати), такі як дигідрофосфат натрію, дигідрофосфат калію, тринатрій фосфат, трикалій фосфат, гідрофосфат магнію та фосфат цинку; борати, такі як борат натрію та борат калію; нітрити, такі як нітрит натрію та нітрит калію; та молібдати, такі як молібдат натрію.

Антикорозійний шар можна нанести на металеву трубу шляхом нанесення розчину у воді, спирті або т.п. та сушінню покриття. За необхідності можна застосовувати нагрівання.

15 Металеву трубу можна нагрівати шляхом індукційного нагрівання для висушування металевої труби та/або підтримки металевої труби при температурі вище точки роси вологи у повітрі. Як правило, достатнім є нагрівання до приблизно 50 °C або менше, переважно приблизно 40 °C або менше.

Як ясно з викладеного вище, металева труба не має епоксидного покриття на зовнішній стороні труби на ділянці, на якій є система поліолефінового покриття згідно з даним винаходом.

20 У випадку застосування системи поліолефінового покриття у вигляді заводської системи покриттів, епоксидне покриття на зовнішній стороні металевої труби відсутнє. Така труба з покриттям буде мати зовнішні кінці, які не мають покриття або на яких покриття вилучене перед зварюванням. Монтажні з'єднання можуть являти собою будь-яку доступну систему.

25 Як правило, на заводі труби покривають по всій довжині та після цього покриття видаляють із кінцевих ділянок труби (звичайно 10-30 см), що дозволяє одержати голу металеву ділянку та гарантувати, що зварювання не пошкодить покриття. Простим способом видалення покриття на кінці труб є застосування тефлонової плівки (після піскоструминного очищення, але перед нанесенням покриття), яку обмотують навколо кінця труби. Систему покриттів можна легко

30 видалити із труби на ділянці, на яку нанесена така тефлонова стрічка.

Перевага системи покриттів згідно з даним винаходом з урахуванням її самовідновлення та текучих властивостей полягає у тому, що на ділянці розрізу системи покриттів адгезив небагато витискається з-під PE або PP покриття на відкрите місце. Тим самим, запобігається будь-яке попадання вологи (яке через багато років в умовах експлуатації може привести до відшаровування покриття та корозії).

35 Низька температура, при якій систему поліолефінового покриття згідно з даним винаходом можна нанести на заводі, являє собою перевагу, оскільки можна спочатку покрити внутрішню сторону труби теплочутливим покриттям та після цього нанести зовнішнє покриття, тому що нагрівання металевої труби до температури більше 60 °C не потрібно.

40 У випадку якщо систему поліолефінового покриття згідно з даним винаходом наносять як монтажне з'єднання, металева труба може містити будь-яке доступне заводське покриття, у тому числі епоксидне покриття.

Адгезив на основі поліолефіну

Адгезив на основі поліолефіну наносять безпосередньо на металеву трубу.

45 Особлива перевага даного винаходу полягає у тому, що металеву трубу не потрібно нагрівати до високих температур, наприклад, температур вище 60 °C. Це контрастує з нанесенням на металеві труби епоксидних покриттів, які звичайно потребують температури вище 150 °C та більш конкретно більше 180 °C. Можна використовувати температури аж до 240 °C, хоча, як правило, при нанесенні епоксидного покриття температура становить

50 приблизно 200 °C. Застосування епоксидних покриттів має й інші недоліки, такі як використання порошку, який може бути вибухонебезпечним (зокрема, при застосуванні разом з гарячими трубами). Крім того, нанесення епоксидного порошку необхідно здійснювати у ретельно контрольованих умовах, що включають низьку вологість.

Адгезив на основі поліолефіну забезпечує дуже гарну адгезію, тривалу стабільність, характеристики самовідновлення, хімічну стійкість та високий імпеданс. Тому такий склад дуже підходить для застосування як адгезив. Адгезив на основі поліолефіну має дуже низьку проникність для вологи або газу. Відповідно, такий адгезив запобігає утворенню водою крапельок на металевій поверхні, а також перешкоджає росту анаеробних бактерій. Тому запропонований склад дуже підходить для застосування у боротьбі проти корозії у нафтогазовій

60 трубопровідній промисловості.



Адгезив на основі поліолефіну містить аморфні поліпропіленові або (ізо)бутиленові полімери, які включають співполімери, при цьому зазначений адгезив є текучим при прикладанні тиску 10 кгс/см<sup>2</sup>. Адгезив є таким, що не отверджується, тобто він зберігає свої текучі властивості протягом свого терміну служби. Текучість можна забезпечити шляхом підходящого вибору органічних матеріалів. Органічна фаза буде в основному складатися з вуглеводневих матеріалів, таких як аморфні полімери, які є м'якими або текучими при кімнатній температурі. Можуть бути присутніми речовини для підвищення клейкості та/або більш низькомолекулярні сполуки. Органічні сполуки звичайно мають низьку залишкову етиленову ненасиченість, що перешкоджає зшиванню та/або руйнуванню. Підходящі адгезиви на основі поліолефіну описані, наприклад, у WO2010/ 072802, EP2081761 та EP0751198.

Відповідно до одного з варіантів реалізації адгезивна композиція містить поліізобутен або суміш різних поліізобутенів.

Температура склування або температури склування поліізобутенів переважно нижче -50 °C та більш переважно нижче -60 °C. Температуру склування або температури склування можна визначити за допомогою диференційної скануючої калориметрії (DSC), добре відомої у даній галузі техніки.

Середньочислова молекулярна маса  $M_n$  переважно становить від 5000 до 1000000, більш переважно від 10000 до 1000000 та зокрема від 10000 до 900000. Молекулярно-масовий розподіл  $M_w/M_n$  поліізобутенів переважно становить від 1 до 10, більш переважно від 1 до 5, навіть більш переважно від 1 до 4 та найбільш переважно від 1,5 до 3,5.

Для відносно низьких молекулярних мас, наприклад, до приблизно 100000, середньочислову молекулярну масу  $M_n$  поліізобутенів визначають за допомогою гел-проникаючої хроматографії (GPC). У випадку більш високих середньочислових молекулярних мас їх визначають шляхом вимірювань в'язкості (індексу в'язкості Штаудингера  $J_0$ , раніше відомого як справжня в'язкість), при цьому індекс в'язкості Штаудингера розраховують із часу витікання при 20 °C через капіляр 1 віскозиметра Уббелодє. Поліізобутени, які можна використовувати у адгезивній композиції згідно з даним винаходом, переважно мають індекс в'язкості Штаудингера  $J_0$  від 10 до 1500 см<sup>3</sup>/г, переважно від 20 до 1000 см<sup>3</sup>/г, як визначено при 20 °C.

Поліізобутени додатково мають поверхневий натяг переважно менше 40 мН/м при 20 °C. Густина поліізобутенів переважно становить від 0,90 до 0,95 г/см<sup>3</sup>.

Кращі поліізобутени одержують із серії Orpanol, зокрема з Orpanol B типу.

Олефіновий полімер можна додатково вибрати зі співполімерів розгалужених олефінів, таких як полімер, що містить більше 40 % мас. полімеризованого бутену або ізобутену та один або більше лінійний або розгалужений C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> алкен, відмінний від (ізо)бутану; полімер, що містить більше 40 % мас. пропену та один або більше лінійних або розгалужених C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> алкенів, відмінних від пропану, розраховуючи на загальну масу полімеру; або полімер, що містить від 5 до 90 % мас. 2-метил-1-пентену та додатковий лінійний або розгалужений C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> алкен, відмінний від зазначеного 2-метил-1-пентену, та їх суміші.

Олефіновий полімер переважно є незшитим.

Приклади олефінових полімерів включають полібутени, отримані з бутенової сировини (така сировина містить 1-бутен та ізобутен або 1-бутен та невеликі кількості етену, пропену або інших C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> α-олефінів), атактичні поліпропени, співполімери етену/пропену, зокрема, співполімери з високим вмістом пропену, та співполімер полі(2-метил-1-пентену).

Найбільш переважно, якщо олефіновий полімер вибирають із групи, що складається з полібутену, атактичного поліпропілену, полі(2-метил-1-пентену) та їх сумішей.

Полібутен переважно має індекс розплаву від 0,2 до 300 г/хвил. (ISO 1133; 190 °C, 2,16 кг), густину від 0,90 до 0,95 г/см<sup>3</sup> (ISO 1183) та температуру плавлення від 80° до 135 °C згідно з DSC.

Полі(2-метил-1-пентен) переважно має індекс розплаву від 1 до 250 г/хвил. (ASTM D 1236, 260 °C, 5 кг), температуру розм'якшення від 160° до 200 °C (Vicat, ASTM D 1525) та густину від 0,82 до 0,85 г/см<sup>3</sup> при 25 °C.

Атактичний поліпропілен переважно має середньочислову молекулярну масу від 1000 до 3000 та середньомасову молекулярну масу від 100000 до 200000. У атактичному поліпропілені кількість C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> α-олефіну може становити до приблизно 20 % мас. та переважно становить від приблизно 2 до приблизно 10 % мас.

Згідно з даним винаходом краще, щоб температура склування олефінового полімеру становила менше -20 °C, більш переважно менше -30°. Деякі полімери можуть мати температуру склування менше -40 °C або менше -60 °C, але це не потрібно для забезпечення

підходящих систем покриттів. Крім того, переважно, щоб поверхневий натяг олефінового полімеру становив менше 40 мН/м при 20 °С.

Полімери, описані вище, можна змішувати з речовинами для підвищення клейкості або полімерами з низькою в'язкістю, які описані нижче.

5 Крім того, перераховані полімери можна використовувати у суміші з наповнювачами, як описано нижче.

Крім того, перераховані полімери можна використовувати у суміші з іншими добавками, як обговорюється нижче.

Адгезивна композиція згідно з даним винаходом містить:

10 (а) поліізобутен з температурою склування менше -20 °С та поверхневим натягом менше 40 мМ/м при температурі вище температури склування зазначеного поліізобутену,

(б) матеріал-наповнювач, та

(с) та, необов'язково, антиоксидант, вибраний із групи, що складається з первинного та вторинного антиоксиданту.

15 Згідно з іншим варіантом реалізації даного винаходу адгезив на основі поліолефіну переважно складається переважно з органічної фази та неорганічної фази, органічна фаза містить аморфний поліолефін з температурою розм'якшення по кільцю та кулі від 75 до 180 °С та другий аліфатичний матеріал з  $T_g$  приблизно -5 °С або менше та кінематичною в'язкістю 4500 мм<sup>2</sup>/с при 100 °С або менше, при цьому зазначені органічні компоненти присутні у масових співвідношеннях від 95/5 до 10/90 (полімер до другого матеріалу); неорганічна фаза містить наповнювач, кількість якого у загальному складі становить щонайменше приблизно 15 % мас.

Вважається, що через нетекучий характер полімеру, що міститься у композиції відповідно до такого кращого варіанту реалізації, температурні характеристики відносно опору протіканню при приблизно 80 °С по суті поліпшені у порівнянні з текучим поліізобутиленовим полімером.

25 Адгезив на основі поліолефіну описаний, наприклад, у EP2081761. Такий адгезив містить текучий поліізобутеновий полімер з температурою склування нижче -40 °С та не більше 10 % матеріалів-наповнювачів. Хоча такий матеріал можна використовувати у даному винаході, він має недоліки, зокрема, його поведінка при підвищеній температурі може бути невідповідною, оскільки такий адгезив при високій температурі проявляє властивість розплавляння/крапання. Це є недоліком, оскільки труби для транспортування нафти та газу із глибоких свердловин можуть знаходитися поблизу свердловин при температурі від 70 до 85 °С. Крім того, у інших місцях покриваюча стрічка повинна бути ефективною при навколишній температурі у землі, але також при високих та низьких (від 50 °С до -40 °С) температурах у місцях, у яких нафтові труби проходять вище поверхні землі, або при застосуванні покриваючої стрічки для покриття кришок люка.

35 Адгезив на основі поліолефіну, що дуже підходить для застосування у даному винаході, описаний у WO2010/072802.

При 23°C адгезив на основі поліолефіну є липким відносно підкладки, щонайменше коли зазначений склад притискають до підкладки. Такому складу можна надати адгезії, достатньої для приклеювання матеріалу до поверхні та при приклеюванні зазначений склад проявляє когезійне руйнування.

Підходяще випробування для визначення липкості - за аналогією з EN 12068 – проводять у такий спосіб: смужку матеріалу довжиною 25 см та шириною 5 см (товщиною від 1,4 до 2 мм) притискають протягом 10 секунд до чистої сталеві пластини під дією 10 кг-сили на 1 см<sup>2</sup> таким чином, щоб повітря не попадало під смужку адгезива. Після цього зразок зберігають протягом 45 24 годин при 23 °С та досліджують склад у випробуванні на відшаровування під кутом у 90°, наприклад, за допомогою розривної дослідної машини. Адгезив на основі поліолефіну згідно з даним винаходом проявляє когезійне руйнування, при цьому частина матеріалу залишається приклеєною до поверхні металу. Адгезив на основі поліолефіну переважно є липким під дією 50 приблизно 5 кг-сили на см<sup>2</sup> та навіть більш переважно 2 кг-сили на см<sup>2</sup>.

Як правило, адгезив на основі поліолефіну проявляє характеристики клею, що склеює при натисненні, якщо у органічній фазі присутні приблизно 50 % мас. або менше другого аліфатичного матеріалу. Властивість склеювання при натисненні є явною перевагою у порівнянні з композиціями з текучими полімерами, оскільки композиції з текучими полімерами завжди течуть або розплавляються, навіть якщо у цьому немає необхідності.

Адгезив на основі поліолефіну є гнучким при кімнатній температурі (23 °С).  $T_g$  такої сполуки звичайно становить приблизно -10 °С або менше, більш переважно приблизно -20 °С або менше та навіть більш переважно приблизно -30 °С або менше.

60  $T_g$  можна виміряти у реометрі (такому як, наприклад, Physica MCR 301), з PP 8 (геометрія пластина/пластина має діаметр 8 мм, шар матеріалу 1 мм та швидкість нагрівання 2 °С/хвил.;

деформація 0,001 % та частота 10 рад/с). Температуру, при якій  $G''$  демонструє пік, можна розглядати як  $T_g$ . Як правило, порівнянні результати одержують при застосуванні DSC або DMA (динамічного механічного аналізу). Деякі матеріали демонструють більше одного піку; загалом,  $T_g$  відповідає піку при найнижчій температурі у спектрі; фахівець у даній галузі техніки знає, який пік відноситься до температури склування.

Перевага адгезиву на основі поліолефіну полягає у його міцності при високій температурі. Параметр, що вказує на текучість або міцність при високій температурі, являє собою границю текучості. Підходящим способом вимірювання границі текучості є реометр із системою пластина-пластина (як описано вище), при цьому вимірювання проводять при підвищеній температурі (наприклад, 90 °C) зі змінною зростаючою амплітудою та визначають, коли  $G'$  дорівнює  $G''$ . Як виявилось, при 90 °C та зростаючій амплітуді поліізобутиєні матеріали проявляють границю текучості при деформації менше 1 % при розгортці по постійній частоті (10 рад/с), тоді як склади згідно з даним винаходом звичайно мали границю текучості при деформації більше ніж 1 %, переважно приблизно 2 % або вище та навіть більш переважно приблизно 5 % або вище, при цьому границя текучості навіть може становити приблизно 10 % або вище.

У альтернативному способі реологічні властивості визначали за допомогою приладу TA Instruments AR, обладнаного температурним блоком та вимірювальною системою пластина/пластина зі шпинделем діаметром 4,1 см (1,6 дюйма). У цьому випадку відстань між пластинами становила 4 мм. При застосуванні такого більш товстого шару матеріалу об'ємні властивості, очевидно, вимірюють більш прямим способом. При 71 °C матеріали на основі поліізобутилену дійсно мали границю текучості при деформації нижче 0,01 %, тоді як адгезив на основі поліолефіну проявляв границі текучості вище 1 %. Згідно із кращим варіантом реалізації матеріали згідно з даним винаходом мають границю текучості при 71 °C при деформації приблизно 0,1 % або вище, переважно приблизно 0,5 % або вище та найбільш переважно приблизно 1 % або вище при вимірюванні у реометрі, у якому відстань між пластинами становить 4 мм та діаметр шпинделя становить 4,1 см (1,6 дюйма). Розгорку температури вимірювали при розтяганні 0,005 % та кутовій частоті 6,3 Гц по всьому діапазону температур від 5 до 90 °C. При цьому матеріал на основі високомолекулярного поліізобутилену та матеріалу-наповнювача проявляв дуже низький рівень розтягання, при приблизно 35°C  $G'$  був рівний  $G''$ . При температурі вище приблизно 35°C  $G'$  виявився нижче  $G''$ , що означає, що зазначений матеріал поводить себе як рідина. Навпаки, адгезив на основі поліолефіну завжди демонструє - при такому рівні напруги -  $G' > G''$ ; що означає, що цей матеріал поводить себе як тверда речовина.

Крім гарних високотемпературних характеристик адгезиву на основі поліолефіну демонструє також гарну конфекційну липкість та адгезійну міцність. Завдяки добре збалансованим компонентам адгезійна міцність адгезиву на основі поліолефіну така, що спостерігається когезійне руйнування.

Аморфний поліолефін звичайно являє собою полімер на основі етену, пропену або бутену або більш високого алкену. Поліолефін може являти собою гомополімер, співполімер або їх суміші. Співполімери включають полімери, що складаються із двох, трьох або більше мономерів, та можуть являти собою блокспівполімери та/або статистичні співполімери.

Кращі полімери або співполімери основані на бутені або пропені та переважно містять приблизно 30 % мас. або більше полімеризованих ланок пропену або бутену.

Підходящі (спів)полімери на основі бутену включають поліетен-бутен, поліпропен-бутен, поліетилен-ізобутен, поліетен-пропен-бутен, поліпропен-бутен-гексен і т.п.

Згідно з особливо кращим варіантом реалізації аморфний (спів)полімер на основі пропену використовують у якості аморфного поліолефіну. Такий аморфний (спів)полімер на основі пропену може являти собою атактичний поліпропілен, співполімери/терполімери пропілену з іншими  $\alpha$ -олефінами, що містять від 2 до 10 вуглецевих атомів, переважно від 2 до 8 вуглецевих атомів, у тому числі етиленом, 1-бутеном, 1-пентеном, 1-гексеном, 1-гептеном, 1-октеном і т.п. Такі співполімери відомі у даній галузі техніки та мають каучукоподібні характеристики при кімнатній температурі.

Згідно із кращим варіантом реалізації використовують співполімер PEPP (поліетилену/поліпропілену); такі співполімери PEPP можуть являти собою статистичні співполімери або блокспівполімери та переважно являють собою статистичний співполімер. Аморфний полімер на основі пропілену звичайно містить приблизно 40 % мас. пропену або більше та навіть більш переважно приблизно 60 % мас. або більше. Як правило, такі співполімери містять приблизно 90 % мас. або більше етиленових та пропіленових ланок, переважно приблизно 95 % мас. або більше та навіть більш переважно приблизно 98 % мас. або більше. Інші мономерні ланки переважно являють собою C4 або більш високі

етиленненасичені сполуки, такі як, наприклад,  $\alpha$ , $n$ -бутен, ізобутен,  $\alpha$ , $n$ -гексен або  $\alpha$ , $n$ -октен. Зазначені співполімери PEPP відомі у даній галузі техніки та є комерційно доступними.

Відповідно до іншого кращого варіанту реалізації використовують аморфний поліпропілен, що містить приблизно 10 % мол. або менше співмономерів, переважно приблизно 5 % мол. або менше, при цьому поліпропілен може по суті не містити ніякого іншого співполімеризованого мономеру.

Підходящі поліолефіни включають полімери з температурою плавлення (вимірюваною як температура розм'якшення по кільцю та кулі (R&B)) приблизно 75 °C або вище, переважно приблизно 100 °C або вище та навіть більш переважно 110 °C або вище. Як правило, температура розм'якшення R&B полімерів буде становити приблизно 180 °C або нижче, переважно 160 °C або нижче. Температуру розм'якшення по кільцю та кулі можна вимірювати згідно з ASTM E28.

T<sub>g</sub> аморфного поліолефіну переважно становить приблизно -5 °C або нижче, переважно -10 °C або більше та навіть більш переважно приблизно -20 °C або нижче.

Як правило, полімери будуть мати в'язкість за Брукфілдом згідно з ASTM D3236 при 190 °C приблизно 20 сП або вище, переважно приблизно 200 сП або вище. В'язкість переважно буде становити приблизно 40000 сП або нижче, більш переважно приблизно 10000 сП або нижче.

У цілому, середня молекулярна маса (M<sub>n</sub> у г/моль, вимірювана за допомогою високотемпературної гел'проникної хроматографії (SEC), відкаліброваної за допомогою PE-стандартів; розчинник трихлорбензол; температура 140°C; рефрактометричний детектор) переважно буде становити приблизно 1000 або вище, переважно приблизно 2000 або вище та приблизно 100000 або нижче, переважно приблизно 50000 або нижче та навіть більш переважно приблизно 30000 або нижче. Занадто низька молекулярна маса може привести до погіршення високотемпературних характеристик. Занадто висока молекулярна маса може привести до зниження липкості. Однак молекулярна маса, що підходить у деяких композиціях, буде залежати від типу та/або кількості полімеру, другого аліфатичного матеріалу та інших необов'язково застосовуваних матеріалів та може варіюватися.

Чистий поліолефін переважно характеризується глибиною проникнення при 25 °C приблизно 10,0 мм або менше, переважно приблизно 5,0 мм або менше. Така твердість гарантує достатню міцність композиції згідно з даним винаходом. Глибину проникнення вимірюють згідно з ASTM D5, що дозволяє одержати глибину у дециміліметрах (десята частина мм). Найбільш застосовуваними умовами є 100 г, які протикають протягом 5 секунд при температурі 25 °C стандартною голкою довжиною 50,8 мм та діаметром 1 мм. Як правило, глибина проникнення становить приблизно 0,1 мм або більше, переважно приблизно 0,3 мм або більше та навіть більш переважно приблизно 0,7 мм або більше, оскільки полімер переважно є досить м'яким, щоб слугувати як підходящий основний матеріал для адгезивного складу.

Поверхневий натяг таких поліолефінів звичайно становить приблизно від 22 до 36 мН/м, переважно приблизно 25 мН/м або більше та переважно приблизно 33 мН/м або менше (метод лежачої краплі із застосуванням дийодметану як контрольної рідини при 20 °C).

Термін "аморфний" використовують для опису макроскопічної поведінки поліолефінів; поліолефін може проявляти мікрокристалічність. Поліолефін можна вважати аморфним, якщо полімер, охолоджений з розплаву, без застосування зсуву або напруги має ступінь кристалічності приблизно 15 % або менше, переважно приблизно 10 % або менше та найбільш переважно приблизно 5 % або менше, визначену з експерименту DSC при швидкості нагрівання 10 °C на хвилину із застосуванням еталонних значень, взятих з бази даних ATHAS.

Підходящі співполімери включають полімери Eastoflex® (Істофлекс) від компанії Eastman Chemical, такі як, наприклад, Eastoflex® (Істофлекс) E1003, E1060 або E1200, полімери Vestoplast® (Вестопласт) від компанії Evonik Degussa, такі як, наприклад, Vestoplast® (Вестопласт) 408, 608, 703 або 750, або полімери Rextac® (Рекстак) від компанії Huntsman, такі як, наприклад, Rextac® (Рекстак) RT 2730, RT 3535, RT 3585, RT 4460. Підходящі аморфні пропіленові полімери включають Eastoflex® (Істофлекс) P1010 та P1023 або Rextac® (Рекстак) RT 2115, RT 2180 та RT 3180 або Polytac R500 від компанії Crowley Chemicals.

Другий компонент органічної фази являє собою аліфатичний матеріал. У даному винаході "аліфатичний" включає лінійний, розгалужений та/або циклоаліфатичний. Переважно, щоб другий аліфатичний матеріал був переважно лінійним або розгалуженим, оскільки такий матеріал може мати більш низьку T<sub>g</sub>.

Другий аліфатичний матеріал має T<sub>g</sub> приблизно -5 °C або менше, переважно приблизно -20 °C або менше та навіть більш переважно приблизно -30 °C або менше. T<sub>g</sub> можна виміряти, як описано вище.

При кімнатній температурі такий другий аліфатичний матеріал звичайно являє собою текучу або напівкристалічну воскоподібну тверду речовину. Другий аліфатичний матеріал діє як реагент, що надає липкість.

Як правило, молекулярна маса такого матеріалу становить приблизно 3000 або менше, переважно приблизно 2500 г/моль або менше та більш переважно 1500 г/моль або менше, переважно 800 г/моль або менше. У цілому, молекулярна маса буде становити приблизно 100 г/моль або більше, переважно приблизно 200 г/моль або більше. Якщо молекули є в основному лінійними, молекулярна маса звичайно буде лежати у більш низькому діапазоні. Якщо молекули є розгалуженими або зіркоподібними, такими як олігомери бутену, ізобутену або інших розгалужених поліолефінів, середня молекулярна маса може бути більш високою, наприклад, від 2000 до 2500 дальтон. У випадку якщо другий склад являє собою суміш матеріалів, середня молекулярна маса узгоджується зі значеннями, описаними вище, при цьому полідисперсність кожного окремого матеріалу звичайно становить приблизно 5 або менше та переважно приблизно 3 або менше.

У цілому, такий матеріал у по суті чистій формі розплавляється при 70 °C та буде мати кінематичну в'язкість при 100 °C приблизно 4500 мм<sup>2</sup>/с або менше, переважно приблизно 3000 або менше та більш переважно приблизно 700 мм<sup>2</sup>/с або менше у випадку олігомерних сполук та приблизно 120 мм<sup>2</sup>/с або менше, переважно приблизно 70 мм<sup>2</sup>/с або менше у випадку більш низькомолекулярних сполук. Кінематичну в'язкість можна виміряти згідно з DIN 51562. Типові значення кінематичної в'язкості вазеліну та нафтових пластифікаторів при 100 °C становлять від 10 до 15 мм<sup>2</sup>/с або менше; смоли для підвищення липкості можуть проявляти кінематичну в'язкість у діапазоні від 30 до 70 мм<sup>2</sup>/с. Олігомери або низькомолекулярні полімери бутену або ізобутену можуть мати кінематичні в'язкості до 4500 мм<sup>2</sup>/с або менше, переважно приблизно 3000 або менше та більш переважно приблизно 700 мм<sup>2</sup>/с або менше.

Як правило, другий аліфатичний матеріал буде переважно демонструвати поведінку ньютонівської рідини. Тому такий склад (у по суті чистій формі) не буде містити більш високомолекулярні сполуки, які можуть привести до того, що рідина набуде еластичні властивості.

Відповідно до одного із кращих варіантів реалізації даного винаходу другий аліфатичний матеріал являє собою полібутеновий олігомер або полімер. Полібутен являє собою в'язкий співполімер мономерів бутену та ізобутену. У даному документі "полібутен" відноситься як до гідрованих (CAS #68937-10-0), так і негідрованих (CAS #9003-29-6) форм полімеру. Полібутен являти собою в'язкий, безбарвний, невисихаючий, рідкий полімер. Переважно використовуються гідровані олігомери/полімери.

Друга аліфатична сполука відрізняється від аморфного поліолефіну, таким чином, запропонована сполука згідно з даним винаходом містить щонайменше два різні матеріали у органічній фазі. У цілому, аморфний поліолефін має більш високу в'язкість при 100 °C, ніж другий аліфатичний матеріал. Крім того, другий аліфатичний матеріал, як правило, буде мати більш низьку молекулярну масу, ніж поліолефін.

Аморфний поліолефін та другий аліфатичний матеріал обидва переважно мають приблизно однаковий поверхневий натяг. Це означає, що поверхневий натяг є схожим у достатньому ступені, щоб одержати стабільні суміші, при цьому не спостерігається або не очікується розділення фаз протягом декількох років застосування. Більш переважно, якщо аморфний поліолефін та другий аліфатичний матеріал мають такий поверхневий натяг, що суміші зазначених матеріалів при заданих співвідношеннях компонентів не проявляють видимого (неозброєним оком) розділення фаз при зберіганні протягом одного місяця при 100 °C.

Другий аліфатичний матеріал переважно має поверхневий натяг приблизно від 22 до 36 мН/м та більш переважно приблизно 25 мН/м або вище та переважно приблизно 33 мН/м або нижче.

Різниця між поверхневим натягом полімеру та аліфатичної сполуки переважно становить приблизно 7 мН/м або менше, більш переважно, 5 мН/м або менше та навіть більш переважно 3 мН/м або менше.

Відповідно до одного із кращих варіантів реалізації другий аліфатичний матеріал є по суті чисто аліфатичним або циклоаліфатичним. Кількість олефінових та/або ароматичних груп переважно є низькою; кількість олефінових та/або ароматичних груп переважно становить приблизно 3 % мол. або нижче, переважно приблизно 2 % мол. або нижче. Крім того, матеріал переважно не містить гетероатомів кисню або азоту, отже, кількість зазначених гетероатомів буде становити приблизно 2 % мол. або нижче.

Підходящі другі аліфатичні матеріали включають віск, очищені масляні фракції, синтетичні масла, парафіністі білі масла, білий вазелін і т.п. Додаткові підходящі матеріали включають

низькомолекулярний поліізобутен, полібутен та низькомолекулярні смоли, отримані шляхом співполімеризації та гідрування нижчих (C4-C8) діолефінів з нижчими (C4-C8) моноолефінами або шляхом полімеризації та гідрування циклодіолефінів і т.п. Підходящі приклади включають Penreco® (Пенреко) Snow, Penreco® (Пенреко) Super, Penreco® (Пенреко) Ultima, Penreco® (Пенреко) Regent, масло HB 40, Primo® (Примол) 352, 382, 542 від компанії Exxon, Ondina® (Ондина) 15, 32, 46, 68 від компанії Shell, Wingtack® (Вінгтак) 10 від компанії Cray Valley, Piccotac® (Піккотак) 1020-E, Regalrez® (Регалрез) 1018, Regalite® (Регаліт) 1010 від компанії Eastman Chemical, Escorez® (Ескорез) 2520 від компанії Exxon Mobil та Durasyn 180 або Durasyn R від компанії Ineos.

Полібутени, що підходять для застосування у даному винаході, включають, але не обмежуються ними: Indopol L-14, молекулярна маса ("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; усі торговельні назви від компанії BP Amoco Chemicals (Чикаго, Іллінойс). Інші підходящі марки полібутену включають Parapol 450, MW=420; Parapol 700, MW=700; Parapol 950, MW=950; Parapol 1300, MW=1300; i Parapol 2500, MW=2700; усі торговельні назви від компанії Exxonmobil Corporation.

Органічна фаза може додатково містити один або більше антиоксидантів, барвників, інших полімерів або олігомерів, бітум, освітлюючі речовини/зародкоутворювачі/засоби, що знімають статичні заряди, добавки, що надають вогнетривкі властивості, поглиначі кислот, присадки, що поліпшують сполучуваність, інші пластифікатори та т.п.

Підходящі антиоксиданти включають фенольні антиоксиданти, фосфіти, лактони, тіоефіри, гідроксиламіни, світлостабілізатори на основі стерично утрудненого аміну (HALS) та інші стабілізатори.

Кількість одного або більше антиоксидантів (відносно органічної фази) може варіюватися та може становити приблизно 4 % мас. або менше та переважно становить приблизно 2 % мас. або менше. Підходящі кількості можуть становити 0,05 % мас. або більше та більш переважно від 0,1 до 1,8 % мас.

Відповідно до одного з варіантів реалізації запропонована композиція містить щонайменше один первинний антиоксидант. Кращий первинний антиоксидант містить стерично утруднені фенольні групи. Підходящі стерично утруднені фенольні сполуки вибирають із групи, що складається, наприклад, з Irganox® (Ірганокс) 1076, Irganox® (Ірганокс) 1098, Irganox® (Ірганокс) 1035, Irganox® (Ірганокс) 1330, Irganox® (Ірганокс) 1010, Irganox® (Ірганокс) 3114, Irganox® (Ірганокс) 245, Irganox® (Ірганокс) MD 1024, Irganox® (Ірганокс) 259, Irganox® (Ірганокс) 3125 і т.п. Замість або поряд зі стерично утрудненими фенолами можна використовувати стерично утруднені алкілтіометилфеноли або арилтіометилфеноли, такі як Irganox® (Ірганокс) 1520 або Irganox® (Ірганокс) 1726.

Відповідно до іншого кращого варіанту реалізації запропонована композиція містить суміш первинного та вторинного антиоксидантів.

Підходящі вторинні антиоксиданти включають фосфіти та тіоефіри. Згідно з даним винаходом підходящими фосфітами є Irgafos® (Іргарфос) P-EPQ, Irgafos® (Іргарфос) 12, Irgafos® (Іргарфос) 168, Irgafos® (Іргарфос) 38, Irgafos® (Іргарфос) 126 і т.п. Підходящі тіоефіри можна вибрати з таких сполук, як Irganox® (Ірганокс) PS 800, Irganox® (Ірганокс) PS 802 і т.п.

Відповідно до іншого кращого варіанту реалізації запропонована композиція містить суміш первинних антиоксидантів фенольного типу, вторинних антиоксидантів фосфитного типу та антиоксидантів на основі лактону. Такі суміші відомі у даній галузі техніки та є комерційно доступними, наприклад, у вигляді сумішей Irganox® (Ірганокс) HP або Irganox® (Ірганокс) XP від компанії Ciba.

Відповідно до іншого кращого варіанту реалізації поряд з первинними та/або вторинними антиоксидантами у композицію можуть бути включені стерично утруднені аміни. Підходящі стерично утруднені аміни можна вибрати з таких сполук, як Chemassorb® (Хемассорб) 2020, Chemassorb® (Хемассорб) 944, Chemassorb® (Хемассорб) 119 і т.п.

Згідно з ще одним кращим варіантом реалізації антиоксиданти не додають або не використовують. Це може бути кращим з економічних причин та може бути можливим при проведенні змішування компонентів при припустимій низькій температурі.

Підходящі барвники включають барвники, розчинні у органічній фазі, такі як, наприклад, фталоціанінові пігменти. Такі барвники можуть бути присутніми у кількості, що підходить для надання відповідного кольору. Застосовувана кількість краще становить приблизно від 0,2 до 4 % мас. відносно органічної фази.

Органічна фаза може додатково містити полімерні або олігомерні сполуки, такі як речовини для підвищення липкості, каучуки, поліолефіни (відмінні від першого полімеру) і т.п. Такий додатковий матеріал відрізняється від аморфного полімеру та від другого аліфатичного матеріалу. Цей додатковий матеріал можна використовувати для поліпшення липкості, поліпшення межі текучості, поліпшення температурної стабільності, зниження  $T_g$  і т.п.

Відповідно до одного із кращих варіантів реалізації ступінь ненасиченості у перерахованих полімерах або олігомерах становить приблизно 4 % мол. або менше, оскільки занадто високий ступінь олефінової ненасиченості може привести до зменшення стабільності. Крім того, полімери або олігомери переважно не містять значних кількостей ароматичних груп, наприклад, приблизно 4 % мол. або менше.

Полімерна або олігомерна сполука являє собою сполуку, відмінну від аморфного поліолефіну у адгезивному складі. Відповідно до одного із кращих варіантів реалізації полімерна сполука має більш високу молекулярну масу, ніж полімер, застосовуваний у якості аморфного (спів)полімеру. Відповідно до іншого кращого варіанту реалізації полімерну або олігомерну сполуку використовують для збільшення липкості сполуки, при цьому зазначена сполука має більш низьку молекулярну масу, ніж аморфний (спів)полімер.

Полімерні та/або олігомерні сполуки відрізняються від другого аліфатичного матеріалу своєю більш високою в'язкістю та/або температурами розм'якшення (вимірюваними як температура розм'якшення R&B).

Згідно із кращим варіантом реалізації, необов'язково, застосовують гідровані зіркоподібні полімери на основі поліпропену, полібутену та/або співполімеру з деякою кількістю етану. Кращими є зіркоподібні полімери, що містять на ядрі поліпропіленові ланцюги. Підходящі зіркоподібні полімери включають Kraton G1750 (гідрований аморфний поліпропеновий зіркоподібний полімер). Kraton G 1750 є аморфним з  $T_g$ -50 °C та завдяки своїй тривимірній формі (зіркоподібна форма з ядром) він забезпечує температурну стабільність.

Підходящі полімери та олігомери включають природний каучук, бутилкаучук, а також бромбутилкаучук та хлорбутилкаучук, каучуки SBS (стирол-бутадієн-стирольний каучук), SEBS (етилен-бутилен-стирольний каучук), SEPS (етилен-поліпропілен-стирольний каучук), SIS (стирол-ізопрен-стирольний каучук) та їх гідровані варіанти, (наприклад, марки Kraton® (Кратон) або Vector), поліізобутиленові полімери (наприклад, полімери Opanol® (Опанол) від компанії BASF або Indopol® (Індопол) від компанії INEOS), повністю гідровані аліфатичні та/або циклоаліфатичні вуглеводневі смоли (наприклад, Escorez® (Ескорез) 1304, Escorez® (Ескорез) 5380 або Regalite® (Регаліт) R1090), каучуки Keltan® (Келтан) EPDM або EPM або полімери Vistalon® (Вісталон) від компанії Exxon Chemicals, такі як наприклад, Vistalon® (Вісталон) 404 або 805 і т.п.

В'язкості за Муні незшитих каучуків (ML 1+8, 125 °C), що підходять для застосування у запропонованих композиціях, можуть варіюватися та можуть становити приблизно 100 або менше та переважно становлять приблизно 80 або менше. Підходящі в'язкості за Муні (ML 1+8, 125 °C) можуть становити 10 або більше та більш переважно від 20 до 70.

Згідно з іншим варіантом реалізації підходящим каучуком є Kalene® (Калін) 800 або 1300 від компанії Royal elastomers (які являють собою полімери полі(ізобутилен-ізопрену) з  $T_g$  приблизно -70 °C).

Температури розм'якшення R&B підвищуючих липкість вуглеводневих смол, що підходять для застосування у запропонованих композиціях, можуть варіюватися та можуть становити приблизно 150 °C або менше та переважно становлять приблизно 120 °C або менше. Підходящі температури розм'якшення R&B можуть становити 60 °C або більше та більш переважно від 80 °C до 115 °C.

Кількість зазначеної полімерної або олігомерної сполуки - якщо ця сполука присутня - переважно становить приблизно 1 % мас. або більше, переважно приблизно 2 % мас. або більше відносно органічної фази. Як правило, зазначена кількість буде становити приблизно 40 % мас. або менше відносно органічної фази, переважно приблизно 30 % мас. або менше та навіть більш переважно приблизно 25 % мас. або менше. Зазначена кількість може бути у діапазоні, що включає будь-яку комбінацію перерахованих значень. Як було показано, підходящі кількості становлять, наприклад, 5 % мас., 9 % мас. та 14 % мас.

Як правило, включення так званих кристалічних (crystallinic) поліолефінів є менш бажаним, оскільки вони звичайно зменшують липкість. Такі (фактично напів-) кристалічні (crystallinic) полімери можуть являти собою поліетилен, ізотактичний поліпропілен і т.п. Тому переважно, якщо кількість таких напівкристалічних полімерів становить менше 5 % мас., переважно менше 3 % мас. відносно загальної маси композиції та найбільш переважно, коли такі полімери відсутні.

Неорганічна фаза адгезива на основі поліолефіну містить неорганічний матеріал-наповнювач як основний компонент. Матеріал-наповнювач впливає на реологічну поведінку.

Підходящими матеріалами-наповнювачами є неорганічні мінерали, солі, оксиди та сажа. Підходящі приклади включають карбонат кальцію, оксид кремнію, оксид алюмінію (який може бути у формі тригідрату алюмінію), діоксид титану, сульфат бору та (подрібнений) кварц, пісок, тальк, сланець та бентоніт. Кращим матеріалом-наповнювачем є карбонат кальцію.

Середній розмір часток підходящих матеріалів-наповнювачів буде становити приблизно 50 мкм або нижче, переважно 10 мкм або нижче та навіть більш переважно приблизно 5 мкм або нижче. Як правило, середній розмір часток буде становити приблизно 0,1 мкм або більше, переважно приблизно 0,4 мкм або більше.

Розмір часток можна виміряти за допомогою розсіювання лазерного випромінювання.

Підходящі матеріали-наповнювачі можуть мати один розмір часток та однорідний розподіл часток за розмірами або можуть мати два або більше розмірів часток та два або більше розподілів часток за розмірами. Дуже підходящі продукти можуть мати такий розподіл часток за розмірами, щоб усі частки мали розмір приблизно 50 мкм або менше, більш переважно приблизно 10 мкм або менше та щоб щонайменше 60 % часток мало розмір 0,1 мкм або більше, щонайменше приблизно 60 % мас. часток переважно мало розмір 0,4 мкм або більше. Відповідно до конкретного кращого варіанту реалізації щонайменше приблизно 80 % мас. часток має розмір приблизно 0,6 мкм або більше.

Матеріал-наповнювач переважно обробляють для посилення його здатності стабільно змішуватися з неполярними матеріалами. Як правило, матеріали-наповнювачі роблять більш гідрофобними шляхом поверхневої обробки, наприклад, за допомогою жирних кислот, жирних спиртів та т.п.

Підходящі матеріали-наповнювачі мають низьку розчинність у воді або розчинність, що переважно складає приблизно 0,05 г/л або менше.

Кількість наповнювача у неорганічній фазі звичайно буде становити приблизно 80 % мас. або більше, переважно приблизно 90 % мас. або більше та навіть більш переважно приблизно 95 % мас. або більше.

Підходящі матеріали-наповнювачі включають, але не обмежуються ними, Omyalite® (Оміаліт) 95T, Omyacarb® (Оміаліт) FT-FL, Omyalite® (Оміаліт) 90T, Hydrocarb® (Гідрокарб) 95T, Hydrocarb® (Гідрокарб) OG, кілька марок Microdol® (Мікроділ) та Finntalc® (Фіннтальк), тальк Micaflor® (Мікафлор) MF8, Micaflor® (Мікафлор) MF10, Micaflor® (Мікафлор) MF25, Mistron® (Містрон), Talkron® (Талькрон) PR-10, Minex 10, Silverbond або інші види кварцу від компанії Sibelco.

Іншими матеріалами у неорганічній фазі можуть бути барвники, блискоутворювачі і т.п. Багато пігментів являють собою неорганічні кристалічні або аморфні матеріали. Переважно, щоб покриття містило незначну кількість барвника, таку як, наприклад, приблизно 5 % мас. або менше, більш переважно приблизно 3 % мас. або менше та може бути навіть приблизно 1 або 0,5 % мас. або менше відносно неорганічної фази. Пігмент можна піддати поверхневій обробці або його можна ретельно диспергувати у підходящій рідині для посилення її здатності стабільно змішуватися з аліфатичними матеріалами. Підходящі кольори включають жовтий (наприклад, гетит, ферит цинку), зелений (наприклад, оксид хрому (III)), коричневий або чорний (наприклад, магнетит, ферит марганцю), синій та червоний (наприклад, гематит) або їх підходящі суміші та додаткові матеріали, такі як оптичні блискоутворювачі (наприклад, діоксид титану) та т.п.

Основні компоненти адгезиву на основі поліолефіну (аморфний поліолефін, друга аліфатична сполука та неорганічний наповнювач) переважно становлять приблизно 70 % мас. відносно маси складу, переважно приблизно 80 % мас. або більше та більш переважно приблизно 90 % мас. або більше та навіть більш переважно приблизно 95 % мас. або більше.

Залежно від необхідної реологічної поведінки кількості компонентів можна регулювати.

Відносне масове співвідношення органічної до неорганічної фази звичайно буде становити від приблизно 10/90 до 85/15. Переважно буде присутній приблизно 20 % мас. або більше органічної фази, переважно приблизно 25 % мас. або більше. Кількість органічної фази переважно буде становити приблизно 70 % мас. або менше, переважно приблизно 60 % мас. або менше. Відповідно, кількість неорганічної фази переважно становить приблизно 30 % мас. або більше, більш переважно приблизно 40 % мас. або більше. Достатня кількість неорганічного матеріалу сприяє забезпеченню гарної реологічної поведінки та стабільності.

Співвідношення кількості аморфного поліолефіну до другого аліфатичного матеріалу може варіюватися у деяких межах залежно від необхідної характеристики кінцевого продукту та звичайно становить від 95/5 до 10/90. Наприклад, стабільне добре працююче антикорозійне покриття одержували при застосуванні суміші співполімеру та вазеліну у співвідношенні 70/30



PEPP. При застосуванні суміші зазначених компонентів у співвідношенні 30/70 одержували пастоподібний матеріал з гарними властивостями текучості та клейкості. Відповідно, кількість полімеру відносно кількості другого аліфатичного компонента переважно становить приблизно 10 % мас. або більше, переважно приблизно 20 % мас. або більше. Кількість полімеру звичайно становить приблизно 95 % мас. або менше, переважно приблизно 90 % мас. або менше та навіть більш переважно приблизно 80 % мас. або менше.

Відповідно до одного з варіантів реалізації даного винаходу органічна фаза містить певну кількість аморфного (спів)полімеру, що становить від приблизно 50 до 85 % мас., та певну кількість другого аліфатичного матеріалу, що становить від приблизно 13 до 40 % мас. Запропонована композиція переважно містить певну кількість антиоксиданту, що становить приблизно 0,1 % мас. або більше. Згідно з таким варіантом реалізації кількість органічної фази становить приблизно від 25 до 65 % мас., переважно приблизно від 25 до 55 % мас. та кількість неорганічної фази становить приблизно від 35 до 75 % мас., переважно приблизно від 45 до 75 % мас. Така композиція дуже підходить для застосування як антикорозійний адгезив на основі поліолефіну. Кількість аморфного (спів)полімеру переважно становить від приблизно 15 % мас. до 45 % мас. відносно загальної маси композиції.

Відповідно до іншого кращого варіанту реалізації даного винаходу органічна фаза містить певну кількість аморфного співполімеру, що становить від приблизно 20 до 50 % мас., кількість другого аліфатичного матеріалу становить від приблизно 77 до 40 % мас. Згідно з таким варіантом реалізації кількість органічної фази становить приблизно від 35 до 75 % мас. та кількість неорганічної фази становить від 25 до 65 % мас. Така композиція дуже підходить для застосування як пасту із чудовими характеристиками клейкості у комбінації з антикорозійними характеристиками та характеристиками стабільності. Відповідно, зазначена композиція дуже підходить як адгезив на основі поліолефіну якщо буде потреба застосування трохи більш м'якого адгезивного шару.

Адгезив на основі поліолефіну можна одержати шляхом змішування декількох компонентів у змішувальній машині, змішувачі, екструдері або т.п. Відповідно до одного з варіантів реалізації даного винаходу переважно змішувати компоненти у змішувальній машині при зниженому тиску для запобігання попадання у композицію повітря. Однак також можливе перемішування при атмосферному тиску. Перемішування приведе до підвищення температури.

Використовувані компоненти переважно змішують при кімнатній температурі та перемішують звичайно при досягненні температури приблизно 50 °C або вище, більш переважно приблизно 70 °C або вище. Переважно здійснювати перемішування при температурі приблизно 170 °C або нижче, переважно приблизно 140 °C або нижче та найбільш переважно приблизно 130 °C або нижче. Змішування при більш високих температурах, наприклад, при приблизно 180 °C, можливо, але може потребувати більше антиоксидантів для підтримки стабільності.

Адгезив на основі поліолефіну можна одержати безпосередньо у екструдері для екструдювання його на труби. Також можливе екструдювання суміші з одержанням пластівців у пластикових пакетах. Такі пластівці переважно зберігають у охолоджуваному сховищі (менше 20 °C), щоб виключити складне маніпулювання.

Адгезив на основі поліолефіну також можна нанести у вигляді двосторонньої липкої стрічки. Стрічки, що підходять для застосування у даному винаході, звичайно одержують шляхом екструзії та каландрування адгезиву на двосторонню неклеюку плівку. Адгезив переважно постачають сіткою. При нанесенні такої адгезивної стрічки на металеву трубу адгезив прилипає до металевої труби, при цьому інша липка сторона доступна для контакту з PE або PP шаром, який буде нанесений згодом.

#### PE або PP шар

Поліетиленовий або поліпропіленовий шар, нанесений на адгезивний шар, є першим захисним шаром металевої труби, призначеним для захисту від фізичного впливу. Поліетиленовий або поліпропіленовий шар являє собою суцільний шар уздовж ділянок труби, на які нанесені полімери. PE або PP покриття являє собою суцільний шар, що означає, що - на ділянці, на яку нанесене покриття - PE або PP покриття зчіплюється саме із собою шляхом термічної сплавки. Таке поліолефінове покриття надає механічну міцність системі покриттів та, відповідно, перевага даного винаходу полягає в тому, що завдяки термосплавленому поліолефіновому шару механічні властивості є оптимальними. Це відрізняється від відомих полімерних стрічок, наприклад, таких як термоусадкові стрічки, оскільки останні не плавляться та, отже, не можуть повністю сплавлятися в єдине ціле. PE або PP шар переважно наносять за допомогою екструзії у розплавленому стані та - також за допомогою екструзії на екструдері з поперечною голівкою - перекривані смуги полімеру розплавляються у момент нанесення та у

такий спосіб сплавляються разом. Так само можна використовувати РЕ або РР нагріті стрічки, оскільки при нанесенні такі стрічки сплавляються разом. Такий повністю зв'язаний РЕ або РР має по суті більш високу міцність при зсуві, ніж поліолефінові шари, склеєні за допомогою адгезиву.

РЕ або РР шар не піддається усадці при нагріванні, але стискується при охолодженні після його нанесення. Така усадка по суті менше усадки, що проявляється термоусадковими муфтами. Екструдований РЕ або РР є незшитим на відміну від термоусадкових муфт, які звичайно одержують із поперечно-зшитого поліетилену або поперечно-зшитого поліпропілену.

Підходящі поліетилен включують поліетилен високої щільності (HDPE) та поліетилен середньої щільності (MDPE), при цьому середньовагова молекулярна маса поліетилену становить більше 50000 г/моль. Зазначені поліетилен вибирають із групи гомополімерів етилену та співполімерів етилену з одним або більше альфа-олефінами, що містять від 4 до 10 вуглецевих атомів, переважно 1-бутеном або 1-гексеном. Прикладами підходящих поліетиленів є поліетилен, що мають багатомодальний молекулярно-масовий розподіл та містять низькомолекулярний етиленовий гомо- або співполімерний компонент та високомолекулярний співполімерний компонент, що представляє собою співполімер етилену та щонайменше одного альфа-олефіну, що містить від 4 до 10 вуглецевих атомів, такого як 1-бутен або 1-гексен. Зазначені полімери одержують відповідним чином у багатостадійних процесах полімеризації, звичайно із застосуванням каскадних реакторів-полімеризаторів. Такі поліетилен описані, серед інших, у WO-A-97/03139, WO-A-2004/067654, EP-A-1865037 та EP-A-2072587. РЕ може являти собою реакційноздатний РЕ, що дозволяє йому взаємодіяти з епоксидним покриттям. Це особливо вигідно, коли систему покриттів згідно з даним винаходом використовують у монтажних з'єднаннях із трубами з нанесеними заводськими епоксидними покриттями.

Такий поліетилен звичайно має швидкість плину розплаву MFR<sub>5</sub>, вимірювану при 190 °C під навантаженням 5 кг згідно ISO1133, від 0,3 до 6,0 г/10 хвил., переважно від 0,3 до 3,0 г/10 хвил. та щільність, вимірювану згідно з ISO 1183-1:2004 Спосіб А, із застосуванням пресованого зразка, отриманого згідно з EN ISO 1872-2 (Feb 2007), що становить від 930 до 955 кг/м<sup>3</sup>, переважно від 935 до 950 кг/м<sup>3</sup>, наприклад, від 940 до 950 кг/м<sup>3</sup>.

Підходящі поліпропілен включують ізотактичні та синдіотактичні гомополімери пропілену та співполімери пропілену із щонайменше одним співмономером, вибраним з етилену та альфа-олефінів, що містять від 4 до 10 вуглецевих атомів, при цьому поліпропілен необов'язково включає еластомерний компонент. Приклади підходящих поліпропіленів описані, серед інших, у WO-A-03/087205, EP-A-1801146, EP-A-1260547 та EP-A-1174261. РР може являти собою реакційноздатний РР, що дозволяє йому взаємодіяти з епоксидним покриттям. Це особливо вигідно, коли систему покриттів згідно з даним винаходом використовують у монтажних з'єднаннях із трубами з нанесеними заводськими епоксидними покриттями.

Такий поліпропілен звичайно має швидкість плину розплаву MFR<sub>2</sub>, вимірювану при 230 °C під навантаженням 2,16 кг згідно ISO1133, від 0,05 до 30 г/10 хвил., переважно від 0,2 до 10 г/10 хвил. Такий поліпропілен може являти собою гомополімер пропілену або співполімер пропілену із щонайменше одним співмономером, вибраним з етилену та альфа-олефінів, що містять від 4 до 10 вуглецевих атомів. Якщо поліпропілен являє собою співполімер, тоді вміст співмономеру(ів) у поліпропілені звичайно становить від 0,1 до 20 % мас.

Як правило, РЕ або РР містить стабілізатори, пігменти та/або наповнювачі.

Одним зі стандартних кольорів покриття є чорний, при цьому сажу являє собою найбільш застосовуваний барвник/наповнювач для РЕ покриттів. Кількість сажі звичайно становить від 0,5 до 5 % мас. та більш переважно від 1,5 до 3,0 % мас. Іншим стандартним кольором є білий, зокрема, для РР покриттів, при цьому як білий барвник/наповнювач звичайно використовують діоксид титану. Інші підходящі білі наповнювачі/ барвники включують дрібнодисперсний кварц, гіпс і т.п.

Що стосується стабілізаторів, можна використовувати стабілізатори, наведені при описі адгезиву на основі поліолефіну.

Адгезія між адгезивом на основі поліолефіну та РЕ або РР звичайно буває дуже гарною та додатковий шар для посилення адгезії (що також називають шаром, що поліпшує сумісність) не потрібен. Однак для підвищення взаємної адгезії можливе нанесення проміжного шару. Підходящий проміжний шар містить співполімер етилену або пропілену із прищепленою кислотою або похідною кислоти разом з еластомером.

Характеристики запропонованого поліолефінового покриття узгоджуються з характеристиками вихідних матеріалів для верхніх покриттів, наведеними у ISO21809-1.

Обробка

Заводське покриття

Згідно з першим варіантом реалізації даний винахід використовують для так званих "труб із промисловим покриттям" або "заводським покриттям". У цілому, згідно з таким варіантом реалізації металеві труби забезпечені по всій довжині системою покриттів згідно з даним винаходом. Тільки зовнішні кінці можуть залишатися без покриття, оскільки покриття на такому кінці можна пошкодити при зварюванні кінців труб, що примикають. Перед нанесенням системи покриттів металеві труби переважно піддають піскоструминній обробці або очищають іншим способом із забезпеченням металевих труб із чистотою згідно з ISO 8501-1 (або ISO 21809-3). Після цього на металеву трубу екструдують адгезив товщиною приблизно від 0,5 до 5 мм, переважно приблизно 2 мм або менше та навіть більш переважно приблизно 1,5 мм або менше. Потім поверх адгезивного шару екструдують PE або PP шар.

Адгезив на основі поліолефіну переважно екструдують на металеві труби, хоча також можна використовувати і двосторонні липкі стрічки. Хоча можливе застосування широкого діапазону значень товщини, переважно - для труб при нормальній експлуатації - використовувати покриття товщиною приблизно від 1 до 5 мм, переважно від 2 до 4 мм.

Для забезпечення суцільного шару PE або PP покриття краще екструдують поверх ділянки труби, на яку наносять систему покриттів згідно з даним винаходом. Однак також можна застосовувати нагріті стрічки, які намотують на трубу згідно з ISO NORM 21809-3, -5B або -5E.

На розплавлений або ще досить м'який поліолефіновий шар можна нанести поліолефінові частки розміром декілька мм або менше, як наприклад, описано у EP319456 або WO02/081105. Таким чином, зовнішня поверхня покриття стає шорсткою, що полегшує маніпулювання.

Значною перевагою є те, що при нанесенні системи покриттів згідно з даним винаходом не потрібно нагрівати металеву трубу. На практиці труби нагрівають за рахунок індукції, звичайно до температури у діапазоні від 150 до 220° C, для затвердіння епоксидної смоли, нанесеної у вигляді першого покриваючого шару. Однак може бути доцільним злегка нагріти трубу до температури 50 °C або менше, наприклад, 40 °C або 35 °C, щоб переконатися, що поверхня труби є сухою. На місці експлуатації трубу переважно нагрівають - за необхідності - до температури, приблизно на 3 °C або більше градусів вище точки роси.

Крім переваги, що полягає у відсутності необхідності нагрівання металевої труби, даний винахід має перевагу, пов'язану з тим, що адгезивний шар є злегка текучим під тиском. Екстрадований поліетилен або поліпропілен буде піддаватися усадці при затвердінні та охолодженні та буде робити деякий тиск на адгезив на основі поліолефіну. Завдяки такому тиску забезпечується адгезія, при цьому незначні дефекти будуть усуватися адгезивом. Це також має перевагу, що полягає у тому, що дефекти, які з'являються пізніше під час транспортування або установки, також усуваються за допомогою адгезиву завдяки тому, що зазначений адгезив є злегка текучим під тиском. Це являє собою окрему перевагу у порівнянні з епоксидним покриттям, оскільки при ушкодженні епоксидного покриття воно не буде ремонтуватися автоматично.

У ISO 21809-1 описані нанесені на заводі покриття, при цьому способи випробування, наведені у зазначеному стандарті ISO, можна використовувати для випробування системи покриттів згідно з даним винаходом, оскільки такі випробування не описані у іншому місці. Внаслідок новизни даного винаходу у серії стандартів ISO21809 ще відсутній параграф, що відноситься до застосування даного винаходу, оскільки аморфний некристалічний адгезивний склад з низькою в'язкістю ще не описаний у серії стандартів ISO21809 у якості першого адгезивного шару. У ISO 21809-3 описується захист монтажних з'єднань, при цьому розділ 13 відноситься до застосування аморфного некристалічного адгезивного складу з низькою в'язкістю в якості першого адгезивного шару. Як описано, даний винахід може бути використаний для захисту монтажних з'єднань. Другий шар описаний у ISO21809-3 у вигляді полімерної стрічки, але система покриттів згідно з даним винаходом відповідає зазначеному стандарту у тій частині, що стосується випробувальних значень, з підвищеною міцністю при зсуві завдяки суцільному PE або PP шару:

Відсутність катодного відшаровування згідно з ISO 21809-3, Додаток G, при 23 °C та  $T_{max}$  згідно з Додатком G.

Відсутність розривів у протикорозійному покритті при максимальному значенні 25 кВ згідно з ISO 21809-3, Додаток C.

Коєзієне руйнування під час випробувань на відшаровування (відносно сталевого та заводського покриття) згідно з ISO21809-3, Додаток H, залишається 95 % покритої поверхні при 23 C та  $T_{max}$ .

При випробуванні на адгезію при 23 °C покриття залишає на підкладці плівку, при цьому відсутні докази адгезійного руйнування згідно з Додатком M та Додатком I.

Ударна міцність > 15 Дж при 23 °C згідно з Додатком D.

Когеційне руйнування  $> 0,02 \text{ Н}$  при  $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $0,002 \text{ Н/мм}^2$  при випробуванні при  $T_{\text{max}}$  згідно з Додатком J.

Вдавлення  $> 10 \text{ Н/мм}^2$  при випробуванні при  $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $T_{\text{max}}$  згідно з Додатком E.

Конкретно для РЕ покриттів: система згідно з даним винаходом забезпечує стійкість до атмосферних впливів (гарне УФ та термічне старіння) згідно з ISO 21809-1, Клас B.

Сажова дисперсія згідно з ISO 18553 переважно становить приблизно 3,0 або нижче.

Структурна щільність РЕ матеріалу згідно з ISO 1183 переважно становить приблизно  $945 \text{ кг/м}^3$  або вище.

Температура крихкості згідно з ASTM D746 становить менше  $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Конкретно для РР покриттів: система згідно з даним винаходом забезпечує матеріал із чудовими властивостями термічного старіння згідно з ISO 21809-1, Клас C, при цьому час окисної індукції при  $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$  згідно з ISO 11357 становить приблизно 30 хвил. або більше.

Твердість за Шором D при  $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$  згідно з ISO 868 приблизно 60 або більше; та

Границя текучості при розтяганні при  $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$  згідно з ISO 527 приблизно 20 або більше.

Трубу з необов'язково шорсткуватим РЕ або РР покриттям можна використовувати як є. Для деяких варіантів застосувань на РЕ або РР покриття наносять додаткові шари, такі як цементні/бетонні шари, шари пінополіуретану або т.п. Система покриттів згідно з даним винаходом забезпечує дуже гарний антикорозійний та фізичний захист, та, якщо це вважається доцільним, можна використовувати будь-який додатковий шар.

Покриття монтажного з'єднання

Згідно із другим варіантом реалізації, який можна об'єднати з першим варіантом реалізації, запропонований спосіб застосовують на голих ділянках труб з покриттям, установлених у місцях експлуатації. На монтажні з'єднання можна наносити покриття на березі, тоді як труби споруджують на суші або у відкритому морі, коли труби роблять на баржі. Такі труби з покриттям можуть являти собою будь-яку стандартну трубу з покриттям, але переважно будуть являти собою трубу, покриту системою згідно з даним винаходом.

При монтажі трубопроводу ділянки металевих труб зварюють, при цьому кінцеві ділянки труби (непокриті кінці труб) необхідно (повторно) покрити, оскільки вихідне покриття - якщо є присутнім - буде вилучене через ушкодження у процесі зварювання при з'єднанні двох труб.

У спосіб згідно з даним винаходом голі ділянки труби переважно піддають піскоструминній обробці та потім покривають адгезивом на основі поліолефіну та після цього поліетиленовим або поліпропіленовим покриттям. Крім того, у цьому випадку, затвердіння шару РЕ або РР покриття та додаткове охолодження будуть робити тиск на адгезив на основі поліолефіну. У такий спосіб одержують дуже щільний, міцний захисний шар.

Адгезив на основі поліолефіну можна нанести за допомогою екструзії або шляхом застосування стрічки.

Звичайні адгезивні стрічки, такі як стрічки, що надходять у продаж під торговельною назвою Viscotac® (Bickotac) або Stopaq® (Стопак), містять від 2 до 4 мм адгезиву, екструдованого та каландрованого на клейку пластмасову плівку (наприклад, PET (поліетилентерефталатну) або РР плівку) товщиною від 0,05 до 0,5 мм та забезпеченого неклеюю (силіцьованою) плівкою з іншої сторони. Адгезив часто каландрують у сітку, наприклад, з нейлону з поліефірних ниток. Після нанесення плівку, що не прилипає, видаляють та липку сторону притискають до металічної труби, при цьому клейка пластмасова плівка знаходиться з зовнішньої сторони. Пластмасова плівка, яка залишається на зовнішній стороні, дозволяє здійснювати маніпуляції з обробленою трубою.

Стрічки, що підходять для застосування у даному винаході, звичайно одержують шляхом екструзії та каландрування адгезиву у сітці при застосуванні двосторонньої неклеюкої плівки. Коли такий адгезив наносять на металеву трубу, адгезив приклеюється до металевої труби, при цьому після видалення двосторонньої неклеюкої плівки липка інша сторона стає доступною для контакту з РЕ або РР шаром, який буде нанесений згодом. Також можливе нанесення тільки адгезиву, без застосування сітки.

При захисті монтажних з'єднань за допомогою системи покриттів згідно з даним винаходом переважно наносити систему покриттів з товщиною, порівнянною з товщиною заводського покриття. Для забезпечення цього переважно використовувати адгезивну стрічку з товщиною від приблизно 0,5 до 1,6 мм, переважно від приблизно 0,8 до 1,3 мм. Адгезивну стрічку слід наносити з деяким нахльостом, який може становити до 50 %. Найбільша частина монтажного з'єднання переважно буде забезпечена подвійним шаром адгезивної стрічки. РЕ або РР шар можна екструдувати або укласти у гарячому стані поверх адгезиву.

РЕ або РР покриття екструдують поверх адгезиву та звичайно також на порівняно невелику частину заводського покриття (наприклад, з нахльостом від 2 до 5 см з кожної сторони). Для

забезпечення гарного зчеплення між нанесеним на заводі покриттям та РЕ або РР покриттям невелику ділянку заводського покриття нагрівають, наприклад, до приблизно 160 °С, що забезпечує приєднання шляхом сплавки, у результаті чого одержують фактично суцільне покриття. Нагрівання нанесеного на заводі покриття можна виконати за допомогою локально спрямованого гарячого повітря або інфрачервоних нагрівачів. Екструзію можна виконати за допомогою машини для нанесення покриттів Wehocoat™, адаптованої до даного способу. Відповідно, нагрівання труби для плавлення та затвердіння епоксидного покриття не потрібне; кращим є тільки деяке локальне нагрівання для забезпечення належного зв'язування РЕ або РР шару.

#### Екструзія

У способі згідно з даним винаходом можна використовувати загальноприйняті екструдери для плавлення адгезива на основі поліолефіну та/або РЕ або РР покриття. У цілому, адгезив можна екструдувати при температурах у діапазоні від 150 до 170 °С. РЕ покриття звичайне екструдують при температурах у діапазоні від 180 до 200 °С та РР покриття звичайне екструдують при температурах у діапазоні від 190 до 220 °С.

Двома основними видами нанесення покриттів на металеві труби є екструзія на екструдері з поперечною голівкою та екструзія на екструдері з Т-подібною голівкою. При екструзії на екструдері з поперечною голівкою труби обертаються, при цьому адгезив або покриття намотується на трубу. При екструзії на екструдері з Т-подібною голівкою труба не обертається та покриття "натягують" на трубу у вигляді муфти.

Сталеві труби з поліолефіновим покриттям можна одержати шляхом екструзії обертової сталеві труби на екструдері з поперечною голівкою. Сталеву трубу при обертанні поступово покривають розплавом за допомогою незалежних екструдерів для нанесення покриття, що мають голівки для екструзії плоских плівок, для нанесення адгезива на основі поліолефіну та шару РЕ або РР покриття та необов'язково застосовуваних проміжних шарів агентів, що сприяють адгезії або поліпшують сумісність.

Екструзія з голівки, розташованої перпендикулярно до сталеві труби, є загальноприйнятною, але, як вважають, може мати недолік, пов'язаний зі зниженням якості, якщо перекриванні ділянки покриттів не повністю інтегровані або сплавлені. При застосуванні системи згідно з даним винаходом будь-який невеликий дефект буде усунутий за допомогою адгезиву на основі поліолефіну. Тому у випадку системи згідно з даним винаходом повністю припустиме нанесення покриття за допомогою голівок для екструзії плоских плівок.

Зокрема, при застосуванні труб меншого діаметру може бути кращим покриття труби за допомогою Т-подібної голівки. Згідно з таким варіантом реалізації сталеві труби з поліолефіновим покриттям можна одержати шляхом застосування технології покриття труби за допомогою Т-подібної голівки, переважно голівки, що постачається екструдерами, для нанесення внутрішнього адгезивного шару на основі поліолефіну та необов'язково для нанесення агенту, що поліпшує сумісність, та для нанесення матеріалу РЕ або РР покриття. Екструдер, що живить Т-подібну голівку у потоковій лінії для нанесення РЕ або РР покриття на сталеві труби, має профіль температури у діапазоні від 175 до 250° С.

Згідно із другим варіантом реалізації даного винаходу адгезив на основі поліолефіну та РЕ або РР покриття наносять на місці експлуатації за допомогою машини для нанесення покриттів на монтажні з'єднання. Наприклад, машина для нанесення покриттів на монтажні з'єднання буде включати машину для лиття під тиском, що забезпечує розплавлювання адгезиву у одному екструдері та РР або РЕ у іншому екструдері. Потім розплавлений матеріал екструдують на металеву трубу. У цьому випадку труба не може обертатися, але пов'язана з голівкою частина машини здатна обертатися щонайменше частково або на короткій відстані навколо труби. Підходящим методом екструзії, застосовним для монтажних з'єднань, є технологія нанесення покриття WehoCoat™ від компанії Borealis and Upanor.

При покритті монтажних з'єднань у відкритому морі нанесення адгезиву на основі поліолефіну та нанесення РЕ або РР покриття може відбуватися на окремих станціях, що займає від 3 до 10 хвил., переважно приблизно від 4 до 8 хвил. та найбільш переважно менше 6 хвил. на нанесений шар. Нанесення адгезиву на основі поліолефіну переважно автоматизоване та може бути виконане або шляхом нанесення стрічки, як описано вище, або шляхом нанесення за допомогою екструзії.

#### Методи нанесення

Труби, покриті системою поліолефінового покриття згідно з даним винаходом, застосовують відповідним чином у нафтогазовій промисловості, а також для транспортування води.

Труби з РЕ покриттям звичайно застосовують при температурах від приблизно -40 до +85 °С. Труби з РР покриттям звичайно застосовують при температурах від приблизно -20 до +110 °С.

Труби, покриті системою поліолефінового покриття згідно з даним винаходом, відповідають важливим промисловим стандартам, таким як, наприклад, більше 5000 годин стабільної роботи при проектній температурі згідно з ASTM D1693 (у агресивних ґрунтових умовах; умова В: F0) для труб із системою поліолефінового покриття згідно з даним винаходом з РЕ покриттям та ASTM D1693-08, умова А: F0 для труб з РР покриттям.

Система поліолефінового покриття згідно з даним винаходом відповідає важливим протикорозійним стандартам, таким як відсутність катодного відшаровування згідно з ISO 21809-3, 2008 при 50 °С протягом 28 днів при вимірюваній напрузі на еталонному електроді - 1500 мВ (каломельний електрод), із проявом властивостей самовідновлення. Згідно з ISO 21809-3:2008 для стандартних тришарових РЕ та РР покриттів величини відшаровування можуть становити до 10 мм. Таке поліпшення при застосуванні системи покриттів згідно з даним винаходом є результатом здатності адгезиву до самовідновлення. Це є перевагою не тільки при виникненні ушкоджень, але також навіть із погляду створення на кінцях труб водонепроникного ущільнення при зберіганні. При застосуванні звичайних тришарових систем, що містять труби з епоксидним покриттям, кінці труб (на яких покриття видаляють для зварювання на місці експлуатації) можуть мати доступ вологи, тоді як при застосуванні системи покриттів згідно з даним винаходом цього не відбувається через ефект просочування адгезиву. Крім того, такий захист не повинен викликати занепокоєння завдяки принципам адгезії у комбінації з одним суцільним шаром покриття, який залишається у липкому напівтвердому стані.

Запропонована система демонструє чудові фізичні властивості (способи випробування згідно з ISO 21809-3:2008), такі як:

- Відсутність розшарування та когезійне руйнування (на підкладці залишається плівка адгезиву) внутрішнього шару при тепловому старінні (60 °С протягом 100 днів);
- Міцність на відрив зовнішнього шару від підкладки: більше 0,2 Н/мм при кімнатній температурі (на підкладці залишається плівка адгезиву та проявляється когезійне руйнування), див. також фотографії на ФІГ. 1.
- Діелектрична міцність більше 5 кВ на мм покриття, при цьому діелектрична міцність загальної системи становить більш 25 кВ (при мінімальній товщині покриття 3 мм)
- Міцність при ударі при кімнатній температурі вище 30 Дж
- Опір вдавлюванню: більше 1 кг/мм<sup>2</sup> при кімнатній температурі та при 60 °С

Конкретно для РЕ покриттів, система згідно з даним винаходом забезпечує стійкість до атмосферних впливів (чудове УФ та термічне старіння) згідно з ISO 21809-1, Клас В. Показник сажової дисперсії згідно з ISO 18553 переважно становить приблизно 3,0 або нижче. Структурна щільність РЕ матеріалу згідно з ISO 1183 переважно становить приблизно 945 кг/м<sup>3</sup> або вище та температура крихкості згідно з ASTM D746 становить менше -80 °С.

Конкретно для РР покриттів, система згідно з даним винаходом забезпечує матеріал з гарними властивостями термічного старіння згідно з ISO 21809-1, Клас С, при цьому час окисної індукції при 220 °С згідно з ISO 11357 становить приблизно 30 хвил. або більше, твердість за Шором D при 23 °С згідно з ISO 868 становить приблизно 60 або більше та границя текучості при розтягуванні при 23 °С згідно з ISO 527 становить приблизно 20 або вище.

Систем поліолефінового покриття згідно з даним винаходом проявляє чудові властивості у вигляді комбінації протикорозійного шару, який самовідновлюється, та інертного шару щільного покриття, добре приклеєних до металічної труби за допомогою адгезива на основі поліолефіну. До чудових властивостей відносяться (i) приклеювання до металевої труби, у тому числі запобігання відшаровування адгезиву або шару РЕ або РР покриття та, тим самим, збереження чудових антикорозійних та фізичних захисних властивостей, (ii) чудові характеристики міцності, тим самим, захист металевої труби від ушкодження, як при виготовленні, так і при застосуванні та (iii) чудовий захист від корозії завдяки інертності як адгезиву, так і РЕ або РР покриття. Як вважають, тривала надійність запропонованої системи викликана комбінацією властивостей самовідновлення та антикорозійних властивостей адгезиву з інертністю та міцністю РЕ або РР покриття. Така оптимальна комбінація властивостей забезпечена завдяки бездоганному зчепленню адгезива, металевої труби та РЕ або РР покриття. Таке склеювання є надійним, оскільки незначне ушкодження під час транспортування або інших маніпуляцій не заподіює шкоди з погляду ефективності захисту за допомогою системи поліолефінового покриття.

Далі даний винахід буде описаний за допомогою наступних необмежуваних прикладів.

Приклад 1

Органічну фазу, що складається з 29,1 % мас. поліпропілену (Polytac R-500), 11,2 % мас. полібутену (Indopol H-300) та 0,1 % мас. забарвлюючого матеріалу та 59,6 % мас. CaCO<sub>3</sub> (Omyalite), додавали (40,4 % мас. органічної фази, 59,6 % мас. наповнювача) у замісну машину та перемішували перераховані матеріали. Матеріали перемішували протягом загального часу, що становить приблизно 2 години, при максимальній температурі приблизно 70 °C. Одержували однорідний адгезивний склад.

Межа текучості при 71 °C - вимірювана із застосуванням АТ приладів, описаних вище, при використанні зазору 4 мм - становила більше 1 %; високотемпературні характеристики отриманого складу були чудовими. Липкість при кімнатній температурі була гарною, сполука демонструвала когезійне руйнування.

Адгезивний склад екструдували на 20 см іржавої сталевій труби, підданий легкій піскоструминній обробці, та наносили на адгезив шляхом притискання поліетиленову плівку як зовнішній шар. Адгезивний склад сильно притискали до труби натисканнями руки. Для такого невеликого випробування замість екструдованого РЕ аркуша використовували поліетиленову плівку та натискання рукою. Через два дні поліетиленову плівку здирали; адгезив демонстрував когезійне руйнування, що означає, що зазначений адгезив забезпечив збереження покриття труби.

#### Приклад 2 та 3

Аналогічно тому, як описано у прикладі 1, готували склад з 47 % мас. нефелінового сієніту (алюмосилікату натрію-калію; Minex 10) як приклад 2 та 47,83 % мас. наповнювача Al(OH)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O як приклад 3, 33,98 % мас. аморфного поліальфаолефіну (Vestoplast 702, співполімер етилену та пропілену), 18,14 % мас. полібутену (Indopol H-300) та 0,05 % мас. забарвлюючого матеріалу.

Межа текучості при 71 °C - вимірювана із застосуванням АТ приладів, описаних вище, при використанні зазору 2 мм – була установлена при деформації зсуву вище 0,5 %; високотемпературні характеристики отриманого складу були гарними та властивості при низьких температурах були поліпшені у порівнянні з матеріалом із прикладу 1. Липкість при кімнатній температурі була дуже гарною, зазначена сполука демонструвала когезійне руйнування при нанесенні на чистий металевий аркуш, підданий піскоструминній обробці, РР плівки, застосовуваної для притискання адгезиву до металевих аркушів.

#### Приклад 4

Композиція, описана у прикладі 3, була приготовлена у вигляді попередньо сформованих 1 кг блоків та нанесена при приблизно 40 °C за допомогою екструзії на екструдері з поперечною голівкою. Комерційно доступний високоміцний поліетилен високої щільності, що підходить для захисних покриттів труб, надавався у пластикових пакетах. Згідно з ISO 6964 вміст сажі у такому HDPE становив від 2,0 до 2,6 %, при цьому сажа була диспергована згідно з ISO 18553 з показником менше 3,0.

Композицію, описану у прикладі 3, разом з барвником для плоского покриття подавали у призначений для гумових сумішей екструдер із широкою горловиною (великим бункером) та наносили у вигляді першого покриваючого шару шляхом екструзії за допомогою поперечної голівки при приблизно 40 °C на 4 дюймову (приблизно 10 см) трубу, що обертається та поступально рухається. Другий екструдер наносив на цю ж трубу, що обертається та поступально рухається, діаметром 10 см (4 дюйм), розплавлений поліетилен високої щільності як другий шар шляхом інжекції у призначену для нанесення плоского покриття голівку для поперечної екструзії. Система двошарового покриття мала дуже гарну якість.

Частину поліетиленового покриття розрізали та відгинали від труби (як видно на фотографіях). Адгезив демонстрував когезійне руйнування, тобто адгезив залишався як на металевій трубі, так і на поліетиленовому аркуші, що свідчить про те, що прилипання до зазначених підкладок було дуже гарним.

Для випробування на властивості самовідновлення за допомогою свердла були зроблені два отвори діаметром 6 мм через РЕ та адгезивний шар, при цьому спочатку металевий шар був видний. Наступного дня отвори виявилися закритими адгезивом, та труба була захищена від корозії. Фотографії ушкодженого покриття та самовідновленого покриття показані на ФІГ. 1А та 1В.

Труба з РЕ покриттям мала наступні властивості:

Час окисної індукції (ОІТ) при 210 °C згідно з ISO 11357-6 становив більше 30 хвил., межа текучості при розтяганні згідно з ISO 527-2 (при застосуванні зразків типу 1 зі швидкістю 50 мм/хвил.) становила більше 15 МПа. Відносне подовження при розриві при -45 °C становило більше 100 % згідно з ISO 527-2. Стійкість до розтріскування під дією напруги навколишнього середовища згідно з ASTM D1693, Умова В: F0 становила більше 5000 годин. Стійкість до ультрафіолетового випромінювання згідно з ISO 21809-1 (випромінювання 7 ГДж/м<sup>2</sup>)

демонструвала дельта-MFR менше 35 %. Стійкість до термічного старіння згідно з ISO 21809-1 (100°C/4800 годин) демонструвала дельта-MFR менше 35 %. Опір вдавлюванню згідно з ISO 21809-1 становив менше 0,2 мм при 23 °C та менше 0,4 мм при 80 °C. Міцність при ударі при 23 °C та при +60 °C становила більше 7 Дж/мм згідно з ISO 21809-1, Додаток Е.

5 Запропонована система покриттів демонструвала відсутність катодного відшаровування згідно зі способом, описаним у ISO 21809-3:2008 при 50 °C при напрузі -1500 мВ на еталонному електроді (каломельному електроді) протягом 28 днів та проявляла властивості самовідновлення. Діелектрична міцність усієї системи, що пройшла випробування, становила більше 25 кВ.

10 Приклад 5

Аналогічно тому, як описано у прикладі 1, готували склад з 190 кг (51,0 % мас.) Minex 10 ® (Мінекс 10), компанія Sibelco, наповнювач; 2,5 кг забарвлюючого матеріалу (блакитного; 0,7 % мас.); 56 кг (15,0 % мас.) Vestoplast 702 (аморфного поліальфаолефіну), 90 кг (24,2 % мас.) Indopol H300 (полібутену) та 34 кг (9,1 % мас.) Kraton G1750 (гідрованого аморфного поліпропенового зіркоподібного полімеру). Адгезив можна наносити, як описано у прикладі 4, при цьому зазначений адгезив проявляв такі ж гарні властивості.

Приклад 6

20 Стрічку одержували шляхом нанесення адгезива, отриманого у прикладі 4, на двосторонню перешкоджаючу злипанню плівку шириною 10 см та шляхом каландрування поліефірного в'язаного полотна шириною 10 см (квадратні отвори 2×2 мм) у адгезив. Адгезивний шар, що містить усередині зазначене полотно, мав ширину приблизно 1 мм. Стрічку можна було намотати на бобіну.

25 Металеву трубу одержували шляхом відрізання більше 30 см заводського епоксидного покриття. Адгезивну стрічку наносили точно уздовж краю відрізу та додатково на частину голої ділянки труби, що залишилася, із приблизно 50 % нахльстом при одночасному видаленні двосторонньої перешкоджаючої злипанню плівки. За допомогою машини для нанесення покриттів Weho на адгезив та з нахльстом приблизно 5 см на епоксидне покриття екструдували поліолефіновий шар. Товщина шару становила у цілому приблизно 5 мм. Для забезпечення гарного зчеплення між РЕ та епоксидом зовнішню 5 см ділянку епоксидного покриття нагрівали до 160 °C за допомогою локальних нагнітачів гарячого повітря.

30 Деякі основні властивості монтажного з'єднання, покритого таким способом: Система покриттів демонструвала відсутність катодного відшаровування згідно з ISO 21809-3:2008 при 50 °C протягом 28 днів при напрузі -1500 мВ, вимірюваній на еталонному електроді (каломельному електроді), та проявляла властивості самовідновлення. Діелектрична міцність усієї системи, що пройшла випробування, становила більше 25 кВ. Спостерігалася відсутність розшарування та когезійне руйнування (на підкладці залишається плівка адгезива) внутрішнього шару при тепловому старінні (60 °C протягом 100 днів); міцність на відрив зовнішнього шару від підкладки: більше 0,2 Н/мм при кімнатній температурі; міцність при ударі при кімнатній температурі більше 30 Дж; опір вдавлюванню: більше 1 кг/мм<sup>2</sup> при кімнатній температурі та при 60 °C.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

45

1. Металева труба, на щонайменше одну ділянку якої нанесена система поліолефінового покриття, що складається з наступних шарів:

а) необов'язково протикорозійного захисного шару з хромату, фосфату або іншої солі;

б) адгезиву на основі поліолефіну, переважно товщиною від 0,3 до 5 мм;

50 в) шару покриття з поліетилену (РЕ) або поліпропілену (РР), переважно товщиною від 1 до 10 мм;

д) необов'язково шару для посилення адгезії, розташованого між адгезивом на основі поліолефіну та РЕ або РР шаром;

при цьому адгезив на основі поліолефіну містить органічну фазу, що складається, по суті, з насичених вуглеводнів, причому зазначений адгезив містить аморфний поліпропілен, співполімери етилену та пропілену або (спів)полімери полі(ізо)бутилену, при цьому зазначений адгезив є текучим при прикладанні тиску 10 кгс/см<sup>2</sup>, як визначено відповідно до EN 12068, причому адгезив на основі поліолефіну складається, по суті, з органічної фази і неорганічної фази, де органічна фаза, що включає аморфний поліолефін, має температуру розм'якшення по кільцю та кулі від 75 до 180 °C, та другий аліфатичний матеріал, що має Т<sub>g</sub> близько -5 °C або



менше і кінетичну в'язкість 4500 мм<sup>2</sup>/с при 100 °С або менше, де зазначені органічні компоненти присутні у масових кількостях між 95/5 та 10/90 (полімер відносно до другого матеріалу); де неорганічна фаза включає наповнювач, де наповнювач присутній у кількості принаймні приблизно 15 мас. % у загальній композиції, при цьому РЕ або РР покриття являє собою суцільний шар, розташований поверх ділянки, де присутній адгезив на основі поліолефіну, причому зазначений адгезив на основі поліолефіну прилягає як до металевої труби, так і до зазначеного РЕ або РР покриття.

2. Металева труба, на щонайменше одну ділянку якої нанесений шар антикорозійного поліолефінового покриття, розташований навколо зазначеної металевої труби, при цьому металева труба не містить епоксидного покриття на ділянці, на якій є антикорозійне поліолефінове покриття, при цьому зазначена металева труба містить:

а) адгезив на основі поліолефіну, що знаходиться у прямому контакті з металевим та/або антикорозійним шаром, переважно товщиною від 0,3 до 5 мм;

б) шар РЕ або РР покриття, переважно товщиною від 1 до 10 мм;

при цьому адгезив на основі поліолефіну містить органічну фазу, що складається, по суті, з насичених вуглеводнів, причому зазначений адгезив містить аморфний поліпропілен, співполімери етилену та пропілену або (спів)полімери полі(ізо)бутилену, при цьому зазначений адгезив є текучим при прикладанні тиску 10 кгс/мм<sup>2</sup>, як визначено відповідно до EN 12068, причому адгезив на основі поліолефіну складається, по суті, з органічної фази і неорганічної фази, де органічна фаза, що включає аморфний поліолефін, має температуру розм'якшення по кільцю та кулі від 75 до 180 °С, та другий аліфатичний матеріал, що має T<sub>g</sub> близько -5 °С або менше і кінетичну в'язкість 4500 мм<sup>2</sup>/с при 100 °С або менше, де зазначені органічні компоненти присутні у масових кількостях між 95/5 та 10/90 (полімер відносно до другого матеріалу); де неорганічна фаза включає наповнювач, де наповнювач присутній у кількості принаймні приблизно 15 мас. % у загальній композиції, при цьому РЕ або РР покриття являє собою суцільний шар, розташований поверх ділянки, де присутній адгезив на основі поліолефіну, причому зазначений адгезив на основі поліолефіну прилягає як до металевої труби, так і до зазначеного РЕ або РР покриття.

3. Металева труба за п. 2, яка **відрізняється** тим, що додатково містить протикорозійний захисний шар з хромату, фосфату або інших солей.

4. Металева труба за будь-яким з пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що зовнішній діаметр зазначеної металевої труби становить від приблизно 60,3 мм (2 дюймів) до приблизно 2540 мм (100 дюймів).

5. Металева труба за будь-яким з пп. 1-4, яка **відрізняється** тим, що адгезив на основі поліолефіну містить органічну фазу, при цьому ступінь етиленової ненасиченості зазначеної органічної фази становить приблизно 0,2 мг-екв./г або менше, переважно приблизно 0,02 мг-екв./г або менше.

6. Металева труба за будь-яким з пп. 1-5, яка **відрізняється** тим, що адгезив на основі поліолефіну має межу текучості при 90 °С при деформаціях більше 1 %, переважно 2 % або більше при вимірюванні при 10 рад./с при підвищеній деформації.

7. Металева труба за будь-яким з пп. 1-6, яка **відрізняється** тим, що РЕ або РР шар складається, по суті, з необов'язково реакційноздатного - поліетилену високої щільності (HDPE), поліетилену середньої щільності (MDPE), лінійного поліетилену низької щільності (LLDPE), поліетилену низької щільності (LDPE) або ізотактичного або синдіотактичного РР.

8. Металева труба за п. 7, яка **відрізняється** тим, що суцільний РЕ або РР шар являє собою HDPE.

9. Металева труба за будь-яким з пп. 1-8, яка **відрізняється** тим, що РЕ або РР не є поперечно зшитим.

10. Металева труба за будь-яким з пп. 1-9, яка **відрізняється** тим, що зазначена ділянка металевої труби являє собою монтажне з'єднання, причому товщина адгезиву на основі поліолефіну становить від 0,5 до 2 мм та товщина РЕ або РР становить від 1 до 5 мм.

11. Металева труба за будь-яким з пп. 1-9, яка **відрізняється** тим, що зазначена ділянка металевої труби являє собою всю трубу, причому товщина адгезиву на основі поліолефіну становить від 0,5 до 4 мм та товщина РЕ або РР становить від 1 до 10 мм.

12. Спосіб одержання металевої труби за будь-яким з пп. 1-9 та 11, у якому адгезив на основі олефіну та РЕ або РР шар наносять по всій довжині труби шляхом екструзії на металеву трубу.

13. Спосіб одержання металевої труби за будь-яким з пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що зазначена ділянка являє собою монтажне з'єднання, де монтажне з'єднання має покриття, при цьому адгезив на основі олефіну наносять шляхом екструзії на голу ділянку металевої труби, при цьому РЕ або РР шар наносять шляхом екструзії на зазначений адгезив та невелику

частину заводського покриття, при цьому заводське покриття нагрівають, щоб забезпечити належне приєднання шляхом сплавлення шару РЕ або РР покриття до заводського покриття.

14. Спосіб одержання металевої труби за будь-яким з пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що зазначена ділянка являє собою монтажне з'єднання, де монтажне з'єднання має покриття, причому зазначений адгезив на основі олефіну наносять на голу ділянку металевої труби у вигляді двосторонньої липкої стрічки, при цьому РЕ або РР шар наносять шляхом екструзії на адгезив та невелику частину заводського покриття, при цьому зазначене заводське покриття нагрівають, щоб забезпечити належне приєднання шляхом сплавлення шару РЕ або РР покриття до заводського покриття.

15. Металева труба з покриттям за будь-яким з пп. 1-11 або одержана згідно зі способом за будь-яким з пп. 12-14, яка **відрізняється** тим, що зазначена труба з покриттям на ділянці, на яку нанесена система поліолефінового покриття, згідно зі способами, описаними у ISO 21809-1 або - 3, демонструє:

а) відсутність катодного відшаровування при 50 °С протягом 28 днів при вимірюванні напрузі на еталонному електроді -1500 мВ (каломельний електрод), із проявом властивостей самовідновлення;

б) відсутність розшарування та когезійного руйнування (на підкладці залишається плівка адгезиву) внутрішнього шару при тепловому старінні (60 °С протягом 100 днів);

с) міцність на відрив зовнішнього шару від підкладки більше 0,2 Н/мм при кімнатній температурі (на підкладці залишається плівка адгезиву та проявляється когезійне руйнування);

д) діелектричну міцність більше 5 кВ на мм покриття, при цьому діелектрична міцність загальної системи становить більше 25 кВ (при мінімальній товщині покриття 3 мм);

е) міцність при ударі при 23 °С більше 30 Дж;

ф) опір вдавлюванню більше 1 кг/мм<sup>2</sup> при кімнатній температурі та при 60 °С.

16. Металева труба з покриттям за п. 15, яка **відрізняється** тим, що поліолефінове покриття є стабільним більше 5000 годин при проектній температурі згідно з ASTM D1693 (у агресивних ґрунтових умовах; умова В: F0) у випадку труби із системою поліолефінового покриття згідно з даним винаходом з РЕ покриттям, та згідно з ASTM D1693-08 (умова А: F0) у випадку труби із системою поліолефінового покриття згідно з даним винаходом з РР покриттям.

Фотографія 1А



Фотографія 1В

