



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104853852 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201380064560. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 10

B05D 1/12(2006. 01)

B05D 3/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/711, 865 2012. 10. 10 US

61/863, 697 2013. 08. 08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 06. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2013/050765 2013. 10. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/056107 EN 2014. 04. 17

(71) 申请人 超科有限公司

地址 加拿大安大略省

(72) 发明人 S·J·艾德蒙逊 A·安德内斯

N·古加尔 J·霍卢布

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹 郭辉

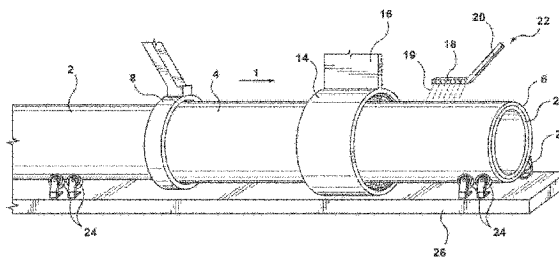
权利要求书9页 说明书33页 附图5页

(54) 发明名称

涂料组合物及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及涂料组合物,其制造方法,以及施涂涂料组合物的方法。此外,本发明涉及对金属基材,例如细长的金属管状基材(如管道),进行涂覆的方法和设备。最具体地,涂料可用于作用于油管线、气管线和水管线应用的管道的抗腐蚀涂层。



1. 一种对细长的金属管状制品进行涂覆的方法,该方法包括:

- (a) 对细长的金属管状制品进行加热;
- (b) 向细长的金属管状制品施涂熔融粘合环氧化物涂层;
- (c) 向熔融粘合环氧化物涂层施涂涂料组合物;

其中,所述涂料组合物是以下物质的熔融掺混物:

- (i) 环氧化物母料,
- (ii) 填料母料,
- (iii) 聚烯烃,以及,任选的
- (iv) 粘合促进剂;

其中,所述环氧化物母料是固体形式,并且包含以下物质的混合物:

(A) 固体形式的可固化环氧树脂;

(B) 含聚烯烃组分,其包括以下至少一种:(i) 增容剂聚合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;或者(ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;所述改性聚烯烃含有与固体形式的可固化环氧树脂具有反应性的官能团;以及其中,所述环氧化物母料不含固化剂;以及

其中,所述填料母料是固体形式,并且包含以下物质的混合物:

(X) 填料粉末组分;

(Y) 含聚烯烃组分,其包括以下至少一种:(i) 增容剂聚合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;或者(ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;所述改性聚烯烃含有与填料组分相容的官能团和/或含有对填料组分具有亲和力的官能团;

(Z) 能够使得环氧树脂固化的固化剂;以及其中,所述填料母料不含环氧树脂。

2. 一种对细长的金属管状制品进行涂覆的方法,该方法包括:

- (a) 对细长的金属管状制品进行加热;
- (b) 向细长的金属管状制品施涂熔融粘合环氧化物涂层;
- (c) 向熔融粘合环氧化物涂层施涂涂料组合物;

其中,所述涂料组合物是以下物质的熔融掺混物:

- (i) 环氧化物母料,
- (ii) 填料母料,
- (iii) 固化母料,
- (iv) 聚烯烃,以及,任选的
- (v) 粘合促进剂;

其中,所述环氧化物母料是固体形式,并且包含以下物质的混合物:

(A) 固体形式的可固化环氧树脂;

(B) 含聚烯烃组分,其包括以下至少一种:(i) 增容剂聚合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;或者(ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;所述改性聚烯烃含有与固体形式的可固化环氧树脂具有反应性的官能团;以及其中,所述环氧化物母料不含固化剂;以及

其中,所述填料母料是固体形式,并且包含以下物质的混合物:

(X) 填料粉末组分；

(Y) 含聚烯烃组分,其包括以下至少一种:(i) 增容剂聚合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;或者(ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;所述改性聚烯烃含有与填料组分相容的官能团和/或含有对填料组分具有亲和力的官能团;以及其中,所述填料母料不含固化剂;以及

其中,所述固化母料是固体形式,并且包含以下物质的混合物:

(Z) 含聚烯烃组分,其包括以下至少一种:(i) 聚烯烃;(ii) 增容剂聚合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;或者(ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;所述改性聚烯烃含有与填料组分具有反应性的官能团;以及

(Z1) 能够使得环氧树脂固化的固化剂;以及其中,所述固化母料不含环氧树脂。

3. 用于权利要求 1 或 2 所述方法的环氧化物母料,其包含以下物质的混合物:

(A) 固体形式的可固化环氧树脂;以及

(B) 含聚烯烃组分,其包括以下至少一种:(i) 增容剂聚合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;或者(ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;所述改性聚烯烃含有与固体形式的可固化环氧树脂具有反应性的官能团;

其中,所述环氧化物母料不含固化剂。

4. 如权利要求 3 所述的环氧化物母料,其特征在于,含聚烯烃组分与可固化环氧树脂的熔点差小于 40%,优选小于 20%,更优选小于 10%,甚至更优选小于 5%。

5. 如权利要求 3 所述的环氧化物母料,其特征在于,增容剂聚合物是接枝聚乙烯。

6. 如权利要求 5 所述的环氧化物母料,其特征在于,接枝聚乙烯是 Fusabond M603。

7. 如权利要求 3-6 中任一项所述的环氧化物母料,其特征在于,聚烯烃是聚乙烯。

8. 如权利要求 7 所述的环氧化物母料,其特征在于,聚乙烯是 Novacor RMS-539。

9. 如权利要求 3-8 中任一项所述的环氧化物母料,所述环氧化物母料还包含粘合促进剂/增容剂。

10. 如权利要求 9 所述的环氧化物母料,其特征在于,所述粘合促进剂/增容剂是固体粉末粘合促进剂/增容剂。

11. 如权利要求 10 所述的环氧化物母料,其特征在于,所述粘合促进剂/增容剂是硅烷。

12. 如权利要求 11 所述的环氧化物母料,其特征在于,所述粘合促进剂/增容剂是 A-1100-DLC 或 A-1120-DLC。

13. 如权利要求 3-12 中任一项所述的环氧化物母料,所述环氧化物母料还包含黑色的聚乙烯基配料。

14. 如权利要求 3-13 中任一项所述的环氧化物母料,所述环氧化物母料包含超过 50 重量%,优选超过 55 重量%,更优选超过 58 重量%,甚至更优选约为 59 重量%的固体形式的可固化环氧树脂。

15. 如权利要求 7-14 中任一项所述的环氧化物母料,所述环氧化物母料包含 20-40 重量%,优选 20-30 重量%,更优选约 25 重量%,更优选 25.9 重量%的聚乙烯。

16. 如权利要求 5-15 中任一项所述的环氧化物母料,所述环氧化物母料包含 10-15 重量%,优选约 12 重量%的接枝聚乙烯。

17. 如权利要求 9-16 中任一项所述的环氧化物母料,所述环氧化物母料包含 0.1-1 重量%,优选约 0.6 重量%的粘合促进剂/增容剂。

18. 如权利要求 3-17 中任一项所述的环氧化物母料,所述环氧化物母料还包含 UV 稳定剂。

19. 如权利要求 3-17 中任一项所述的环氧化物母料,其特征在于,固体环氧树脂选自下组:DER 6155、DER 664UE、DER 667E、EPON 1004F、EPON2005、EPON 1007F、DEN 438、DEN 439 和 EPON 2014。

20. 如权利要求 19 所述的环氧化物母料,其特征在于,固体环氧树脂是 DER 6155。

21. 用于权利要求 1 或 2 所述方法的环氧化物母料,所述环氧化物母料基本由如下物质的混合物构成:约 26 重量%的聚乙烯;约 14.5 重量%的接枝聚乙烯;约 0.5 重量%的粘合促进剂;以及约 59 重量%的固体环氧树脂。

22. 如权利要求 21 所述的环氧化物母料,所述环氧化物母料还包含充足量的黑色的聚乙烯基配料,以使得环氧化物母料具有容易察觉的颜色。

23. 如权利要求 22 所述的环氧化物母料,所述环氧化物母料基本由如下物质构成:约 26%的聚乙烯;约 12%的接枝聚乙烯;约 0.3%的粘合促进剂;约 59%的固体环氧树脂;以及约 2.7%的黑色的聚乙烯基配料。

24. 用于权利要求 1 所述方法的填料母料,所述填料母料包含以下物质的混合物:

(A) 填料粉末组分;

(B) 含聚烯烃组分,其包括以下至少一种:(i) 增容剂聚合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;或者(ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;所述改性聚烯烃含有与填料组分相容的官能团和/或含有对填料组分具有亲和力的官能团;

(C) 能够使得环氧树脂固化的固化剂;

其中,所述母料不含环氧树脂。

25. 用于权利要求 2 所述方法的填料母料,所述填料母料包含以下物质的混合物:

(A) 填料粉末组分;以及

(B) 含聚烯烃组分,其包括以下至少一种:(i) 增容剂聚合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;或者(ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;所述改性聚烯烃含有与填料组分相容的官能团和/或含有对填料组分具有亲和力的官能团;

其中,所述母料不含环氧树脂。

26. 如权利要求 24 或 25 所述的填料母料,其特征在于,增容剂聚合物是接枝聚乙烯。

27. 如权利要求 26 所述的填料母料,其特征在于,接枝聚乙烯是 Fusabond M603。

28. 如权利要求 24-27 中任一项所述的填料母料,其特征在于,聚烯烃是聚乙烯。

29. 如权利要求 28 所述的填料母料,其特征在于,聚乙烯是 Novacor RMS-539。

30. 如权利要求 24-29 中任一项所述的填料母料,所述填料母料还包含粘合促进剂/增容剂。

31. 如权利要求 30 所述的填料母料,其特征在于,所述粘合促进剂/增容剂是粉末形式。

32. 如权利要求 31 所述的填料母料,其特征在于,所述粘合促进剂是 A-1100-DLC 或 A-1120-DLC。

33. 如权利要求 24-32 中任一项所述的填料母料,所述填料母料还包含黑色的聚乙烯基配料。

34. 如权利要求 24-33 中任一项所述的填料母料,所述填料母料包含超过 50 重量%,优选超过 55 重量%,更优选超过 60 重量%,甚至更优选超过 65 重量%,甚至更优选约为 67 重量%的填料粉末。

35. 如权利要求 24-34 中任一项所述的填料母料,所述填料母料包含 20-40 重量%,优选 20-30 重量%,更优选约 29 重量%的聚乙烯。

36. 如权利要求 24-35 中任一项所述的填料母料,所述填料母料包含 1-5 重量%,优选约 2 重量%的接枝聚乙烯。

37. 如权利要求 24-35 中任一项所述的填料母料,所述填料母料包含 0.1-2 重量%,优选约 1 重量%的粘合促进剂 / 增容剂。

38. 如权利要求 24-37 中任一项所述的填料母料,所述填料母料还包含 UV 稳定剂。

39. 如权利要求 38 所述的填料母料,所述填料母料包含 0.5-1.5%,优选约为 0.8%的 UV 稳定剂。

40. 如权利要求 24-39 中任一项所述的填料母料,其特征在于,填料选自下组:碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、粘土(例如蒙脱石或膨润土)、玻璃珠和泡、微珠、云母、氧化硅、长石和间硅酸钙(例如硅灰石)。

41. 如权利要求 40 所述的填料母料,其特征在于,填料是硅灰石。

42. 如权利要求 24-41 中任一项所述的填料母料,其特征在于,固化剂选自下组:氰基胍、酰肼化合物、胍、酚类硬化剂、酞、脂族伯胺、芳族伯胺、脂族仲胺和芳族仲胺。

43. 如权利要求 42 所述的填料母料,其特征在于,固化剂是双氰胺 Omicure DDA-10。

44. 用于权利要求 1 所述方法的填料母料,所述填料母料基本由以下物质的混合物构成:约 28 重量%的聚乙烯;约 2 重量%的接枝聚乙烯;约 1 重量%的粘合促进剂;约 68 重量%的填料粉末;以及约 1 重量%的固化剂。

45. 如权利要求 44 所述的填料母料,所述填料母料还包含充足量的黑色的聚乙烯基配料,以使得填料母料具有容易察觉的颜色。

46. 用于权利要求 2 所述方法的固化母料,所述固化母料包含以下物质的混合物:

(Z) 含聚烯烃组分,其包括以下至少一种:(i) 聚烯烃;(ii) 增容剂聚合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;或者(ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃;所述改性聚烯烃含有与填料组分相容的官能团和 / 或含有对填料组分具有亲和力的官能团;以及

(Z1) 能够使得环氧树脂固化的固化剂;以及其中,所述固化母料不含环氧树脂。

47. 如权利要求 46 所述的固化母料,所述固化母料包含大于或等于 15 重量%,优选大于或等于 25 重量%,更优选大于或等于 45 重量%的固化剂。

48. 如权利要求 46 或 47 所述的固化母料,其特征在于,固化剂选自下组:氰基胍、酰肼化合物、胍、酚类硬化剂、酞、脂族伯胺、芳族伯胺、脂族仲胺和芳族仲胺。

49. 如权利要求 48 所述的固化母料,其特征在于,固化剂是双氰胺 Omicure DDA-10。

50. 一种套装,其包含:

[A] 权利要求 3-23 中任一项所述的环氧化物母料;

[B] 权利要求 24-45 中任一项所述的填料母料;

[C] 用于实施权利要求 1 所述的制造涂料组合物方法的操作规程,所述操作规程包括如下操作规程:使得环氧化物母料与填料母料、聚烯烃和任选的粘合促进剂/增溶剂结合,以及使得该组合熔化以形成涂料组合物。

51. 一种套装,其包含:

[A] 权利要求 3-23 中任一项所述的环氧化物母料;

[B] 权利要求 24-45 中任一项所述的填料母料;

[C] 权利要求 46-48 中任一项所述的固化母料;

[D] 用于实施权利要求 2 所述的制造涂料组合物方法的操作规程,所述操作规程包括如下操作规程:使得环氧化物母料、填料母料、固化母料、聚烯烃和任选的粘合促进剂/增溶剂结合,以及使得该组合熔化以形成涂料组合物。

52. 如权利要求 50 或 51 所述的套装,所述套装还包含粘合促进剂。

53. 如权利要求 50-52 中任一项所述的套装,所述套装还包含聚烯烃。

54. 如权利要求 50-53 中任一项所述的套装,其特征在于,所述操作规程包括指出待结合的环氧化物母料、填料母料、聚烯烃以及任选的固化母料和/或粘合促进剂的重量比。

55. 如权利要求 50-54 中任一项所述的套装,其特征在于,重量比是 50% 的聚烯烃、30% 的填料母料、17% 的环氧化物母料和 3% 的粘合促进剂。

56. 一种用于制造涂料组合物的方法,所述方法包含:

- 使得权利要求 2-23 中任一项所述的环氧化物母料、权利要求 24-45 中任一项所述的填料母料、聚烯烃以及任选的粘合促进剂结合,以形成基本均匀的混合物;

- 使得该基本均匀的混合物熔化以形成涂料组合物。

57. 一种用于对管道进行涂覆的方法,所述方法包括:将权利要求 56 所述的涂料组合物施涂到环氧化物涂覆的管道的预加热的表面,然后使得所述涂料组合物冷却至约为室温。

58. 如权利要求 57 所述的方法,所述方法还包括如下步骤:当其刚冷却至约为室温或者冷却至约为室温之后,使得聚合物组合物固化。

59. 如权利要求 58 所述的方法,其特征在于,在所述涂料组合物是室温之前,在红外加热器的辅助下进行固化。

60. 如权利要求 57-59 中任一项所述的方法,所述方法还包括:在用涂料组合物涂覆管道之后,还用顶涂层对管道进行涂覆。

61. 如权利要求 60 所述的方法,其特征在于,所述顶涂层是聚酯顶涂层。

62. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,所述方法还包括,在步骤 (c) 之后:

(d) 使得涂料组合物固化。

63. 如权利要求 62 所述的方法,其特征在于,固化包括用红外加热器对涂料组合物进行加热。

64. 如权利要求 1、2、62 和 63 中任一项所述的方法,所述方法还包括,在 (c) 之后,或者当适用的情况下,在步骤 (d) 之后:

(e) 向涂料组合物涂层施涂顶涂层。

65. 如权利要求 64 所述的方法,其特征在於,所述顶涂层是聚酯顶涂层。

66. 一种对具有外表面和内表面的细长的金属管状制品进行涂覆的方法,所述方法依次地包括:

(a) 向所述外表面施涂可交联的聚烯烃组合物,以在其上形成聚烯烃涂层;

(b) 使得聚烯烃涂层经受能源,从而使得所述聚烯烃涂层交联,将所述聚烯烃涂层转变为交联的聚烯烃涂层;以及

(c) 使得所述交联的聚烯烃涂层快速冷却。

67. 如权利要求 66 所述的方法,其特征在於,施涂可交联的聚烯烃组合物包括:将热的、熔化的、可交联的聚烯烃组合物挤出到所述外表面上。

68. 如权利要求 66 所述的方法,其特征在於,施涂可交联的聚烯烃组合物包括:用所述可交联的聚烯烃组合物对所述外表面进行粉末涂覆。

69. 如权利要求 66 所述的方法,其特征在於,施涂可交联的聚烯烃组合物同时包括:用可交联的聚烯烃组合物对所述外表面进行粉末涂覆以及将热的、熔化的、可交联的聚烯烃组合物挤出到所述外表面上。

70. 如权利要求 66-69 中任一项所述的方法,其特征在於,可交联的聚烯烃组合物是未交联的。

71. 如权利要求 66-69 中任一项所述的方法,其特征在於,可交联的聚烯烃组合物是部分交联的,并且所述交联的聚烯烃涂层中交联聚烯烃所占的百分比大于可交联的聚烯烃组分的百分比。

72. 如权利要求 65-71 中任一项所述的方法,其特征在於,能源是红外能源、紫外能源、电子束、微波能源、感应线圈、热空气源和 / 或对流烘箱。

73. 如权利要求 65-72 中任一项所述的方法,其特征在於,交联的聚烯烃涂层的快速冷却包括冷水猝冷。

74. 如权利要求 73 所述的方法,其特征在於,冷水猝冷包括对内表面进行猝冷。

75. 如权利要求 73 所述的方法,其特征在於,冷水猝冷包括对外表面进行猝冷。

76. 如权利要求 75 所述的方法,其特征在於,对外表面进行猝冷包括层流猝冷。

77. 如权利要求 66-76 中任一项所述的方法,所述方法还包括,依次地,在步骤 (a) 之前:

(d) 对外表面进行清洁。

78. 如权利要求 77 所述的方法,其特征在於,清洁包括对所述外表面进行鼓风和 / 或酸洗。

79. 如权利要求 66-76 中任一项所述的方法,所述方法还包括,依次地,在步骤 (a) 之前:

(e) 对外表面进行加热。

80. 如权利要求 77 或 78 所述的方法,所述方法还包括,依次地,在步骤 (a) 之前以及在步骤 (d) 之后:

(e) 对外表面进行加热。

81. 如权利要求 79 或 80 所述的方法,其特征在於,加热至 160-240°C 的温度。

82. 如权利要求 66-76 中任一项所述的方法,所述方法还包括,依次地,在步骤 (a) 之前:

(f) 施涂抗腐蚀层。

83. 如权利要求 77 或 78 所述的方法,所述方法还包括,依次地,在步骤 (a) 之前以及在步骤 (d) 之后:

(f) 施涂抗腐蚀层。

84. 如权利要求 79-81 中任一项所述的方法,所述方法还包括,依次地,在步骤 (a) 之前以及在步骤 (e) 之后:

(f) 施涂抗腐蚀层。

85. 如权利要求 82-84 中任一项所述的方法,其特征在于,抗腐蚀层是熔融粘合环氧化物,并且抗腐蚀层的施涂是喷涂。

86. 如权利要求 82-84 中任一项所述的方法,其特征在于,抗腐蚀层是液体环氧化物,并且抗腐蚀层的施涂是喷涂或涂覆。

87. 如权利要求 66-76 中任一项所述的方法,所述方法还包括,依次地,在步骤 (a) 之前:

(g) 施涂粘合剂层。

88. 如权利要求 77 或 78 所述的方法,所述方法还包括,依次地,在步骤 (a) 之前以及在步骤 (d) 之后:

(g) 施涂粘合剂层。

89. 如权利要求 79-81 中任一项所述的方法,所述方法还包括,依次地,在步骤 (a) 之前以及在步骤 (e) 之后:

(g) 施涂粘合剂层。

90. 如权利要求 82-86 中任一项所述的方法,所述方法还包括,依次地,在步骤 (a) 之前以及在步骤 (f) 之后:

(g) 施涂粘合剂层。

91. 如权利要求 87-90 中任一项所述的方法,其特征在于,施涂粘合剂层是将粘合剂挤出到所述外表面上。

92. 如权利要求 87-90 中任一项所述的方法,其特征在于,施涂粘合剂层是将粘合剂喷涂到所述外表面上。

93. 如权利要求 66-92 中任一项所述的方法,其特征在于,可交联的聚烯烃组合物包括聚乙烯或聚丙烯。

94. 如权利要求 66-93 中任一项所述的方法,其特征在于,可交联聚烯烃组合物包含可固化环氧树脂、增容剂聚合物和能够使得环氧树脂固化的固化剂。

95. 如权利要求 65-94 中任一项所述的方法,其特征在于,可交联的聚烯烃组合物包含填料粉末。

96. 如权利要求 66-95 中任一项所述的方法,其特征在于,可交联的聚烯烃组合物包含微气球和 / 或玻璃微球体。

97. 如权利要求 96 所述的方法,其特征在于,所述微气球和 / 或玻璃微球体形成合成基质。

98. 一种对移动的、细长的金属管状制品进行涂覆的设备,所述设备包括:

- (a) 挤出模头站;
- (b) 能源站;
- (c) 冷却装置站;以及
- (d) 用于在站之间移动细长的金属管状制品的运输组件。

99. 如权利要求 98 所述的设备,其特征在于,所述挤出模头站包括平坦挤出模头或者圆形挤出模头。

100. 如权利要求 98 或 99 所述的设备,其特征在于,所述能源站包括红外能源、紫外能源、电子束、微波能源、感应线圈、热空气源和 / 或对流烘箱。

101. 如权利要求 98-100 中任一项所述的设备,其特征在于,所述冷却装置站包括水分配系统,所述水分配系统将冷却水分配到细长的金属管状制品上。

102. 如权利要求 101 所述的设备,其特征在于,水分配系统将冷却水分配到细长的金属管状制品的外表面。

103. 如权利要求 101 所述的设备,其特征在于,水分配系统将冷却水分配到细长的金属管状制品的内表面。

104. 如权利要求 98-103 中任一项所述的设备,所述设备还包括清洁站。

105. 如权利要求 104 所述的设备,其特征在于,所述清洁站包括鼓风机和 / 或酸洗机。

106. 如权利要求 98-105 中任一项所述的设备,所述设备还包括预加热站。

107. 如权利要求 106 所述的设备,其特征在于,所述预加热站包括加热器。

108. 如权利要求 98-107 中任一项所述的设备,所述设备还包括抗腐蚀层施涂站。

109. 如权利要求 108 所述的设备,其特征在于,所述抗腐蚀层施涂站包括喷涂机或者粉末涂覆机。

110. 如权利要求 98-109 中任一项所述的设备,所述设备还包括粘合剂层施涂站。

111. 如权利要求 110 所述的设备,其特征在于,所述粘合剂层施涂站包括粘合剂层施涂器。

112. 一种对静止的、细长的金属管状制品进行涂覆的设备,所述设备包括:

- (a) 靠近细长的金属管状制品并且与其大致平行的轨道;
- (b) 置于轨道上的拖车系统,其包括挤出模头、能源和冷却装置;以及
- (c) 用于使得拖车系统沿着轨道移动的传输组件。

113. 如权利要求 112 所述的设备,其特征在于,所述挤出模头是平坦挤出模头或者圆形挤出模头。

114. 如权利要求 111 或 112 所述的设备,其特征在于,所述能源是红外能源、紫外能源、电子束、微波能源、感应线圈、热空气源和 / 或对流烘箱。

115. 如权利要求 112-114 中任一项所述的设备,其特征在于,所述冷却装置包括水分配系统,所述水分配系统将冷却水分配到细长的金属管状制品上。

116. 如权利要求 115 所述的设备,其特征在于,水分配系统将冷却水分配到细长的金属管状制品的外表面。

117. 如权利要求 115 所述的设备,其特征在于,水分配系统将冷却水分配到细长的金属管状制品的内表面。

118. 如权利要求 112-117 中任一项所述的设备,所述设备还包括清洁站。
119. 如权利要求 118 所述的设备,其特征在于,所述清洁站包括鼓风机和 / 或酸洗机。
120. 如权利要求 112-119 中任一项所述的设备,所述设备还包括加热器。
121. 如权利要求 112-120 中任一项所述的设备,所述设备还包括抗腐蚀层施涂器。
122. 如权利要求 121 所述的设备,其特征在于,所述抗腐蚀层施涂器是喷涂机或者粉末涂覆机。
123. 如权利要求 112-122 中任一项所述的设备,所述设备还包括粘合剂层施涂器。
124. 如权利要求 112-123 中任一项所述的设备,其特征在于,所述拖车系统包括单个拖车。
125. 如权利要求 112-123 中任一项所述的设备,其特征在于,所述拖车系统包括多个拖车。
126. 如权利要求 125 所述的设备,其特征在于,所述传输组件可以使得多个拖车沿着轨道独立地移动。
127. 如权利要求 112-126 中任一项所述的设备,其特征在于,细长的金属管状制品是轨道。

涂料组合物及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2012 年 10 月 10 日提交的题为“涂料组合物及其制造方法”的美国临时专利申请序列号 61/711,865, 以及 2013 年 8 月 8 日提交的题为“管的涂覆方法”的美国临时专利申请序列号 61/863,697 号的权益和优先权。上述专利申请的内容通过引用明确地结合入本文的详细说明中。

技术领域

[0003] 本发明涉及涂料组合物,其制造方法,以及施涂涂料组合物的方法。此外,本发明涉及对金属基材,例如细长的金属管状基材(如管道),进行涂覆的方法和设备。最具体地,涂料可用于作用于油管线、气管线和水管线应用的管道的抗腐蚀涂层。

背景技术

[0004] 熔融粘合环氧化物(FBE)常用作管道上的抗腐蚀涂层。通常采用粉末涂覆过程将由固体环氧化物构成的 FBE 施涂到干净的热管道。当 FBE 粉末熔体与热的管道接触时,形成大致均匀的膜表面。FBE 涂料提供优异的抗腐蚀性,但是具有差的低温弯曲能力以及当用作单层涂层时差的抗冲击性,因此在运输过程中倾向于发生冲击损坏。当在热、湿环境中暴露于提升的温度(高于 50°C)时,单层 FBE 涂层还倾向于吸水,这进而会引起当感应加热用于制备安装接头时的水泡。FBE 可用作双层涂层以提供坚韧的物理性质,并使得处理、运输和安装期间的损坏最小化。但是,双层 FBE 涂层在价格上没有竞争力。

[0005] 转让给本申请的申请人的美国专利 5,178,902 描述了一种用于管道的高性能复合涂层(HPCC),其包含三层材料,即 FBE 涂层,其自身涂覆了粘合剂层,之后是聚烯烃顶涂层。聚烯烃顶涂层是未交联的聚烯烃,提供非常好的抗冲击性。其还防止了热、湿环境中的水分渗透且对于提升的环境温度(例如,高于 50°C 但低于 80°C)具有抗性。中间粘合剂层的主要目的是使得聚烯烃层与 FBE 涂层粘合。通常地,在不使用此类粘合剂层的情况下,对于获得 FBE 涂层和聚烯烃顶涂层之间牢固且耐用的粘合可能存在一些困难。此外,采用该方法,此类体系的成本会显著地高于主要竞争体系,其仅有 FBE 的单层涂层。

[0006] 其他现有技术方法包括在顶涂层中采用环氧化物和聚烯烃的掺混物,使得顶涂层聚烯烃层与 FBE 涂层“相容”。此类现有技术方法可参见美国专利 5,198,497(Mathur)、美国专利 5,709,948(Perez 等人)以及 2007 年 2 月 22 日公开的 WO 2007/022031(Perez 等人)。在组合物的掺混过程中需要较高的温度,从而使得环氧树脂组分聚合。事实上,在两种组分的混合过程中,即存在聚烯烃的情况下,聚合产生了所谓的“互穿聚合物网络”。这些高温需要使用较大的聚烯烃,例如聚丙烯。同样是 Perez 等人的美国专利 8,231,943、7,790,288 以及专利公开 2007/0034316,描述了包含聚烯烃(在所有情况下,聚丙烯)和环氧氧化物的互穿聚合物网络。但是,虽然此类基于互穿聚合物网络的组合物看上去工作良好,但是需要相当熟练、昂贵和高的温度来制造它们,这是由于互穿聚合物网络的要求所导致的。特别地,为了在存在其他物质的情况下使得聚烯烃和环氧氧化物的至少一种聚合以形成互穿网络,这

需要相当的较高温度以及复杂设备。

[0007] 其他现有技术涂料包括美国专利 4,345,004 (Miyake 等人) 提出的聚烯烃和环氧树脂混合物。但是, Miyake 等人的专利中举例的掺混物并没有达到可视作合乎希望那般稳定, 因为环氧组分倾向于作为从聚烯烃组分发生相分离而分开, 或者掺混物需要溶剂来进行施涂。作为溶剂残留物脱气的结果, 后者使得涂层具有存在孔隙度的问题。

[0008] 近来, 已经发现交联的顶涂层聚烯烃层是合乎希望的。交联的聚烯烃提供明显改善的耐温度性, 抗冲击性好得多并且通常比它们的未交联等价物更为耐用。但是, 它们所固有的特性在于, 使得交联的聚烯烃熔化需要高得多的熔化温度, 这可能使得直接挤出到管道上, 或者更差地, 挤出到已经施涂到管道的 FBE 涂层上是不可能或者不可实践的, 因为可以使得交联的聚烯烃挤出的温度通常会超过 FBE 层的熔化温度。

[0009] 因此, 会希望提供用于管道的涂料, 其克服了现有技术的一个或多个问题。还会希望提供一种对管道进行涂覆的方法, 其克服了此类问题和 / 或比现有技术方法更为成本有效。

发明内容

[0010] 在一个方面, 本说明书涉及对细长的金属管状制品进行涂覆的方法, 所述方法包括:

[0011] (a) 对细长的金属管状制品进行加热;

[0012] (b) 向细长的金属管状制品施涂熔融粘合环氧化物涂料;

[0013] (c) 向熔融粘合环氧化物涂层施涂涂料组合物;

[0014] 其中, 所述涂料组合物是以下物质的熔融掺混物:

[0015] (i) 环氧化物母料,

[0016] (ii) 填料母料,

[0017] (iii) 聚烯烃, 以及, 任选的

[0018] (iv) 粘合促进剂;

[0019] 其中, 所述环氧化物母料是固体形式, 并且包含以下物质的混合物:

[0020] (A) 固体形式的可固化环氧树脂;

[0021] (B) 含聚烯烃组分, 其包括以下至少一种: (i) 增容剂聚合物, 所述增容剂聚合物是改性聚烯烃; 或者 (ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物, 所述增容剂聚合物是改性聚烯烃; 所述改性聚烯烃含有与固体形式的可固化环氧树脂具有反应性的官能团; 以及其中, 所述环氧化物母料不含固化剂; 以及

[0022] 其中, 所述填料母料是固体形式, 并且包含以下物质的混合物:

[0023] (X) 填料粉末组分;

[0024] (Y) 含聚烯烃组分, 其包括以下至少一种: (i) 增容剂聚合物, 所述增容剂聚合物是改性聚烯烃; 或者 (ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物, 所述增容剂聚合物是改性聚烯烃; 所述改性聚烯烃含有与填料组分相容的官能团和 / 或含有对填料组分具有亲和力的官能团;

[0025] (Z) 能够使得环氧树脂固化的固化剂; 以及其中, 所述填料母料不含环氧树脂。

[0026] 在另一个方面, 本说明书涉及对细长的金属管状制品进行涂覆的方法, 所述方法

包括：

- [0027] (a) 对细长的金属管状制品进行加热；
- [0028] (b) 向细长的金属管状制品施涂熔融粘合环氧化物涂层；
- [0029] (c) 向熔融粘合环氧化物涂层施涂涂料组合物；
- [0030] 其中，所述涂料组合物是以下物质的熔融掺混物：
- [0031] (i) 环氧化物母料，
- [0032] (ii) 填料母料，
- [0033] (iii) 固化母料 (cure master batch)，
- [0034] (iv) 聚烯烃，以及，任选的
- [0035] (v) 粘合促进剂；
- [0036] 其中，所述环氧化物母料是固体形式，并且包含以下物质的混合物：
- [0037] (A) 固体形式的可固化环氧树脂；
- [0038] (B) 含聚烯烃组分，其包括以下至少一种：(i) 增容剂聚合物，所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；或者 (ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物，所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；所述改性聚烯烃含有与固体形式的可固化环氧树脂具有反应性的官能团；以及其中，所述环氧化物母料不含固化剂；以及
- [0039] 其中，所述填料母料是固体形式，并且包含以下物质的混合物：
- [0040] (X) 填料粉末组分；
- [0041] (Y) 含聚烯烃组分，其包括以下至少一种：(i) 增容剂聚合物，所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；或者 (ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物，所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；所述改性聚烯烃含有与填料组分相容的官能团和 / 或含有对填料组分具有亲和力的官能团；以及其中，所述填料母料不含固化剂；以及
- [0042] 其中，所述固化母料是固体形式，并且包含以下物质的混合物：
- [0043] (Z) 含聚烯烃组分，其包括以下至少一种：(i) 聚烯烃；(ii) 增容剂聚合物，所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；或者 (ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物，所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；所述改性聚烯烃含有与填料组分具有反应性的官能团；以及
- [0044] (Z1) 能够使得环氧树脂固化的固化剂；以及其中，所述固化母料不含环氧树脂。
- [0045] 在另一个方面，本说明书涉及用于本文所揭示的方法的环氧化物母料，其包含以下物质的混合物：
- [0046] (A) 固体形式的可固化环氧树脂；以及
- [0047] (B) 含聚烯烃组分，其包括以下至少一种：(i) 增容剂聚合物，所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；或者 (ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物，所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；所述改性聚烯烃含有与固体形式的可固化环氧树脂具有反应性的官能团；
- [0048] 其中，所述环氧化物母料不含固化剂。
- [0049] 在另一个方面，本说明书涉及用于本文所揭示的方法的填料母料，其包含以下物质的混合物：
- [0050] (A) 填料粉末组分；
- [0051] (B) 含聚烯烃组分，其包括以下至少一种：(i) 增容剂聚合物，所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；或者 (ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物，所述增容剂聚合物是改性聚烯

烃；所述改性聚烯烃含有与填料组分相容的官能团和 / 或含有对填料组分具有亲和力的官能团；

[0052] (C) 能够使得环氧树脂固化的固化剂；

[0053] 其中,所述母料不含环氧树脂。

[0054] 在另一个方面,本说明书涉及用于本文所揭示的方法的填料母料,其包含以下物质的混合物：

[0055] (A) 填料粉末组分；以及

[0056] (B) 含聚烯烃组分,其包括以下至少一种:(i) 增容剂聚合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；或者(ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；所述改性聚烯烃含有与填料组分相容的官能团和 / 或含有对填料组分具有亲和力的官能团；

[0057] 其中,所述母料不含环氧树脂。

[0058] 在另一个方面,本说明书涉及用于本文所揭示的方法的填料母料,所述填料母料基本由以下物质的混合物构成:约 28 重量%的聚乙烯；约 2 重量%的接枝聚乙烯；约 1 重量%的粘合促进剂；约 68 重量%的填料粉末；以及约 1 重量%的固化剂。

[0059] 在另一个方面,本说明书涉及用于本文所揭示的方法的固化母料,其包含以下物质的混合物：

[0060] (Z) 含聚烯烃组分,其包括以下至少一种:(i) 聚烯烃；(ii) 增容剂聚合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；或者(ii) 聚烯烃和增容剂聚合物的混合物,所述增容剂聚合物是改性聚烯烃；所述改性聚烯烃含有与填料组分相容的官能团和 / 或含有对填料组分具有亲和力的官能团；以及

[0061] (Z1) 能够使得环氧树脂固化的固化剂；以及其中,所述固化母料不含环氧树脂。

[0062] 在另一个方面,本说明书涉及套装,其包括：

[0063] [A] 本文所揭示的环氧化物母料；

[0064] [B] 本文所揭示的填料母料；

[0065] [C] 进行本文所揭示的方法的操作规程,用于制造涂料组合物,所述操作规程包括如下操作规程:使得环氧化物母料与填料母料、聚烯烃和任选的粘合促进剂 / 增溶剂结合,以及使得该组合熔化以形成涂料组合物。

[0066] 在另一个方面,本说明书涉及套装,其包括：

[0067] [A] 本文所揭示的环氧化物母料；

[0068] [B] 本文所揭示的填料母料；

[0069] [C] 本文所揭示的固化母料；

[0070] [D] 进行本文所揭示的方法的操作规程,用于制造涂料组合物,所述操作规程包括如下操作规程:使得环氧化物母料、填料母料、固化母料、聚烯烃和任选的粘合促进剂 / 增溶剂结合,以及使得该组合熔化以形成涂料组合物。

[0071] 在另一个方面,本说明书涉及制造涂料组合物的方法,所述方法包括：

[0072] - 结合本文所述的环氧化物母料、本文所述的填料母料、聚烯烃以及任选的粘合促进剂,以形成基本均匀的混合物；

[0073] - 使得该基本均匀的混合物熔化以形成涂料组合物。

[0074] 在另一个方面,本说明书涉及对具有外表面和内表面的细长的金属管状制品进行涂覆的方法,所述方法依次地(in-line)包括:(a)向外表面施涂可交联聚烯烃聚合物以在其上形成聚烯烃涂层;(b)使得聚烯烃涂层经受能源,从而使得聚烯烃涂层交联,将聚烯烃涂层转变成交联的聚烯烃涂层;以及(c)使得交联的聚烯烃涂层快速冷却。

[0075] 在本发明的一个实施方式中,施涂可交联的聚烯烃组合物包括:将热的、熔化的、可交联的聚烯烃组合物挤出到外表面上。

[0076] 在本发明的另一个实施方式中,施涂可交联的聚烯烃组合物包括:用可交联的聚烯烃组合物对外表面进行粉末涂覆。

[0077] 在本发明的另一个实施方式中,施涂可交联的聚烯烃组合物同时包括:用可交联的聚烯烃组合物对外表面进行粉末涂覆以及将热的、熔化的、可交联的聚烯烃组合物挤出到外表面上。

[0078] 在本发明的一个实施方式中,可交联的聚烯烃组合物是未交联的。

[0079] 在本发明的另一个实施方式中,可交联的聚烯烃组合物是部分交联的,并且所述交联的聚烯烃涂层中交联聚烯烃所占的百分比大于可交联的聚烯烃组分的百分比。

[0080] 在本发明的一个实施方式中,能源是红外能源、紫外能源、电子束、微波能源、感应线圈、热空气源和/或对流烘箱。

[0081] 在本发明的另一个实施方式中,交联的聚烯烃涂层的快速冷却包括冷水猝冷。

[0082] 在本发明的一个实施方式中,冷水猝冷包括对内表面进行猝冷。

[0083] 在本发明的另一个实施方式中,冷水猝冷包括对外表面进行猝冷。在某些实施方式中,对外表面进行猝冷包括层流猝冷。

[0084] 在本发明的另一个实施方式中,该方法还依次地包括,在步骤(a)之前:(d)对外表面进行清洁。在某些实施方式中,清洁包括对所述外表面进行鼓风和/或酸洗。

[0085] 在本发明的另一个实施方式中,该方法还依次地包括,在步骤(a)之前:(e)对外表面进行加热。在本发明的另一个实施方式中,该方法还依次地包括,在步骤(a)之前以及在步骤(d)之后:(e)对外表面进行加热。在某些实施方式中,加热至160-240°C的温度。

[0086] 在本发明的另一个实施方式中,该方法还依次地包括,在步骤(a)之前:(f)施涂抗腐蚀层。在本发明的一个实施方式中,该方法还依次地包括,在步骤(a)之前以及在步骤(d)之后:(f)施涂抗腐蚀层。在本发明的另一个实施方式中,该方法还依次地包括,在步骤(a)之前以及在步骤(e)之后:(f)施涂抗腐蚀层。在某些实施方式中,抗腐蚀层是熔融粘合环氧化物,并且抗腐蚀层的施涂是喷涂。在某些其他实施方式中,抗腐蚀层是液体环氧化物,并且抗腐蚀层的施涂是喷涂或涂覆。

[0087] 在本发明的另一个实施方式中,该方法还依次地包括,在步骤(a)之前:(g)施涂粘合剂层。在本发明的一个实施方式中,该方法还依次地包括,在步骤(a)之前以及在步骤(d)之后:(g)施涂粘合剂层。在本发明的另一个实施方式中,该方法还依次地包括,在步骤(a)之前以及在步骤(e)之后:(g)施涂粘合剂层。在本发明的另一个实施方式中,该方法还依次地包括,在步骤(a)之前以及在步骤(f)之后:(g)施涂粘合剂层。在某些实施方式中,施涂粘合剂层是将粘合剂挤出到所述外表面上。在某些其他实施方式中,施涂粘合剂层是将粘合剂喷涂到所述外表面上。

[0088] 在本发明的另一个实施方式中,可交联聚烯烃组合物包含聚乙烯和聚丙烯。在某

些实施方式中,可交联聚烯烃组合物包含可固化环氧树脂、增容剂聚合物和能够使得环氧树脂固化的固化剂。在某些实施方式中,可交联聚烯烃组合物包含填料粉末。

[0089] 在另一个方面,本说明书涉及对移动的、细长的金属管状制品进行涂覆的设备,所述设备包括:(a)挤出模头站;(b)能源站;(c)冷却装置站;以及(d)传输组件,用于使得细长的金属管状制品在站之间移动。

[0090] 在本发明的一个实施方式中,挤出模头站包括平坦挤出片模头或者圆形挤出十字模头。

[0091] 在本发明的另一个实施方式中,能源站包括红外能源、紫外能源、电子束、微波能源、感应线圈、热空气源和/或对流烘箱。

[0092] 在本发明的另一个实施方式中,冷却装置站包括水分配系统,所述水分配系统将冷却水分配到细长的金属管状制品上。在某些实施方式中,水分配系统将冷却水分配到细长的金属管状制品的外表面。在某些其他实施方式中,水分配系统将冷却水分配到细长的金属管状制品的内表面。

[0093] 在本发明的一个实施方式中,设备还包括清洁站。在某些实施方式中,清洁站包括鼓风机和/或酸洗机。

[0094] 在本发明的另一个实施方式中,设备还包括预加热站。在某些实施方式中,预加热站包括加热器。

[0095] 在本发明的另一个实施方式中,设备还包括抗腐蚀层施涂站。在某些实施方式中,抗腐蚀层施涂站包括喷涂机或者粉末涂覆机。

[0096] 在本发明的一个实施方式中,设备还包括粘合剂层施涂站。在某些实施方式中,粘合剂层施涂站包括粘合剂层施涂器。

[0097] 本发明额外地提供对静止的、细长的金属管状制品进行涂覆的设备,所述设备包括:(a)靠近细长的金属管状制品并且与其大致平行的轨道;(b)置于轨道上的拖车系统,其包括挤出模头、能源和冷却装置;以及(c)用于使得拖车系统沿着轨道移动的传输组件。

[0098] 在本发明的一个实施方式中,挤出模头是平坦挤出片模头或者圆形挤出十字模头。

[0099] 在本发明的另一个实施方式中,能源是红外能源、紫外能源、电子束、微波能源、感应线圈、热空气源和/或对流烘箱。

[0100] 在本发明的另一个实施方式中,冷却装置包括水分配系统,所述水分配系统将冷却水分配到细长的金属管状制品上。在某些实施方式中,水分配系统将冷却水分配到细长的金属管状制品的外表面。在某些其他实施方式中,水分配系统将冷却水分配到细长的金属管状制品的内表面。

[0101] 在本发明的一个实施方式中,设备还包括清洁站。在某些实施方式中,清洁站包括鼓风机和/或酸洗机。

[0102] 在本发明的另一个实施方式中,设备还包括加热器。

[0103] 在本发明的另一个实施方式中,设备还包括抗腐蚀层施涂器。在某些实施方式中,抗腐蚀层施涂器是喷涂机或者粉末涂覆机。

[0104] 在本发明的一个实施方式中,设备还包括粘合剂层施涂器。

[0105] 在本发明的另一个实施方式中,拖车系统包括单个拖车。

[0106] 在本发明的另一个实施方式中,拖车系统包括多个拖车。在某些实施方式中,传输组件可以使得多个拖车沿着轨道独立地移动。

[0107] 在本发明的一个实施方式中,细长的金属管状制品是轨道。

附图说明

[0108] 下面将通过举例的方式参见附图,其显示本申请的示例性实施方式,其中:

[0109] 图 1 是对本发明的移动的、细长的金属管状制品进行涂覆的设备的示意图;

[0110] 图 2 是对本发明的移动的、细长的金属管状制品进行涂覆的设备的示意图;

[0111] 图 3 是对本发明的移动的、细长的金属管状制品进行涂覆的设备的示意图;

[0112] 图 4 是对本发明的静止的、细长的金属管状制品进行涂覆的设备的示意图;

[0113] 图 5 是对本发明的静止的、细长的金属管状制品进行涂覆的设备的示意图。

[0114] 在不同附图中可采用类似附图标记来表示类似组件。

具体实施方式

[0115] 本发明包括两种,或者在某些实施方式中,三种“母料”组合物,它们与原地得到 (locally sourced) 的聚乙烯,以及任选的粘合促进剂原位结合,以形成掺混的涂料组合物。涂料组合物是容易且廉价制造的,并且是其组分的掺混物,而非其组分的互穿网络,因为在母料掺混在一起的时候或者之后,不存在有意义量的聚合。“母料”可以在场外制备,制粒成稳定的、基本惰性的球粒,用于方便和易于传输、测量和混合。采用母料的涂料组合物可以在管道涂覆场地原位制造,采用廉价和可用的设备,并且不需要高水平的工人技能或判断力。在本文件全文中,将母料称作母料 A、母料 B,以及使用时,母料 C。

[0116] 在一个优选的实施方式中,用本发明的组合物对管道进行涂覆的方法包括:在例如标准水泥混合器或者桶混机中,将母料组合物与原地得到的聚乙烯以及任选的粘合促进剂混合在一起。然后将混合的固体产物装载到具有合适的用于管道涂覆的片模头的单部件式热挤出机中。管道可以预先涂覆环氧化物,以形成二组分涂覆组合物。任选地,还可对涂料组合物进一步涂覆“顶涂层”,例如聚酯,以产生三层抗 UV 涂层。

[0117] 母料 A

[0118] 在本发明的一个形式中,母料之一,“母料 A”包含:聚烯烃(优选聚乙烯、聚丙烯或者聚乙烯和聚丙烯的混合物,更优选聚乙烯和改性聚乙烯,例如接枝了马来酸酐部分的聚乙烯(例如,Fusabond M603(杜邦公司(Dupont))或者任意其他下文所述的));固体环氧树脂;以及增容剂和/或粘合促进剂,例如固体硅烷,或者任意其他下文所述的。本领域技术人员应理解的是,母料 A 应该含有对于与固体环氧树脂的增容尽可能必要的聚烯烃和粘合促进剂,目标是尽可能多的环氧树脂,以总体母料 A 的百分比(重量百分比)计。在优选的实施方式中,母料 A 的全部组分都是固体形式。

[0119] 因此,母料 A 中所使用的聚烯烃的至少一种具有增容剂共聚物的功能,使得环氧化物与聚烯烃增容。

[0120] 用作本发明的母料 A 的增容剂共聚物的聚烯烃和改性聚烯烃是本领域技术人员众所周知的。

[0121] 改性聚烯烃的例子包括:接枝了马来酸酐蜡的聚乙烯,例如购自瑞士穆滕

茨的科莱恩国际有限公司 (Clariant International Ltd., Muttenz, Switzerland) 的 Licocene (商标) PE-MA 4351 或者购自美国宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司 (Arkema Inc., Philadelphia, Pennsylvania, U. S. A.) 的 Ovevac (商标) 18365S, 以及接枝了马来酸酐部分的聚乙烯, 例如购自美国特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (Dupont Company, Wilmington, Delaware, U. S. A.) 的 Fusabond (商标) EMB265D 或 M603、购自美国密歇根州米德兰的陶氏化学品公司 (Dow Chemical Company, Midland, Michigan, U. S. A.) 的 Amplify (商标) 等级 GR204, 以及购自美国新泽西州莫里森镇的霍尼韦尔公司 (Honeywell, Morristown, New Jersey, U. S. A.) 的 A-C 573A。其他例子包括乙烯和丙烯酸的共聚物, 例如购自陶氏公司 (Dow) 的 Primacor (商标) 3150, 购自霍尼韦尔公司 (Honeywell) 的 A-C 540, 或者乙烯和甲基丙烯酸的共聚物, 例如购自杜邦公司 (Dupont Company) 的 Nucrel (商标) 599。其他例子包括三聚物, 例如乙烯、丙烯酸酯和马来酸酐的三聚物, 例如 Lotader (商标) 4210, 或者乙烯-甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的三聚物, 例如 Lotader AX 8840, 全都购自阿科玛公司 (Arkema Inc.)。

[0122] 虽然聚乙烯非常优选用作母料 A 中的聚烯烃, 但是当然也可以使用已知对于水分渗透具有抗性的其他聚烯烃及其均聚物和共聚物。合适的聚烯烃的例子是本领域技术人员所熟知的, 包括: 聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物, 以及基于乙烯-丁烯、乙烯-己烯、乙烯-辛烯的共聚物等。

[0123] 合适的固体形式的可固化环氧树脂的例子包括但不限于, 表氯醇和双酚 A 的反应产物的树脂, 例如 DER 6155、664UE 和 667E (全都购自陶氏化学品公司 (DOW Chemicals)) 以及购自德州休斯顿的瀚森特种化学品公司 (Hexion Specialty Chemicals Inc. Houston, Texas) 的 EPON 1004F 和 2005。也可使用液体环氧树脂和双酚 A 的反应产物的可固化环氧树脂, 例如购自前述瀚森 (Hexion) 公司的 EPON 1007F。此外, 也可使用可固化的酚醛清漆改性的固体环氧树脂, 例如购自陶氏化学品公司 (DOW Chemicals) 的 DEN 438 和 DEN 439, 或者含环氧化酚醛清漆的可固化固体树脂, 例如 EPON 2014。此外, 可以采用一种或多种固体环氧树脂或者那些含有双酚 F 和甲酚部分的掺混物。优选地, 使用固体环氧树脂。

[0124] 在某些实施方式中, 母料 A 还可包含着色剂, 例如黑色的聚乙烯基配料 (masterbatch), 以使得能够在现场容易地将其与母料 B 或者本领域的其他组分或者竞争产品区分开来, 并且使得涂料进一步稳定化。在某些优选的实施方式中, 母料 A 还可包含接枝的聚乙烯和 / 或 UV 稳定剂。在某些实施方式中, 母料 A 可包含超过 50 重量%、优选超过 55 重量%、更优选超过 58 重量%的固体环氧树脂。在某些实施方式中, 母料 A 可包含 20-40%、优选 20-30%、最优选约 25%的聚乙烯。在某些实施方式中, 母料 A 包含 0.1-1 重量%的固体粘合促进剂粉末。在某些实施方式中, 母料 A 包含 10-15%的接枝聚乙烯。

[0125] 为了促进增容, 希望母料 A 中的聚乙烯和固体环氧树脂具有相似的熔点。例如, 希望母料 A 中的聚乙烯和固体环氧树脂都具有约 115-130°C 的熔点。

[0126] 在优选的实施方式中, 母料 A 包含约 25%的聚乙烯 (Novacor RMS-539, 加拿大阿尔伯达的诺瓦化学品公司 (Nova Chemicals, Alberta, Canada))、约 12%的接枝聚乙烯 (Fusabond M603, 杜邦公司 (DuPont))、约 0.5%的粘合促进剂粉末、约 60%的固体环氧树脂 (D. E. R. 6155) 以及约 2.5%的黑色聚乙烯基配料 (19717, 纽约州塔利顿的安帕斯特公司

(Ampacet, Tarrytown, NY))。

[0127] 为了制造母料 A, 在热熔挤出机中, 将所有的组分完全混合并配混在一起。所得到的挤出物是可以形成球粒的掺混产物。

[0128] 母料 B

[0129] 在本发明的一个形式中, 母料之一, “母料 B”可包含: 聚烯烃(优选聚乙烯); 填料; 固化剂, 其适合使得母料 A 的环氧树脂固化; 以及粘合促进剂 / 增容剂, 例如硅烷。在优选的实施方式中, 所有的组分都是固体形式。

[0130] 本领域技术人员应理解的是, 母料 B 应该含有对于与填料的增容尽可能必要的聚烯烃和粘合促进剂, 目标是尽可能多的填料, 以总体组合物的百分比(重量百分比)计。在某些实施方式中, 如下文进一步详述, 母料 B 还有充足的固化剂, 用于当与其结合时, 在所需的时间量内使得母料 A 的环氧树脂固化。注意的是, 在某些实施方式中, 当以充足的量存在时, 粘合促进剂 / 增容剂可起到用于母料 A 的环氧树脂的固化剂的作用; 因此, 不需要单独的固化剂。

[0131] 当涂料组合物采用三种母料(母料 A、B 和 C)时, 母料 B 中也不需要固化剂。在两种母料的实施方式中, 母料 A 和母料 B 与原地得到的聚烯烃和任选的粘合促进剂结合, 以制造本发明的涂料组合物。但是, 在某些情况下, 希望将固化剂作为第三种母料部分, 即母料 C。因此, 在采用母料 C 的实施方式中, 遵循着母料 B 不会含有固化剂, 因为作为替代, 会在母料 C 中存在固化剂。

[0132] 可用作本发明的母料 B 的增容剂共聚物的聚烯烃和改性聚烯烃是本领域技术人员众所周知的, 如上文关于母料 A 所示。

[0133] 合适的固化剂的例子包括本领域技术人员所熟知的热潜在性固化剂, 并且如本领域技术人员所显而易见的是, 优选考虑配混设备中的停留时间和温度曲线进行选择。此类合适的固化剂的例子是: 氰基胍(常称作 DICY), 其购自 CVC 特种化学品公司(CVC Speciality Chemicals Inc), 商标名为 DDA 10, 或者购自宾夕法尼亚州阿伦敦的空气产品和化学品公司(Air Products and Chemicals Inc, Allentown PA), 商标名为 Amicure CG 1200。酰肼化合物和肼, 例如己二酸二酰肼(ADH)和间苯二甲酸二酰肼(isophthalic dihydrazide)(IDH), 都购自新泽西州林登的 A&C 催化剂公司(A&C Catalysts inc. Linden NJ); 酚类硬化剂, 例如 DEH 线产品(DEH 85), 购自陶氏化学品公司(DOW Chemicals); 酸酐, 例如甲基六氢邻苯二甲酸酐(methyl hexahydrophthalic anhydride)、n 元甲基酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐, 购自德州休斯敦的迪克西化学品公司(Dixie Chemical Company Inc. Houston TX); 也可用作固化剂。也可以采用脂族和芳族的伯胺和仲胺, 以及它们与环氧树脂的反应产物, 这是对于环氧树脂所熟知的固化剂, 无需在本文详细讨论。

[0134] 如上所述, 母料 B 中的填料的功能是改进涂料组合物的物理性质, 特别是其抗冲击性、硬度和收缩(即, 减少收缩)。可用于上文所述的组合物中的该功能的合适的填料是本领域技术人员所熟知的, 包括碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、粘土, 例如蒙脱石和膨润土、玻璃珠和泡、刹碎的玻璃纤维、微珠, 以及云母、氧化硅、长石和间硅酸钙(calcium metasilicate)(也称作硅灰石)。

[0135] 在某些实施方式中, 母料 B 还可包含着色剂, 例如黑色聚乙烯基配料, 以使得能够容易地在现场将其与母料 A 区分开来。当然, 本领域技术人员已知的是, 母料 A 中黑色配料

的浓度或者加入的黑色配料应该不同于母料 B,从而使得各种母料的颜色是相互不同的,使得在现场能够容易区分。在某些实施方式中,母料 B 还可包含接枝的聚乙烯和 / 或 UV 稳定剂。在某些实施方式中,母料 B 可包含超过 50 重量%、优选超过 55 重量%、更优选超过 60 重量%、甚至更优选超过 65 重量%的填料。在某些实施方式中,母料 B 可包含 20-40%、优选 20-30%、最优选约 28%的聚乙烯。在某些实施方式中,母料 B 包含 0.5-1.5 重量%的固体粘合促进剂粉末。在某些实施方式中,母料 B 包含 1-5%的接枝聚乙烯。在某些实施方式中,母料 B 包含 0.5-1.5 重量%的 UV 稳定剂。在某些实施方式中,母料 B 可包含对于母料 A 的环氧树脂足够的固化剂。在某些实施方式中,母料 B 包含约 1 重量%的固化剂。

[0136] 为了促进增容,希望母料 B 中的聚乙烯和填料粉末具有相似的物理和化学亲和力,并且聚烯烃容易地润湿填料并且为母料提供充分的流动性。还希望母料 B 中所使用的聚烯烃与母料 A 中所使用的聚烯烃是相容的,例如两种聚烯烃应该具有相似的熔融指数,相似的熔点,并且应该良好地掺混在一起。在优选的实施方式中,母料 A 和母料 B 中使用相同的聚烯烃。

[0137] 在优选的实施方式中,母料 B 包含:20-30% (例如约 25%) 的聚乙烯 (Novacor RMS-539,加拿大阿尔伯达的诺瓦化学品公司 (Nova Chemicals, Alberta, Canada)),1-4% (例如约 2%) 的接枝聚乙烯 (Fusabond M603,杜邦公司 (DuPont)),55-75% (例如约 65%) 的填料粉末 (Wollastonite NYAD-400,美国纽约州 NYCO 公司 (NYCO, NY, USA)),0.5-1.5% (例如约 0.8%) 的 UV 稳定剂 (Tinuvin 144,巴斯夫公司 (BASF)),0.5-1.5 (例如约 1%) 的粘合促进剂粉末,以及 0.5-1.5 (例如约 1%) 的固化剂 (双氰胺, Omniscure DDA-10,美国新泽西州 CVC 热固特种品公司 (CVC Thermoset Specialities, NJ, USA)),全都是重量百分比。

[0138] 为了制造母料 B,在热熔挤出机中,将所有的组分完全混合并配混在一起,所述热熔挤出机将掺混的产物挤出成球粒。

[0139] 母料 C

[0140] 在某些实施方式中,优选将固化剂分离成为单独的母料,“母料 C”。在采用母料 C 的涂料组合物中,相应的母料 B 不会含有固化剂。采用母料 C 的涂料组合物是有利的,因为用户可以取决于环境条件 (例如,待进行涂覆的地理位置的温度、湿度等) 从具有不同浓度或类型的固化剂存货选择不同的母料 C。因此,母料 A 和 B 可保持恒定,对母料 C 选择所需的固化剂。这导致对于母料 A 和 B 较低的存货要求,这是合乎希望的,因为成本和重量通常大多存在于母料 A 和 B 中。

[0141] 因此,母料 C 组合物包含聚烯烃和固化剂。希望母料 C 的聚烯烃具有与母料 A 和 / 或 B 中所使用的聚烯烃相似的熔点和熔融指数。在优选的实施方式中,在所有三种母料组合物中使用相同的聚烯烃或者聚烯烃掺混物。母料 C 组合物可包含高至 50%的固化剂。在优选的实施方式中,母料 C 组合物包含约 30% (例如 15-30%) 的固化剂,余量是聚烯烃。用于母料 C 组合物的合适的固化剂的例子如上文关于母料 B 所述。

[0142] 涂料组合物

[0143] 本发明的母料组合物 A 和 B 的一个优点在于,它们不需要液体增容剂以使得填料 / 环氧化物结合到聚烯烃中。

[0144] 虽然上文所述的母料可有利地在一种形式中提供作为适合喷涂应用的细颗粒形

式的组分的干燥掺混物,但是在一个优选的形式中,组合物经熔化加工以提供具有所有的组分基本均匀分布其中的球粒化、固体、优选基本均匀的掺混物。在上述母料中,以固体形式提供环氧树脂,而不是如上文所述的 Mathur 和 Perez 等人的美国专利以及 Perez 等人的 WO 公开中的液体环氧树脂的形式。但是,在采用液体环氧化物的提案中,需要较高的温度从而使得液体环氧化物进一步聚合化,例如以形成互穿网络,而在如上所述的组合物中,当掺混组合物的时候可采用较低的温度,因为无需使得环氧化物聚合化(或者形成互穿网络),因此,可以在含聚烯烃组分中采用聚乙烯、一种或多种聚乙烯共聚物或其混合物,因为使用了较低的加工温度。

[0145] 在优选的形式中,为了避免当进行配混和熔化加工时,一种组分或者其他组分从掺混物分离出来的过度趋势,优选地,在母料 A 中,大部分的聚烯烃的熔点与大部分的固体形式的可固化环氧树脂的熔点紧密匹配。类似地,优选地,在母料 B 中(以及,当使用母料 C 时),大部分的聚烯烃的熔点与母料 A 的大部分的聚烯烃的熔点紧密匹配。

[0146] 如上所述,在优选的形式中,聚烯烃和固体形式的可固化环氧树脂(母料 A 中)其分别至少 50 重量%展现出落在上文所述的优选最大值内的熔点差。具有小于 50% 的含聚烯烃组分或者固体形式的可固化环氧树脂(母料 A 中)展现出落在上文所述的优选最大值内的熔点差的组合物对于某些应用提供可接受的涂料。但是,由于聚烯烃、聚烯烃共聚物和环氧化物部分(母料 A 的情况下)之间略微增加的相分离的结果,它们倾向于展现出较高的异质程度。更优选地,符合上文优选最大熔点差的聚烯烃基部分和基于环氧化物的部分是至少 60 重量%,仍然更优选至少 70 重量%,甚至更优选至少 80 重量%,最优选至少 90 重量%。

[0147] 在根据本发明的一些组合物中,聚烯烃和/或可固化环氧树脂组分包括聚合物的混合物,例如,聚烯烃包括不同聚烯烃基聚合物的混合物,或者可固化环氧树脂包括不同固体形式的可固化环氧树脂的混合物。在此类情况下,优选各组分的至少 50 重量%的熔点相比于其他组分的熔点落在上文所述的参数内。

[0148] 在优选的形式中,以干燥形式提供母料 A、B 和 C,基本完全不含溶剂。在该情况下,“溶剂”指的是室温(即,20°C)时是液体的溶剂。溶剂的存在倾向于导致最终涂料中不合乎希望的孔隙度,这是由于在完成涂覆过程中或之后的溶剂的蒸发形成的孔的结果。

[0149] 更优选地,为了促进涂料组合物的施涂,为了分别制造母料 A、B 和 C,将其各成分配混在一起以制造可流动混合物。在一个优选的形式中,可流动混合物形成基本均匀的掺混物。将基本均匀的掺混物挤出成球粒。重要的是,要注意到,成分掺混,但是由于在成分相互接触之前发生聚合,没有产生互穿网络。

[0150] 用于在提升的温度下,将可熔化聚合物组分掺混在一起,用于例如形成基本均匀的掺混物的过程是本领域技术人员所熟知的,无需在本文详述。合适的过程的例子如上文所述的 Mathur 的美国专利 5,198,497 所述,其全文通过引用结合入本文。

[0151] 三种母料(母料 A、B 和 C,如上文所述)是相当惰性的,在室温下以及相当大温度范围内是长期稳定的。因此,它们可以在集中式工厂制造,输送到希望对管道进行涂覆的工作现场。一旦在工作现场,非常容易将合适量的两种母料(或者,合适的,三种母料)与聚烯烃、优选原地得到的聚烯烃、更优选与母料的球粒具有相似尺寸的球粒状的原地得到的聚乙烯进行混合。原地得到的聚烯烃优选具有与母料所用的聚烯烃相似的熔融指数和/或

熔点,更具体地,原地得到的聚烯烃优选具有 190°C 时 3-6g/10 分钟的熔融指数。类似于上文所述的母料 A 和 B 之间的关系,在优选的形式中,为了避免当进行配混和熔化加工时,一种组分或者其他组分从涂料组合物分离出来的过度趋势,优选地,在原地得到的聚烯烃中,大部分的聚烯烃的熔融指数与母料 A、B 以及当采用时母料 C 的熔融指数紧密匹配。优选地,所述大部分的原地得到的聚烯烃与母料 A、B 和 /C 之间的熔融指数差异小于 40%,更优选小于 20%。在甚至更优选的实施方式中,原地得到的聚烯烃的组成与母料 A、B 和 C 中所使用的聚烯烃是相同的。

[0152] 任选地,且优选地,还可以加入固体粘合促进剂 / 增容剂,例如马来酸酐接枝的聚乙烯,例如 fusabond。

[0153] 采用已知方法,可以非常容易地将组分(母料 A、母料 B、任选的母料 C、聚烯烃以及任选的粘合促进剂)充分混合,例如在水泥混合机或者桶混机中,然后通过标准、现有技术热熔挤出机,其运行在合适的熔化温度,例如约 170-190°C。这提供了基本均匀的涂料组合物,适用于涂覆管道,具有非常小的相分离或异质性,至没有相分离或异质性。然后可以采用已知方式,例如通过常规十字头挤出或者侧卷过程,将熔化的涂料组合物施涂到管道或者希望进行涂覆的其他物体。然后使得涂料组合物冷却并在管道或者其他基材上固化,以在其上形成保护层。

[0154] 或者,可以采用已知方法,使得涂料组合物固化、粉碎成细粒度,并喷涂到基材。

[0155] 在本发明的优选形式中,如此施涂的组合物提供优异的保护性,包括对于水分渗透的抗性(由聚烯烃组分提供),增加的抗腐蚀性和对于管道的粘合(由环氧化物组分提供),以及涂层对于由于冲击导致的损坏的抗性,增加的硬度和降低的涂料退缩(由填料提供)。

[0156] 在某些优选形式中,涂料组合物中各组分的重量百分比如下:母料 A, 15-20%, 优选约 17%;母料 B: 25-35%, 优选约 30%;原地得到的聚乙烯: 45-55%, 优选约 50%;以及粘合促进剂 / 增容剂: 2-5%, 优选约 3%。

[0157] 在其中使用了母料 C 的其他优选的形式中,涂料组合物的各组分的重量百分比如下:母料 A, 15-30%, 优选约 15%;母料 B: 18-42%, 优选约 42%;母料 C: 2-5%, 优选约 3%;原地得到的聚乙烯: 35-60%, 优选约 38%;以及粘合促进剂 / 增容剂: 2-6%, 优选约 2%。

[0158] 在施涂了本发明的涂料组合物之后,涂层(其由于存在可固化环氧树脂组分和固化剂仍然是可固化的)可通过例如加热进一步固化或者在环境温度下使其固化。为了缩短固化时间,组合物(更具体地,组合物的母料 B 或 C 组分)可包含用于环氧树脂的固化加速剂。此类固化加速剂的例子是:芳族取代的脲类,例如购自 CVC 特种化学品公司(CVC Speciality Chemicals Inc)的 U24M;胺加合物,例如购自德州休斯敦瀚森特种化学品公司(Hexion Specialty Chemicals Inc. Houston, Texas)的 EPIKURE P-101;以及咪唑,例如购自空气产品和化学品公司(Air Products and Chemicals Inc)的 IMICURE AMI-1。

[0159] 涂料组合物可以以套装的形式销售,该套装包含:母料 A、母料 B 和任选的母料 C,它们是在分开的容器中或者是预混的,以及它们是预测定的量或者块状;以及使得母料 A 和 B(以及,合适的话,母料 C)与聚烯烃(优选原地得到的聚烯烃,更优选原地得到的聚乙烯)以及任选的粘合促进剂结合的操作规程。操作规程会包括用于使得球粒混合以形成较均匀混合物,然后将球粒熔融在一起形成涂料组合物的指导。任选地,套装还可包括粘合促

进剂,块状或者预测定的量。任选地,套装还可包括聚烯烃,块状或者预测定的量。在一个实施方式中,套装会含有所有的组分,它们是预测定且易于在工作现场进行结合、熔化和挤出。或者,套装可包括表明各母料的合适重量比的指导等,以制备涂料组合物,如本文另外详细描述。在某些实施方式中,作为套装的部分的替代或补充,可以单独地销售母料 C。

[0160] 本发明的涂料组合物旨在为先前已知的单层 FBE 涂层提供优异的性能,其成本相对于单层 FBE 涂层是具有竞争力的。

[0161] 具体地,本发明的优选实施方式旨在为单层 FBE 提供对于抗水分渗透性和抗冲击导致的损坏性的性能改进。还可作为单层施加到基材上,其对于大多数的应用具有可接受的性质。

[0162] 相比于 HPCC 涂料,本发明的优选实施方式是较不昂贵的,同时提供简化的施涂方法。

[0163] 本发明的优选实施方式的一个优势在于,大部分(例如 50 重量%)的涂料,可以是原地得到的聚烯烃。这显著降低了成本,例如对涂料进行运输的成本,其中管道的涂覆是原位完成的。

[0164] 本发明的某些优选实施方式的另一个优点在于,就地的,可以采用非常简单、易于获得的、单部件的、低温挤出机,通过使用预先制备的母料,在管道上进行组合物的涂覆。

[0165] 涂覆方法

[0166] 如上所述,本说明书还涉及对金属制品进行涂覆的新方法。该方法实现了例如,用交联的、或部分交联的聚烯烃涂料对细长的金属制品(例如用于油管、气管和水管的钢管道)进行涂覆,所述聚烯烃涂料提供了优异的水分、冲击和腐蚀抗性。可以在相同制造设备中,以一系列的步骤,“依次地(in-line)”进行整个涂覆过程,例如在相同的管道运输设备中。

[0167] 该过程包括以下步骤:向管道的外表面施涂可交联的聚烯烃,通过施加一种或多种能源(例如,红外能源)使得聚烯烃原位交联,然后使得涂料快速冷却。该方法提供了聚烯烃的简单施涂,因为其是以未交联的形式施涂的,因而可以在较低温度下施涂,该较低温度仍然足够热,以使得未交联形式熔化。该方法还提供了交联的聚烯烃的优异的、硬的、耐用的、以及抗冲击和水分的表面。该方法提供了简单和低成本,因为可以在涂料具有时间进行冷却之前(任选地)进行交联过程。

[0168] 可以通过例如热熔融挤出过程来施涂可交联的聚烯烃,其中,可交联的聚烯烃被加热,然后在约为小于或等于约 180°C 的温度挤出到管道上,采用平坦模头,或者采用环绕着管道的圆形模头。以这种方式,可以将热的、熔融的、可交联的聚烯烃的均匀涂层施加到管道,并对管道进行涂覆。可以事先对管道进行处理或涂覆。例如,管道可以预先涂覆熔融粘合环氧化物或者液体环氧化物,或者粘合剂,或者同时有环氧化物和粘合剂,作为层叠物或者掺混物。在平坦模头的情况下,模头可以绕着管道旋转,或者在替代的配置中,当其通过模头时,管道自身可以是旋转的。

[0169] 本文所用术语“可交联”指的是未交联的或者部分交联的材料,其可以通过施加能量(例如,红外加热、伽马辐射、UV 光或者电子束接触,或其组合)进一步交联。

[0170] 本文所用术语“交联的”指的是部分或完全交联的聚烯烃材料。交联可以是均匀的,其中,整块聚合物具有相同的交联密度,或者可以是不均匀的,例如梯度交联,其中最靠

近管道的那部分交联材料的交联密度小于最远离管道的材料。例如,可以采用不通过整个涂层的能量形式,以形成梯度交联。

[0171] 所使用的能源可以是导致可交联的聚烯烃的交联密度增加的任意能源。例如,能源可以是红外能源、紫外能源、电子束、微波能源、感应线圈、热空气源或者甚至是标准对流烘箱。还可以使用能源的组合。例如,能源可以是红外加热元件。红外加热元件(例如红外枪)配置成将涂层加热至高于 200°C,通常 220-240°C,优选 220-225°C,持续 5-30 秒。

[0172] 在一个实施方式中,该方法提供有温度检测器以检测涂料组合物的温度,以确保将温度维持在施涂要求所要求的范围内,用于使得聚烯烃交联。在另一个实施方式中,可以提供反馈回路,以及合适的控制器。反馈回路连接了温度检测器和能源。同时控制器允许对能源进行操控,以确保将涂料组合物的交联过程维持在施涂要求和所用组分所要求的合适范围内。

[0173] 在根据本说明书的另一个实施方式中,也可以进行冷却或快速冷却。快速冷却可以是冷水猝冷,通过将水流施加到经涂覆的管道的外部 and / 或其内部。在某些实施方式中,水流是管道外部上的层状水流。使用此类层状水流降低了由于对热的聚烯烃表面进行冷却时由于水导致的表面缺陷。

[0174] 在许多实施方式中,可以在施涂可交联的聚烯烃之前,对细长的金属制品的外表面进行清洁。清洁可以是去除表面污渍、沙粒或锈迹,并且可以包括对表面进行热水清洗、鼓风和 / 或酸洗。可以采用浓度为 4-15% (通常 5%) 的磷酸完成酸洗,停留时间为 15-30 秒,之后用高压去离子水(最小 1200psi)进行冲洗,以确保管道表面上没有留下残留酸。优选地,也可以依次地完成清洁,在施涂了可交联的聚烯烃之前立即进行,或者在将第一涂料施涂到金属表面上之前立即进行,其中,在金属表面和可交联聚烯烃之间存在涂层,如下文进一步所述。

[0175] 优选地,还可以在施涂可交联的聚烯烃涂料之前立即对管道表面进行加热(和 / 或在将第一涂料施涂到金属表面上之前立即进行,其中,在金属表面和可交联聚烯烃之间存在涂层,如下文进一步所述)。管道的加热使得热熔化的可交联聚烯烃与管道表面更好地粘合,并且防止了当可交联聚烯烃撞击管道表面时它的局部冷却和凝固。优选地,将管道加热至 220-240°C 的外表面温度,但是对于某些应用(例如,使用低施涂温度熔融粘合环氧化物(LAT FBE)层作为第一涂层),也可能希望较低的预加热温度,例如 160°C -220°C。

[0176] 在某些实施方式中,希望在金属管道上具有多层涂层,使得交联的聚烯烃涂层是层叠的外涂层和表面。例如,可能希望在施涂可交联的聚烯烃之前,向管道的外表面施涂抗腐蚀层,例如环氧化物涂层,其可以是熔融粘合环氧化物或者液体环氧化物。同样地,这可以通过采用常规方法,向热的管道涂覆或者喷涂液体环氧化物或者喷涂熔融粘合环氧化物依次地完成,优选是在施涂可交联的聚烯烃(或者粘合剂层,如下文进一步所述)之前 10-20 秒。对于喷涂,管道应该是热的,例如对于常规熔融粘合环氧化物,220-240°C,或者对于 LAT FBE 涂料,160-220°C。

[0177] 作为环氧化物涂料的替代或补充,可能希望施涂粘合剂层作为层叠的部分,在环氧化物涂层和交联的聚烯烃涂层之间,或者在不包括环氧化物涂层的实施方式中,在管道的金属和交联的聚烯烃涂层之间。此处,同样地,可以采用常规方法,在施涂可交联的聚烯烃之前,依次地,立即将粘合剂层挤出或者喷涂到管道的外表面上(或者环氧化物涂层上,

若合适)。当在金属管道上存在螺旋焊接时,使用粘合剂层是特别有利的。

[0178] 图 1 显示进行该方法的一个实施方式的设备示意图。金属管道 2 沿着常规运输组件以方向 1 运输,所述常规运输组件包括运输机框架 26 和运输轮 24。在该具体实施方式中,金属管道的运输没有明显的转动移动。管道 2 运输通过圆形挤出模头 8,通过该圆形挤出模头 8 将熔融的、未交联的聚烯烃 12 的流挤出到管道 2 的表面上,以形成未交联的聚烯烃涂层 4。然后管道 2 运输通过红外加热器 14,该红外加热器 14 安装在红外加热器框架 16 上并绕着管道 2。红外加热器 14 向未交联的聚烯烃涂层 4 施加 5-25 秒的红外能源,使其交联以形成交联的聚烯烃涂层 6。然后具有交联的聚烯烃涂层 6 的管道 2 运输通过水分配系统 18,该水分配系统 18 将冷却水 19 分配到管道 2 上,使得交联的聚烯烃涂层 6 快速冷却。应理解的是,管道 2 的运输速度、通过模头 8 挤出的未交联聚烯烃 12 的速率 / 速度以及模头 8 中开口的厚度,会对未交联的聚烯烃涂层 4 的厚度造成影响。此外,管道 2 的运输速度、通过红外加热器 14 传输的能量的量、波长和距离以及红外加热器 14 的长度都会对交联的聚烯烃涂层 6 中的交联量造成影响。所有这些参数都可以进行简单和容易的调节,以获得所需的管道涂层特性。

[0179] 图 2 显示进行该方法的另一个实施方式的设备示意图。金属管道 2 沿着常规运输组件运输,所述常规运输组件包括运输机框架 26 和运输轮 24。在该具体实施方式中,金属管道 2 的运输没有明显的转动移动。管道 2 运输通过预加热器 27,其将管道预加热至所需的温度。管道 2 然后运输通过粉末涂覆机 7,所述粉末涂覆机 7 进而与粉末熔融粘合环氧化物 5 的源相连。粉末涂覆机 7 向热的管道 2 施涂粉末熔融粘合环氧化物,以形成熔融粘合环氧化物涂覆的管道表面或者熔融粘合环氧化物涂层 3。然后管道 2 运输通过圆形挤出模头 8,通过该圆形挤出模头 8 将熔融的、未交联的聚烯烃 12 的流挤出到管道 2 的表面上,以形成未交联的聚烯烃涂层 4。然后管道 2 运输通过红外加热器 14,该红外加热器 14 安装在红外加热器框架 16 上并绕着管道 2。红外加热器 14 向未交联的聚烯烃涂层 4 施加 5-25 秒的红外能源,使其交联以形成交联的聚烯烃涂层 6。然后具有交联的聚烯烃涂层 6 的管道 2 运输通过水分配系统 18,该水分配系统 18 将冷却水 19 分配到管道 2 上,使得交联的聚烯烃涂层 6 快速冷却。应理解的是,管道 2 的运输速度、通过模头 8 挤出的未交联聚烯烃 12 的速率 / 速度以及模头 8 中开口的厚度,会对未交联的聚烯烃涂层 4 的厚度造成影响。此外,管道 2 的运输速度、通过红外加热器 14 传输的能量的量、波长和距离以及红外加热器 14 的长度都会对交联的聚烯烃涂层 6 中的交联量造成影响。还应理解的是,管道 2 的运输速度、通过粉末涂覆机 7 将 FBE 喷涂到管道上的速率都会对熔融粘合环氧化物涂层 3 的厚度造成影响。所有这些参数都可以进行简单和容易的调节,以获得所需的管道涂层特性。

[0180] 图 3 显示进行该方法的另一个实施方式的设备示意图。金属管道 2 沿着常规运输组件以方向 1 运输,所述常规运输组件包括运输机框架 26 和运输轮 24。在该具体实施方式中,金属管道纵向且转动地运输,即管道沿着运输设备移动时进行转动。管道 2 运输通过平坦挤出模头 38,通过该平坦挤出模头 38 将熔融的、未交联的聚烯烃 12 的流挤出到管道 2 的表面上。由于管道转动,熔融的、未交联的聚烯烃 12 的流在管道 2 的整个表面上形成涂层,未交联的聚烯烃涂层 4。管道 2 然后运输通过红外加热器 40,其向一部分的未交联的聚烯烃涂层 4 施加 5-25 秒的红外能源,使其交联以形成交联的聚烯烃涂层 6。然后具有交联的聚烯烃涂层 6 的管道 2 运输通过水分配系统 18,该水分配系统 18 将冷却水 19 分配到管

道 2 上,使得交联的聚烯烃涂层 6 快速冷却。应理解的是,管道 2 的运输和转动速度、通过模头 8 挤出的未交联聚烯烃 12 的速率 / 速度以及模头 8 中开口的厚度,会对未交联的聚烯烃涂层 4 的厚度造成影响。此外,管道 2 的运输和转动速度、通过红外加热器 14 传输的能量的量、波长和距离以及红外加热器 14 的长度都会对交联的聚烯烃涂层 6 中的交联量造成影响。所有这些参数都可以进行简单和容易的调节,以获得所需的管道涂层特性。

[0181] 还应理解的是,如图 2 所示的额外元件(预加热器、粉末涂覆机等)也可用于如图 3 所述的转动管道的方法中。

[0182] 图 4 显示进行该方法的另一个实施方式的设备示意图。图 4 所示的实施方式是对已经在现场的管道进行涂覆的具体用途,或者管道的长度难以通过如图 1-3 的方法中所述的运输进行处理。在该方法中,管道保持静止。轨道 28 放置成靠近管道并与其大致平行。将多个拖车(预加热器拖车 30、挤出机拖车 32、IR 加热器拖车 34 以及冷却拖车 36)放置在轨道 28 上。拖车(30、32、34、36)分别包括轮 25,其实现沿着轨道 28 移动拖车(30、32、34、36)。因此,拖车 30、32、34、36 是沿着管道 2 的长度可移动的,并且与其大致平行。拖车 30 是包括预加热器 27 的预加热器拖车。预加热器 27 安装到臂状物 29,并且其具有两种构造,开放构造以及(如所示的)封闭构造。臂状物 29 可以进行旋转和调节。因此,当预加热器拖车 30 在轨道 28 上的时候,预加热器 27 可以安装成环绕管道 2,当拖车 30 沿着轨道 28 移动时,预加热器 27 沿着管道 2 移动。类似地,挤出机拖车 32 包括圆形挤出模头 8,其可以构造成绕着管道 2,通过圆形挤出模头 8 将熔融的、未交联的聚烯烃的流挤出到管道 2 的表面上,以形成未交联的聚烯烃涂层 4。挤出机拖车 32 还包括挤出机 13,其中放置了用于塑化的未交联的聚烯烃。通过导管 15,使得热的、熔融、未交联的聚烯烃通过圆形挤出模头 8 离开挤出机 13。IR 加热器拖车 34 类似地包括红外加热器 14,其安装在可调节的框架 16。红外加热器 14 具有两种构造,开放构造以及(如所示的)封闭构造。框架 16 可以进行旋转和调节。因此,当 IR 加热器拖车 34 在轨道 28 上的时候,红外加热器 14 可以安装成环绕管道 2,当拖车 34 沿着轨道 28 移动时,红外加热器 14 沿着管道 2 移动。最后,图 4 示意性地显示了冷却拖车 36,其包括与臂状物 20 附连的水分配系统 18。水分配系统 18 将冷却水 19 分配到管道 2 上,使得交联的聚烯烃涂层 6 快速冷却。还显示了水输入 22。

[0183] 本领域技术人员应理解的是,如图 4 所示的系统可用于现场或者预安装的管道上。其还可用于非标准尺寸的管道长度,例如用于对不符合图 1-3 的运输组件的小管道长度进行涂覆,或者对弯曲或非标准形状管道进行涂覆。应理解的是,虽然显示布置在管道上的预加热器 27、红外加热器 14 和挤出模头 8 具有两种构造,但是这是任选的实施方式;可以制造较为简单的设备,其中这些组件仅具有一种构造(封闭的,如所示),并且通过使得管道的端部穿过(threading)它们来沿着管道长度放置。

[0184] 本领域技术人员应理解的是,使用如图 4 所示的单独拖车实现了该方法中的高度适应性。例如,在需要熔融粘合环氧化物涂层的应用中,可以将配置成喷涂熔融粘合环氧化物粉末的喷涂粉末涂覆拖车(未示出)放置在预加热拖车 30 和挤出机拖车 32 之间。或者,可以将多个工艺整合到一个拖车上,例如单个拖车可以同时具有挤出和红外加热器组件。

[0185] 图 5 显示进行该方法的另一个实施方式的设备示意图。金属管道 2 沿着常规运输组件以方向 1 运输,所述常规运输组件包括运输机框架 26 和运输轮 24。在该具体实施方式中,金属管道纵向且转动地运输,即管道沿着运输设备移动时进行转动。管道 2 运输通过预

加热器 27, 其将管道预加热至所需的温度。管道 2 然后运输通过粉末涂覆机 7, 所述粉末涂覆机 7 进而与粉末熔融粘合环氧化物 5 的源相连。粉末涂覆机 7 向热的管道 2 施涂粉末熔融粘合环氧化物, 以形成熔融粘合环氧化物涂覆的管道表面或者熔融粘合环氧化物涂层 3。管道 2 然后运输通过喷涂机 42, 其进而与粘合剂源 44 相连。喷涂机 42 将粘合剂施涂 / 挤出到热的管道 2, 以形成粘合剂涂覆的管道表面或者粘合剂涂层 46。管道 2 运输通过平坦挤出模头 38, 通过该平坦挤出模头 8 将熔融的、未交联的聚烯烃 12 的流挤出到管道 2 的表面上。由于管道转动, 熔融的、未交联的聚烯烃 12 的流在管道 2 的整个表面上形成涂层, 未交联的聚烯烃涂层 4。然后管道 2 运输通过红外加热器 14, 该红外加热器 14 安装在红外加热器框架 16 上并绕着管道 2。红外加热器 14 向未交联的聚烯烃涂层 4 施加 5-25 秒的红外能源, 使其交联以形成交联的聚烯烃涂层 6。然后具有交联的聚烯烃涂层 6 的管道 2 运输通过水分配系统 18, 该水分配系统 18 将冷却水 19 分配到管道 2 上, 使得交联的聚烯烃涂层 6 快速冷却。应理解的是, 管道 2 的运输和转动速度、通过模头 38 挤出的未交联聚烯烃 12 的速率 / 速度以及模头 38 中开口的厚度, 会对未交联的聚烯烃涂层 4 的厚度造成影响。此外, 管道 2 的运输和转动速度、通过红外加热器 14 传输的能量的量、波长和距离以及红外加热器 14 的长度都会对交联的聚烯烃涂层 6 中的交联量造成影响。还应理解的是, 管道 2 的运输和转动速度、通过粉末涂覆机 7 将 FBE 喷涂到管道上的速率都会对熔融粘合环氧化物涂层 3 的厚度造成影响。还应理解的是, 管道 2 的运输的速度和转动、通过喷涂机 42 将粘合剂喷涂到管道上的速率都会对粘合剂涂层 46 的厚度造成影响。所有这些参数都可以进行简单和容易的调节, 以获得所需的管道涂层特性。

[0186] 实施例 1: 制造用于在管道上形成聚烯烃涂层的各种可交联的聚烯烃组合物

[0187] 可以将两种, 或者在某些实施方式中, 三种“母料”组合物, 如下述, 与原地得到 (locally sourced) 的聚乙烯, 以及任选的粘合促进剂原位混合, 以形成掺混的涂料组合物。然后将混合物挤出到管道上。

[0188] (i) 母料 A 的制造

[0189] (a) 聚乙烯

[0190] 如下, 分别制备 3 种“母料 A”组合物, “MBA1”、“MBA2”和“MBA3”。

[0191] 以如下方式操作配混机器 (具体的, 蜗杆捏和机或者具有重力进料器的单螺杆配混机, 但是也可以使用双螺杆挤出机), 使得将聚乙烯、黑色配料和接枝聚乙烯的固体球粒进料到桶的开始处的重力进料器中。在向下流向制粒机方向的大约一半的桶处, 采用第二重力进料器进料约一半的环氧化物薄片。在向下方向的约为 2/3 至 3/4 处, 使用第三和第四重力进料器来进料余下的环氧化物薄片以及粘合促进剂粉末和填料。重力进料器是布拉本德 (Brabender) 进料器, 其具有低剪切双螺杆来进料粉末、薄片, 以及单螺杆来进料球粒, 如果合适的话。

[0192] 制备的组合物具有下表 1 所述的组分和量。每种母料 A 组合物制备 500 磅。

[0193] 表 1

[0194]

类型	供应商	等级	MBA 1	MBA 2	MBA 3
			重量%		
聚乙烯 (超过)	诺瓦化学 品公司	RMs-539 U	53.6	25.3	4

[0195]

黑色配料	安帕斯特 公司	19717	2.6	2.7	5.0
接枝聚乙烯	杜邦公司	Fusabond M603	8.0	11.8	15.0
粘合促进剂	科沃德公 司(Quadra)	A-1100 DLC	0.4	0.6	3.0
填料	奈克尔矿 物公司 (Nyco Minerals)	Nyad 400	0.4	0.6	3.0
块固体环氧树 脂	陶氏公司	D.E.R. 6155	35.0	59.0	70.0

[0196] 组合物的块由块固体环氧树脂构成,向其中添加了接枝聚乙烯形式的增容剂。

[0197] 离开配混机桶,配混的混合物在水下制粒机中制粒并冷却。一旦冷却之后,球粒在约 75°C 干燥约 3 小时,储存在气密容器中。

[0198] (b) 聚丙烯

[0199] 类似于如上所述的用聚乙烯制备的母料 A 组合物,分别制备三种母料“A”组合物,“MBA 4”、“MBA 5”和“MBA 6”,但是采用聚丙烯作为聚烯烃。应注意的是,由于使用聚丙烯代替聚乙烯,可采用较高的熔化温度(相对于上文(a)所需的那些温度)。

[0200] 制备的组合物具有下表 2 所述的组分和量。每种母料 A 组合物制备 500 磅。

[0201] 表 2

[0202]

类型	供应商	等级	MBA 4	MBA 5	MBA 6
			重量%		
聚丙烯 MI 范围 0.9-10	北欧化工公 司(Borealis)	HD915CF	53.6	25.3	4.0
聚丙烯黑色	卡伯特公司	PP3585	2.6	2.7	5.0

[0203]

配料	(Cabot)				
接枝聚丙烯	阿科玛公司	Orevac 18732	8.0	11.8	15.0
粘合促进剂	科沃德公司	A-1100 DLC	0.4	0.6	3.0
填料	奈克尔矿物 公司	Nyad 400	0.4	0.6	3.0
块固体环氧 树脂	陶氏公司	D.E.R. 6155	35.0	59.0	70.0

[0204] (c) 聚烯烃掺混物

[0205] 类似于如上所述的用聚乙烯制备的母料 A 组合物, 分别制备三种母料“A”组合物, “MBA 7”、“MBA 8”和“MBA 9”, 但是采用聚乙烯和聚丙烯的组合作为聚烯烃。

[0206] 制备的组合物具有下表 3 所述的组分和量。每种母料 A 组合物制备 500 磅。

[0207] 表 3

[0208]

类型	供应商	等级	MBA 7	MBA 8	MBA 9
			重量%		
聚丙烯 MI 0.9-10	北欧化工 公司	HD915CF	27.0	12.9	2.0
聚乙烯（超过）	诺瓦化学 品公司	RM5-539 U	26.6	12.4	2.0
黑色配料	卡伯特公 司	PP 3585	2.6	2.7	5.0
接枝聚乙烯	杜邦公司	Fusabond M603	4.0	5.9	7.5
接枝聚丙烯	阿科玛公 司	Orevac 18732	4.0	5.9	7.5
粘合促进剂	科沃德公	A-1100	0.4		

[0209]

	司	DLC		0.6	3.0
填料	奈克尔矿 物公司	Nyad 400	0.4	0.6	3.0
块固体环氧树 脂	陶氏公司	D.E.R. 6155	35.0	59.0	70.0

[0210] 应注意的是,表 3 所述的“掺混的”聚乙烯 / 聚烯烃组合物全都描述了这样的组合物,其中约 50 重量%的聚烯烃是聚丙烯,约 50 重量%的聚烯烃是聚乙烯。但是,本领域技术人员会理解和显而易见的是,可以使用宽范围的聚乙烯 : 聚丙烯的比例,并且可以使用不同比例的聚烯烃的其他组合,这取决于最终产品所需的特性,不会对本发明的范围造成影响。

[0211] (ii) 母料 B 的制造

[0212] (a) 聚乙烯

[0213] 如下,分别制备 3 种“母料 B”组合物,“MBB 1”、“MBB 2”和“MBB 3”。

[0214] 以如下方式操作配混机器(优选蜗杆捏和机或者具有四个重力进料器的单螺杆配混机,但是也可以使用双螺杆挤出机),使得将聚乙烯和接枝聚乙烯的固体球粒在桶的开始处进料,在向下流向制粒机方向的大约一半的桶处,采用第二重力进料器进料约一半的填料粉末、其他粉末和小颗粒(粘合促进剂粉末、UV 稳定剂和固化剂)。在向下方向的约为 2/3 至 3/4 处,使用第三和第四重力进料器来进料的余下的填料粉末、其他粉末和小颗粒。机器优选操作在 170-190°C 或更低的温度。重力进料器是布拉本德 (Brabender) 类型;用于

粉末的双螺杆、低剪切进料器和用于球粒的单螺杆进料器。

[0215] 制备的组合物具有下表 4 所述的组分和量。每种母料 B 组合物制备 500 磅。

[0216] 表 4

[0217]

类型	供应商	等级	MBB 1	MBB 2	MBB 3
			重量%		
聚乙烯 (超过)	诺瓦化学品公司	RMs-539U	46.1	28.55	12.5
填料粉末 (硅灰)	NYCO 公司	NYAD-400	50		

[0218]

石)				66.7	75
接枝聚乙烯	杜邦公司	Fusabond M603	1	2	6.0
粘合促进剂粉末	纳托尔化学公司(Natrochem Inc.)	A-1100 DLC	0.4	1	3.0
UV 稳定剂 (廷纳芬(Tinuvin))	巴斯夫公司	144	2	0.8	0.5
固化剂 (双氰胺)	CVC 热固特种品公司	Omnisure DDA-10	0.5	0.95	3

[0219] 如所示,组合物的块由填料(硅灰石)构成,向其中添加了接枝聚乙烯形式的增容剂。

[0220] 离开配混机桶,配混的混合物在水下制粒机中制粒并冷却。一旦冷却之后,球粒在 75°C 干燥 3 小时,储存在气密容器中。

[0221] (b) 聚乙烯,无固化剂

[0222] 令人惊讶的发现,某些粘合促进剂,当以合适的量提供时,可以提供足够的酰胺以使得母料 A 的环氧化物固化,无需单独的、专门的固化剂。这是格外合乎希望的,因为这实现了在较高温度进行处理,由于不需要存在固化剂,没有对固化剂造成影响的风险。因此,如下制备了具有增加的粘合促进剂而没有更为常规的固化剂的“母料 B”组合物。

[0223] 以类似于上文关于 (a) 所述的方式操作配混机器,优选蜗杆捏和机或者单螺杆配混机(但是也可以使用双螺杆挤出机)。

[0224] 制备的组合物具有下表 5 所述的组分和量。每种母料 B 组合物制备 500 磅(分别是母料 B 4、5 和 6)。

[0225] 表 5

[0226]

类型	供应商	等级	MBB 4	MBB 5	MBB 6
			重量%		
聚乙烯 (超过)	诺瓦化学品公司	RMs-539U	46.1	28	13.5

[0227]

填料粉末 (硅灰石)	NYCO 公司	NYAD-400	50	66.7	75
接枝聚乙烯	杜邦公司	Fusabond M603	1	2	6.0
粘合促进剂粉末	钠托尔化学公司(Natrochem Inc.)	A-1100 DLC	1	2.5	5.0
UV 稳定剂 (廷纳芬(Tinuvin))	巴斯夫公司	144	2	0.8	0.5

[0228] 离开配混机桶,配混的混合物在水下制粒机中制粒并冷却。一旦冷却之后,球粒干燥并储存在气密容器中。

[0229] (c) 聚乙烯,用于母料 C

[0230] 如上文所述,所使用的方法和组合物可以使得在母料 B 中包含固化剂,或者使得在单独母料 C 中具有固化剂,如下文所述。对于采用单独的母料 C 的组合物,其符合使得母料 B 不需要固化剂或者过量的粘合促进剂/增容剂,如上文所述。因此,如下制备不含有专门的固化剂的母料 B 制备物。

[0231] 如上文实施例 (a) 中所述使用配混机器。制备的组合物具有下表 6 所述的组分和量。每种母料 B 组合物制备 500 磅 (分别是母料 B 7、8、9、9A 和 9B)。在 MBB 9A 中,加入微气球 (Micro balloons) (其可以用玻璃微球体或者其他类似材料替代) 作为一部分的填料和聚乙烯的替代;在 MBB 9B 中,加入微气球仅作为一部分的填料的替代。当与其他母料按比例混合时,发现可在外部任选地或者额外地添加微气球,也是通过蜗杆捏和机或者具有双螺杆挤出机或者具有重力进料器的改进的单螺杆挤出机中的侧进料器,从而在最终产品中获得 20-25% 的微气球。发现以这种方式加入微气球和 / 或玻璃微球体导致形成合成基质,为涂层提供增强的隔绝性质。

[0232] 表 6

[0233]

类型	供应商	等级	MBB 7	MBB 8	MBB 9	MB B 9A	MB B 9B
----	-----	----	----------	----------	----------	---------------	---------------

[0234]

			重量%				
聚乙烯（超过）	诺瓦化学品公司	RMs-539 U	46.6	29.5	15.5	30	48. 35
填料粉末（硅灰石）	NYCO 公司	NYAD-4 00	50	66.7	75	30	----
接枝聚乙烯	杜邦公司	Fusabon d M603	1	2	6.0	16. 5	17. 15
粘合促进剂粉末	钠托尔化学公司	A-1100 DLC	0.4	1	3.0	3	6
玻璃珠/微气球	3M 公司	S-38HS				20	25
UV 稳定剂（廷纳芬(Tinuvin)）	巴斯夫公司	144	2	0.8	0.5	0.5	0.5

[0235] 离开配混机桶，配混的混合物在水下制粒机中制粒并冷却。一旦冷却之后，球粒干燥并储存在气密容器中。

[0236] (d) 聚丙烯

[0237] 以类似于上文实施例的方式，但是采用聚丙烯，分别制备 3 种“母料 B”组合物，“MBB 10”、“MBB 11”和“MBB 12”。本领域技术人员应理解的是，相比于聚乙烯，聚丙烯需要较高的操作温度。

[0238] 制备的组合物具有下表 7 所述的组分和量。每种母料 B 组合物制备 500 磅（分别是母料 B 10、11 和 12）。

[0239] 表 7

[0240]

类型	供应商	等级	MBB	MBB	MBB 12
			10	11	
			重量%		
聚丙烯 MI 0.9-10	北欧化工公司	HD915CF	47.6	28.55	11

[0241]

填料粉末（硅灰石）	NYCO 公司	NYAD-40 0	50	66.7	75
接枝聚丙烯	阿科玛公司	Orevac 18732	1	2	6.0
粘合促进剂粉末	钠托尔化学公司	A-1100 DLC	0.4	1	3.0
UV 稳定剂（廷纳芬(Tinuvin)）	巴斯夫公司	144	0.5	0.8	2.0
固化剂（双氰胺）	CVC 热固特种品公司	Omnisure DDA-10	0.5	0.95	3

[0242] 如所示,组合物的块由填料（硅灰石）构成,向其中添加了接枝聚丙烯形式的增容剂。

[0243] 离开配混机桶,采用水下制粒机对配混的混合物进行制粒和冷却。一旦冷却之后,球粒干燥并储存在气密容器中。

[0244] (e) 聚丙烯,无固化剂

[0245] 令人惊讶的发现,当以合适的量提供时,粘合促进剂可以提供足够的酰胺以使得母料 A 的环氧化物固化。这是格外合乎希望的,因为这实现了在较高温度进行处理,而没有对固化剂造成影响的风险。因此,如上文所述制备了具有增加的粘合促进剂而没有固化剂的“母料 B”组合物,但是其组分如下所示。

[0246] 制备的组合物具有下表 8 所述的组分和量。每种母料 B 组合物制备 500 磅（分别是母料 B 4、5 和 6）。

[0247] 表 8

[0248]

类型	供应商	等级	MBB	MBB	MBB 15
			13	14	
			重量%		
聚丙烯 MI 0.9-10	北欧化工公司	HD915CF	46	28	13.5
填料粉末（硅灰 石）	NYCO 公司	NYAD-40 0	50	66.7	75

[0249]

接枝聚丙烯	阿科玛公司	Orevac 18732	1	2	6.0
粘合促进剂粉末	钠托尔化学公 司	A-1100 DLC	1	2.5	5.0
UV 稳定剂（廷纳 芬(Tinuvin)）	巴斯夫公司	144	2	0.8	0.5

[0250] 离开配混机桶，配混的混合物在水下制粒机中制粒并冷却。一旦冷却之后，球粒干燥并储存在气密容器中。

[0251] (f) 聚丙烯,用于母料 C

[0252] 如上文所述,所使用的方法和组合物可以使得在母料 B 中包含固化剂,或者使得在单独母料 C 中具有固化剂,如下文所述。对于采用单独的母料 C 的组合物,其符合使得母料 B 不含有固化剂。因此,制备了如上所述的不含有固化的母料 B 制备物,但是其组成如下所述。

[0253] 制备的组合物具有下表 9 所述的组分和量。每种母料 B 组合物制备 500 磅（分别是母料 B 16、17、18、19 和 20）。在 MBB 19 中,类似于上文所述的 MBB9A,加入微气球（其可以用玻璃微球体或者其他类似材料替代）作为一部分的填料和聚丙烯的替代;在 MBB 20 中,类似于上文所述的 MBB9B,加入微气球仅作为一部分的填料的替代。当微气泡与其他母料按比例混合时,发现可在外部任选地或者额外地添加微气球,也是通过蜗杆捏和机或者具有双螺杆挤出机或者具有重力进料器的改进的单螺杆挤出机中的侧进料器,从而在最终产品中得到 20-25% 的微气球。发现以这种方式加入微气球和 / 或玻璃微球体导致形成合成基质,为涂层提供增强的隔绝性质。

[0254] 表 9

[0255]

类型	供应商	等级	MBB 16	MBB 17	MBB 18	MBB 19	MBB 20	
			重量%					
聚丙烯 MI 0.9-10	北欧化工公司	HD915C F	46.6	25.9	15.5	30	48.35	
填料粉末 (硅灰)	NYCO 公司	NYAD-4	50					

[0256]

石)		00		70.0	75	30	----
接枝聚丙烯	阿科玛公司	Orevac 18732	1	2.15	6.0	16.5	17.15
粘合促进剂粉末	钠托尔化学公 司	A-1100 DLC	0.4	1.1	3.0	3	6
玻璃珠/微气球	3M 公司	S-38HS				20	25
UV 稳定剂 (廷纳 芬(Tinuvin))	巴斯夫公司	144	2	0.85	0.5	0.5	0.5

[0257] 离开配混机桶,配混的混合物在水下制粒机中制粒并冷却。一旦冷却之后,球粒干燥并储存在气密容器中。

[0258] (g) 聚烯烃掺混物

[0259] 本领域技术人员应理解的是,上文的实施例 (a) 至 (f) 的聚烯烃组合物可以用聚烯烃的掺混物代替仅仅是聚丙烯和 / 或聚乙烯进行制造。例如,可以采用类似技术和上文所述的其他类似成分,制造 50 重量%的聚乙烯和 50%的聚丙烯的掺混物,或者 75%的聚丙烯 / 25%的聚乙烯,或者 25%的聚丙烯 / 75%的聚乙烯。因此,类似于上文的用聚乙烯制备母料 B 组合物来制备母料“B”组合物,但是采用聚乙烯和聚丙烯的组合作为聚烯烃。

[0260] 应理解的是,取决于最终产品所需的特性,可以使用宽范围的聚乙烯:聚丙烯比例,不会对本发明的范围造成影响。

[0261] (iii) 母料 C 的制造

[0262] (a) 聚乙烯

[0263] 如上所述,在某些情况下,希望具有仅含有聚烯烃和固化剂的“母料 C”。其可以与母料 B (不含固化剂) 和母料 A 结合,如下文所述。具有分开的“固化”母料 C 的优点在于,通过简单地选择不同母料 C,可以容易地选择不同的固化剂。对于所需的不同的固化速度、不同的环境温度条件等,不同的固化剂是合乎希望的。

[0264] “母料 C”组合物制备如下。

[0265] 以如下方式操作配混机器 (优选蜗杆捏和机或者单螺杆配混机,但是也可以使用双螺杆挤出机),使得将聚乙烯的固体球粒在桶的开始处以及在向下流向制粒机方向的大

约一半的桶处,在重力进料器中进料。在桶向下 2/3 处的半途使用第二和第三重力进料器来进料预混合的固化剂。机器优选操作在 170-180℃或更低的温度。

[0266] 制备的组合物具有下表 10 所述的组分和量。

[0267] 表 10

[0268]

类型	供应商	等级	MBC 1	MBC 2	MBC 3
			重量%		
聚乙烯 (超过)	诺瓦化学品公司	RM5-539U	55	70	90
固化剂 (双氰胺)	CVC 热固特种品公司	Omnicure DDA-10	30	15	5
填料	奈克尔矿物公司	Nyad 400	15	15	5

[0269] 离开配混机桶,配混的混合物在水下制粒机中制粒并冷却。一旦冷却之后,球粒干燥并储存在气密容器中。

[0270] 还制备了类似的聚丙烯母料 C4、5 和 6,用聚丙烯取代表 10 的聚乙烯。

[0271] 类似地,可以制备聚丙烯 / 聚乙烯掺混的母料 C 组合物,非常类似上文对于母料 A 和 B 的举例。

[0272] 实施例 2:涂料组合物的制造和施涂

[0273] (a) 母料 A 和 B (无母料 C)

[0274] 将如上制备的母料 A 和 B 加入到原地得到的聚乙烯和粘合促进剂粉末 (Fusabond) 的球粒,以形成涂料组合物“CC1”、“CC2”、“CC3”和“CC4”,加入量如下表 11 所示,总计为 500 磅的材料:

[0275] 表 11

[0276]

涂料组合物	CC1	CC2	CC3	CC4
	重量%			
母料 A1	15	17	30	14

[0277]

母料 B1	45	30	20	23
原地得到的聚乙烯	38	50	44	60
粘合促进剂	2	3	6	3

[0278] 所使用的原地得到的聚乙烯具有 190℃ /2.16kg 负载下 3-6 克 /10 分钟的熔融指

数。

[0279] 采用水泥混合器,以固体形式,将四种成分混合至基本均匀。然后将所得到的混合物进料到热熔融挤出机中,熔化并施涂到金属管道长度上。金属管道长度清洁并预加热至 180-240℃ (例如 200℃) 的温度,所述金属管道长度采用已知和常规的方式涂覆有熔融粘合的环氧化物底漆,然后通过常规十字头或侧挤出,将热熔融涂料组合物施涂到外表面上。在施涂后,立即且依次地,通过使其通过红外加热器,使得管道涂层同时固化和交联,所述红外加热器施加约 5-25 秒的红外能。

[0280] 采用 MBA 2 和 MBA 3,以及 MBB 2、3、4、5 和 6,制造类似的涂料组合物 CC5、CC6、CC7、CC8、CC9、CC10 和 CC11,例如如下表 12 所述。

[0281] 表 12

[0282]

涂料组合物	CC5	CC6	CC7	CC8	CC9	CC10	CC11
	重量%						
母料 A2	15		30		15		30
母料 A3		17		14		17	
母料 B2	45						
母料 B3		30					20
母料 B4			20			30	
母料 B5				23			
母料 B6					45		
原地得到的聚乙烯	38	50	44	60	38	50	44
粘合促进剂	2	3	6	3	2	3	6

[0283] 类似地,采用类似的方案,根据下表 13 中的比例混合批料,来制造聚丙烯涂料组合物 CC12-CC18。

[0284] 表 13

[0285]

涂料组合物	CC12	CC13	CC1 4	CC1 5	CC1 6	CC1 7	CC1 8
	重量%						
母料 A4	15		30		15		30
母料 A5		17		14		17	
母料 A6	45						
母料 B10		30					
母料 B11			20				
母料 B12				23			
母料 B13					45		
母料 B14						30	
母料 B15							20
原地得到的聚丙烯	38	50	44	60	38	50	44
粘合促进剂	2	3	6	3	2	3	6

[0286] (b) 母料 A、B 和 C

[0287] 将如上制备的母料 A、B 和 C 加入到原地得到的聚乙烯和粘合促进剂粉末 (Fusabond) 以及黑色配料的球粒, 以形成涂料组合物 CC19-CC22, 加入量如下表 14 所示, 总计为 500 磅的材料:

[0288] 表 14

[0289]

涂料组合物	CC19	CC20	CC2 1	CC2 2
	重量%			
母料 A21	15	17	29	13
母料 B87	42	28	18	21
母料 C21	3	2	3	3

[0290]

原地得到的聚乙烯	30	45.5	39	57
粘合促进剂	2	3	6	3
黑色配料	8	4.5	5	3

[0291] 所使用的原地得到的聚乙烯具有 190°C /2.16kg 负载下 3-6 克 /10 分钟的熔融指数。

[0292] 采用桶混机,以固体形式,将五种成分混合至基本均匀。然后将所得到的混合物进料到热熔融挤出机中,熔化并施涂到金属管道长度上。金属管道长度清洁并预加热至 180-240°C (例如 200°C) 的温度,添加熔融粘合环氧化物的涂料,通过常规十字头挤出,将热熔融涂料组合物施涂到已经预涂覆熔融粘合环氧化物,施涂到环氧化物底漆涂覆的管道的外表面上。在施涂后,立即且依次地,通过使其通过红外加热器,使得管道涂层同时固化和交联,所述红外加热器施加约 5-25 秒的红外能。

[0293] 采用 MBA 2 和 MBA 3,以及 MBB 2、3、4、5、6 以及 MBC 2 和 3,制造类似的涂料组合物 CC23-CC29,例如如下表 15 所述。

[0294] 表 15

[0295]

涂料组合物	CC23	CC24	CC25	CC26	CC27	CC28	CC29
	重量%						
母料 A2	15		25		14		28
母料 A3		16		12		15	
母料 B8	40		18		43		
母料 B9		25		20		30	18
母料 C2	3		3		3		4
母料 C3		3		5		2	
原地得到的聚乙烯	38	50	44	56	32	42	38
粘合促进剂	2	3	6	3	2	3	8
黑色配料	2	3	4	4	6	8	4

[0296] 类似地,采用类似的方案,根据下表 16 中的比例混合批料,来制造聚丙烯涂料组合物 CC30-CC36。

[0297] 表 16

[0298]

涂料组合物	CC30	CC31	CC3 2	CC3 3	CC3 4	CC3 5	CC3 6
	重量%						
母料 A4	15				14		
母料 A5		16		12		15	
母料 A6			25				28
母料 B16	40				43		
母料 B17		25		20		30	
母料 B18			18				18
母料 C4	3					2	
母料 C5			3		3		4
母料 C6		3		5			
原地得到的聚丙烯	38	50	44	56	32	42	38
粘合促进剂	2	3	6	3	2	3	8
黑色配料	2	3	4	4	6	8	4

[0299] 类似于上文所列出的实施例,采用母料 A7、8 和 9,以及相应的母料 B 和 / 或 C,制造类似的聚乙烯 / 聚丙烯掺混涂料组合物。还采用微气球,加入配方 MBB9A、MBB9B、MBB19 和 MBB20,制得类似的聚乙烯 / 聚丙烯掺混涂料组合物。

[0300] 实施例 3 :对管道进行涂覆

[0301] 根据如下方法采用涂料组合物 CC1-CC36 对管道进行涂覆。

[0302] 金属管道进行预加热、鼓风,然后加热至合适的温度用于施涂熔融粘合环氧化物。对于熔融粘合环氧化物的常规(粉末形式)涂覆,该预加热为 225-235℃。但是,可以施涂液体环氧化物,在该情况下,170-200℃的预加热就足够,导致明显的成本和时间节约。然后通过采用对于此类涂料的常规和已知过程,经由已知的喷涂粉末涂覆方法(对于粉末形式的环氧化物)或者喷涂或铺展液体环氧化物(对于液体环氧化物),使得管道涂覆有环氧化物。如上所述的涂料组合物 CC1-CC36 的任意一种采用上文所述的方法制造,并通过常规十字头挤出或者片模头挤出到热的、FBE 涂覆的管道长度的外表面上。涂料组合物通常与管道接触 3-20 秒的环氧化物施涂。通常,在将涂料组合物施涂到液体环氧化物涂覆的管道上的时候,管道约为 185-190℃,或者在施涂到粉末涂覆的环氧化物涂覆的管道上的时候,管道约为 225℃。然后使得涂料组合物在环氧化物涂层上冷却并固化。冷却可以是主动的,例如通过水猝冷。基于所使用的固化剂,通过合适的固化方法,完成涂料组合物的固化。例如,对于涂料组合物 CC1-CC18,采用红外热源,对涂覆的管道长度在 190℃ -240℃ 进行加热,以加速固化。在施涂后,立即且依次地,通过使其通过施加红外能的红外加热器,使得管道涂层交联。

[0303] 任选地,一旦完成涂覆之后,可以采用已知的方法,对涂层进行进一步涂覆,例如聚乙烯的外冲击涂层或抗 UV 涂层。

[0304] 实施例 4:施涂的涂层的性质

[0305] 对根据实施例 3 施涂到管道上的涂层的性质进行测试;所得结果见表 17,如下所示:

[0306] 表 17

[0307]

性质	单位	测试方法	值
外观和连续性		ISO 21809-1, 附录 B	均匀颜色, 无缺陷和不连续性、分层、 分离和穿孔
23°C 的最小冲击强度	J/mm	ISO 21809-1, 附录 E	>7
23°C 和 80°C 的凹痕	mm	附录 F	≤0.1 ≤0.2
RPE 的断裂拉伸 (23°C +/- 3°C)	%	ISO 527	NA
FBE 底漆的固化程度	°C	ISO	最大 ΔT_g :+3

[0308]

		21809-1, 附录 D	
在 RPC 层挤出过程中 的产品稳定性	% Δ MFR	ISO 1133	NA
在如下条件下的阴极 剥离的平均半径: 23°C/28 天; -1,5 V 或者 65°C/24 小时; -3,5 V 最大操作温度/28 天 /-1.5 V	mm	ISO 21809-1, 附录 H 或 者 CSA Z245.21, 条款 12.3	≤ 7 ≤ 7 ≤ 15
0°C 的挠性	应变%	ISO 21809-1, 附录 I	5
热水浸泡测试		ISO 21809-1, 附录 J	没有粘合损失

[0309] 虽然已经参见示例性实施方式对本发明进行了描述,但是应理解的是,本发明不限于这些具体实施方式,并且本领域技术人员可以实现各种变化和改进。所有此类变化和
改进都包括在所附权利要求中。

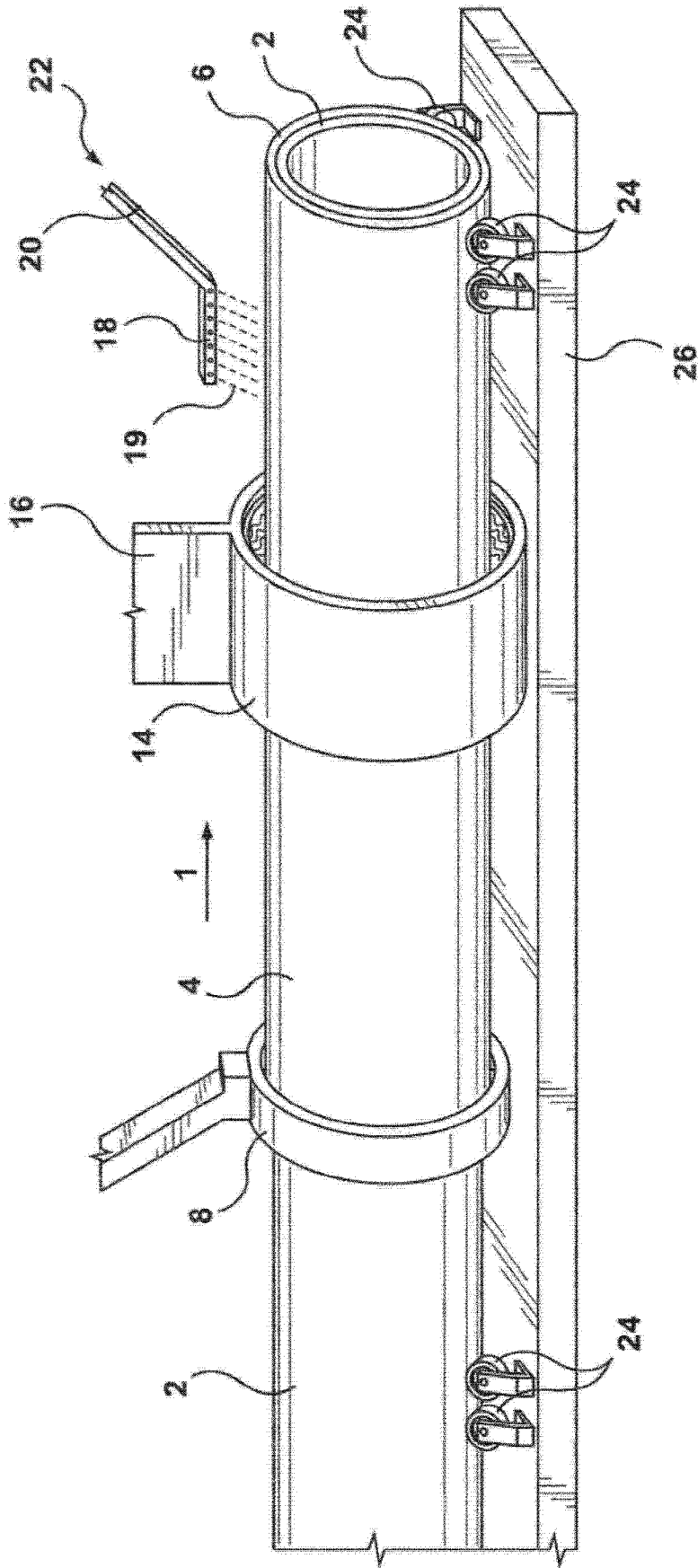


图 1

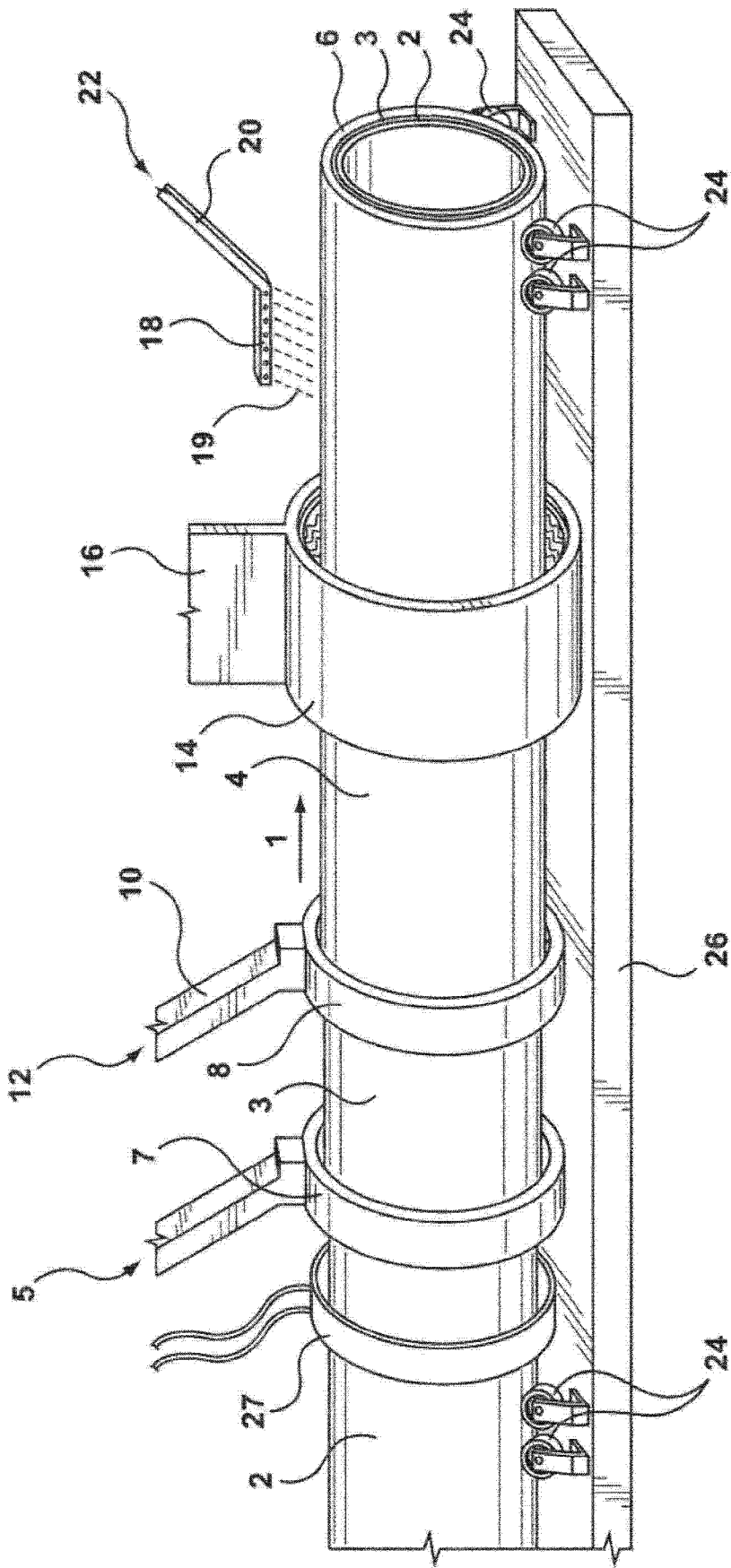


图 2

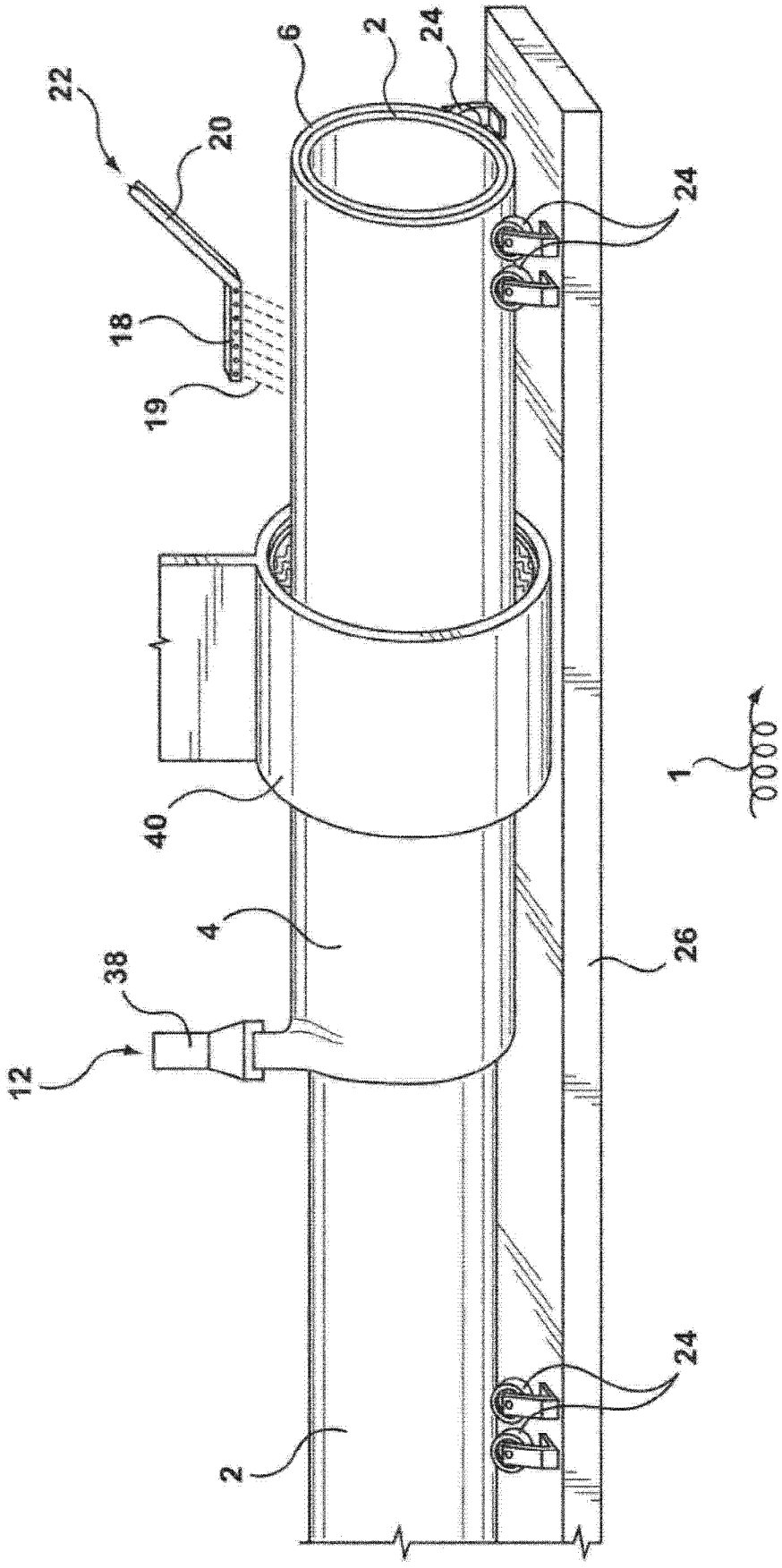


图 3

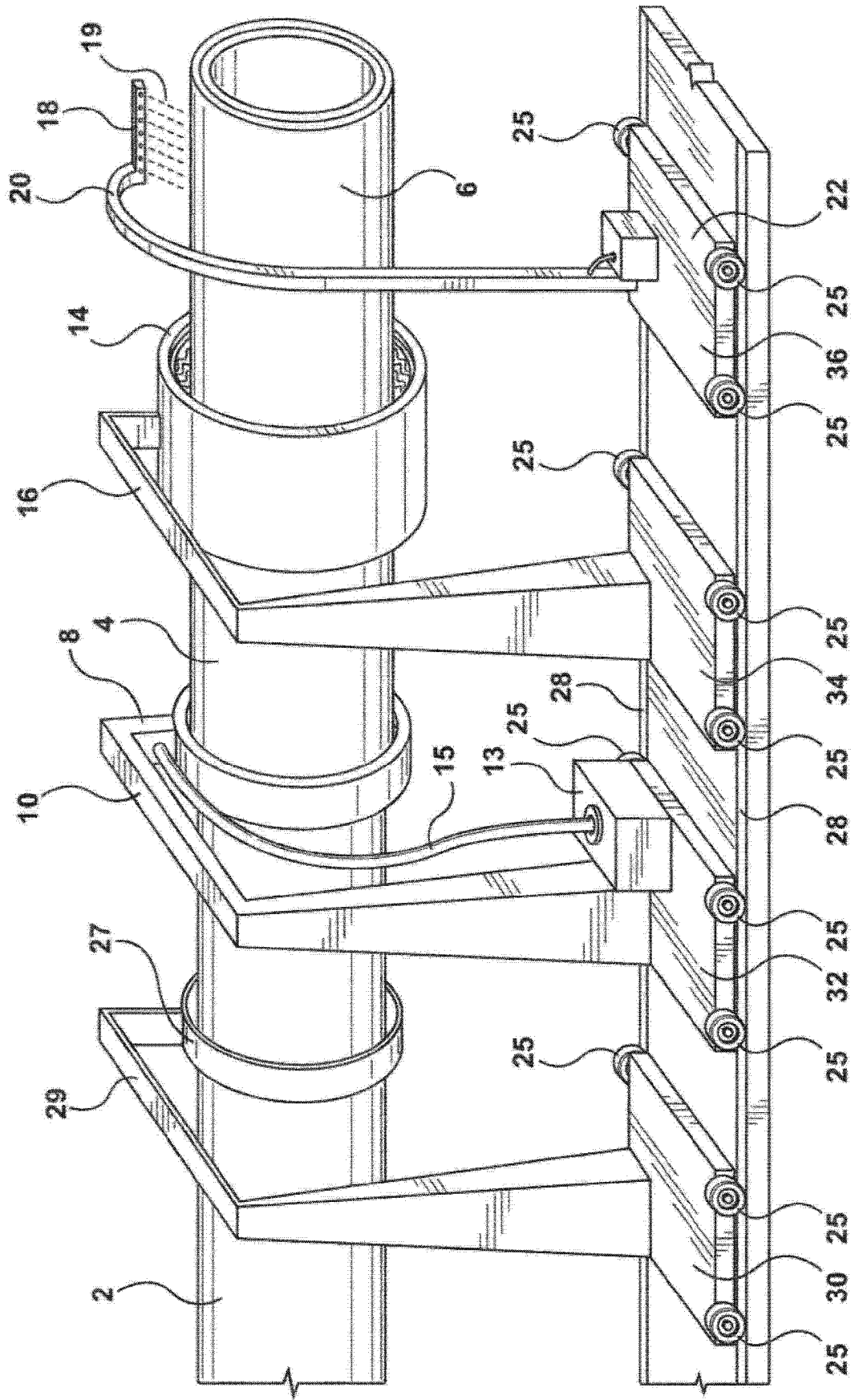


图 4

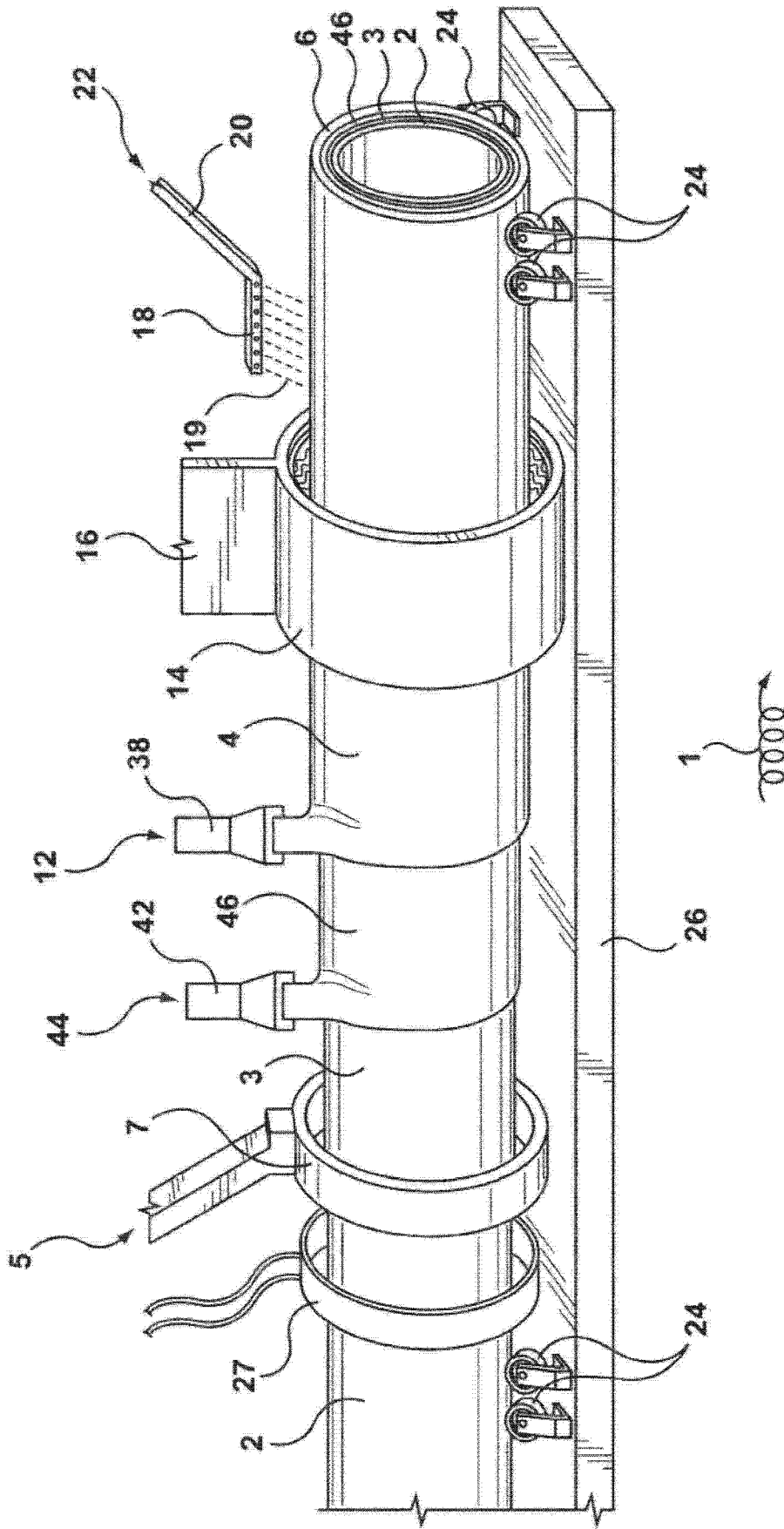


图 5