



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1852940 B

(45) 授权公告日 2010.10.06

(21) 申请号 200480026468.2 *C08K 5/13* (2006.01)
(22) 申请日 2004.07.14 *C08K 5/524* (2006.01)
(30) 优先权数据 *C08K 5/42* (2006.01)
03077214.9 2003.07.14 EP
(85) PCT申请进入国家阶段日 (56) 对比文件
2006.03.14 EP 1086963 A1, 2001.03.28, 说明书 287,
290,572 段.
(86) PCT申请的申请数据 EP 0751198 A1, 说明书全文.
PCT/NL2004/000510 2004.07.14 WO 9948997 A1, 1999.09.30, 说明书全文.
(87) PCT申请的公布数据 审查员 朱颖
W02005/005528 EN 2005.01.20
(73) 专利权人 弗兰斯·努兰密封系统股份有限
公司
地址 荷兰斯塔茨卡纳尔
(72) 发明人 弗兰斯·努兰
(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 于辉
(51) Int. Cl.
C08K 3/26 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

防止成型物品被腐蚀的组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种防止成型物品被腐蚀的组合物,所述组合物包括 (a) 玻璃化转变温度小于 -20°C 并且在大于所述玻璃化转变温度的温度下表面张力小于 40mN/m 的聚异丁烯, (b) 填充材料和 (c) 抗氧化剂组合物。该抗氧化剂组合物包括主要和 / 或次要抗氧化剂,主要抗氧化剂选自位阻酚化合物。本发明还涉及一种用于保护成型物品的包括所述组合物的包装带,所述包装带的制备方法和用所述包装带覆盖成型物品的方法。

1. 一种组合物用于防止成型物品被腐蚀的用途,所述组合物包括:
 - (a) 聚异丁烯,它具有小于 -20°C 的玻璃化转变温度并且在大于所述聚异丁烯的玻璃化转变温度的温度下的表面张力小于 40mN/m ,
 - (b) 填充材料,和
 - (c) 抗氧化剂组合物,其中所述抗氧化剂组合物包括主要和次要抗氧化剂,主要抗氧化剂选自位阻酚化合物,条件是位阻酚化合物不是 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。
2. 如权利要求 1 的用途,其中位阻酚化合物包括至少两个位阻酚基团。
3. 如权利要求 1 或 2 的用途,其中次要抗氧化剂选自亚磷酸酯和硫代酸酯。
4. 如权利要求 1 或 2 的用途,其中抗氧化剂组合物还包括内酯。
5. 如权利要求 1 或 2 的用途,其中成型物品是输送油或气的管线或者管道。
6. 用于防止成型物品被腐蚀的包装带,其中包装带包括:
 - (a) 包括薄膜的第一层,所述薄膜包括一种或多种 α -烯烃和 / 或二烯烃的聚合物,和
 - (b) 第二层,它包括如权利要求 1-5 任一项中所述的组合物。
7. 如权利要求 6 所述的包装带,其中所述聚合物是共聚物。
8. 如权利要求 6 的包装带的制备方法,其中将如权利要求 1-5 任一项中所述的组合物层压在薄膜上,所述薄膜包括一种或多种 α -烯烃和 / 或二烯烃的聚合物。
9. 如权利要求 8 的制备方法,其中所述聚合物是共聚物。
10. 一种成型物品,包括如权利要求 1-5 任一项中所述的组合物或者包括如权利要求 6 或 7 所述的包装带或者包括通过如权利要求 8 或 9 所述的方法获得的包装带。
11. 如权利要求 10 的成型物品,其中成型物品是输送油或气的管线或管道。
12. 用包装带覆盖成型物品的方法,其中包装带包括:
 - (a) 包括薄膜的第一层,所述薄膜包括一种或多种 α -烯烃和 / 或二烯烃的聚合物,和
 - (b) 第二层,它包括如权利要求 1-5 任一项中所述的组合物。
13. 如权利要求 12 的方法,其中所述聚合物是共聚物。
14. 如权利要求 12 或 13 的方法,其中在施加包装带之前根据 NEN-EN-ISO 标准 8501-1 将成型物品的表面清洗至 St-2 水平。
15. 如权利要求 12 或 13 的方法,其中包装带围绕成型物品包装以使包装带的后一层与前一层彼此重叠。
16. 如权利要求 12 或 13 的方法,其中在施加包装带之后,将一外包装薄膜围绕成型物品包装。
17. 如权利要求 16 的方法,其中外包装薄膜选自包含一种或多种聚烯烃的薄膜。
18. 如权利要求 17 的方法,其中聚烯烃选自乙烯均聚物、乙烯共聚物。
19. 如权利要求 18 的方法,其中所述乙烯共聚物选自乙烯氯乙烯共聚物、乙烯乙酸乙酯共聚物。

防止成型物品被腐蚀的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种防止成型物品,具体地说由一种或多种金属、金属组合物或合金制成或者主要由它们组成的成型物品被腐蚀的组合物。本发明尤其涉及一种将可能与腐蚀成型物品的盐、湿气、水和其它物质接触的成型物品绝缘和密封以达到防止所述成型物品被腐蚀的效果的组合物。本发明还涉及一种可用于防止地下成型物品被腐蚀的组合物。在本发明中,成型物品被认为包括输油管线、油管、输气管线、气管、人孔盖、地下储罐、焊接接头、法兰、起重机吊钩、地下可分轴和 T- 接头等中的铝热剂焊接件。

背景技术

[0002] 为了防止成型物品被腐蚀,使用许多材料。成型物品例如人孔盖、地下储罐、管道、管线等经常由金属、金属组合物或合金制成,并且当这些成型物品与盐、湿气、水和其它腐蚀性组分接触时它们易于被腐蚀。由于腐蚀对强度不利,因此显然是不希望的,并因此必需防止或抑制以使成型物品的寿命周期尽可能延长。

[0003] 显然,用于防止腐蚀,特别是长期腐蚀的材料,必需具有长期的化学、物理、机械和热稳定性。而且,本领域众所周知,这些材料的施加经常是一费劳力、费时并且昂贵的过程。这些材料还必需在金属和其它材料如聚乙烯和聚丙烯上具有良好的粘性。另一要求是它们对水、盐、湿气等具有非常低的透过性。

[0004] 本领域已知几种用于抑制或防止腐蚀的材料。这些材料的实例有沥青和合成的热固性树脂,例如环氧树脂和聚氨酯树脂。这些材料具有的缺陷是产生硬的涂层或密封,例如在机械应力的影响下它易于裂开或撕裂。这些材料的另一缺陷是当施加这些材料时需要挥发性溶剂。将这些材料施加之后,溶剂蒸发由此导致形成微孔密封或涂层,对腐蚀性物质例如盐、水和湿气来说至少可以透过。而且这些溶剂对环境也不好。

[0005] 沥青也可以透过水并且通常不满足 KIWA (“Keuringsinstituut voor Waterleiding artikelen”; Dutch Inspection Institute for Water Supply Articles) 制订的要求。而且,沥青通常具有高于约 10°C 的玻璃化转变温度。结果,难以在高温条件下,例如夏季除去沥青,并且在低温条件下,例如冬季,易于形成裂纹。

[0006] 合成的热固性树脂因机械应力也易于裂开或撕裂。而且,它们不容易从成型物品除去,而当需要对成型物品进行修理时或者当需要检测热固性树脂赋予的保护水平时容易除去是重要的。此外,需要施加新的密封或涂层时成型物品的清洗也困难,这样需要使用复杂且费力的清洗技术例如喷砂处理将成型物品清洗至足够程度。对本领域技术人员来说显而易见,如果成型物品是几百英里长的气或油管线或管道的话,替换或修理由合成的热固性树脂制成的密封或涂层是费时且昂贵的操作。最后,施加以合成的热固性树脂为基础的密封或涂层本身就困难而且费力。

[0007] US 5,898,044 公开了一种与上面讨论的材料相比具有提高的性能的组合物。该组合物包括一种非极性、非热固性流体聚合物,例如聚异丁烯,和填充材料,所述流体聚合物具有低于 -20°C 的玻璃化转变温度和在大其玻璃化转变温度的温度下具有小于 40mN/m

的表面张力。该组合物可以含有抗氧化剂例如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT)。该组合物可以与收缩套管、纸带、皮带、垫或具有开室结构的纸带组合使用。然而,根据 US 5.898.044 的该组合物具有一定的缺陷。例如,如果该组合物含有 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚作为抗氧化剂,本发明的发明人已发现该抗氧化剂从组合物中浸出,由此因非热固性流体聚合物的氧化降解而使组合物的保护性能受损。这具有不利的影 响,组合物涂覆到成型物品上经过一段时间之后组合物的粘合强度降低。因此,这种密封系统具有降低的寿命周期并且需要比所需早的维修或替换。由于要求密封系统具有长的寿命周期,即通常大于 50 年,并且其应用昂贵并且费力,因此对本领域技术人员来说显然需要对该密封系统进行改进。因此,本发明者对该技术问题进行研究并发现,粘合强度的降低是因 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚浸出引起的。

[0008] WO 99/56055 公开了一种通过给金属管施加薄膜而防止金属管腐蚀的方法。该薄膜包括外层、中间层和内层。外层优选由聚合物,特别是高密度聚乙烯制成。中间层优选由金属,特别是铝制成。内层优选包括粘合剂或粘胶剂。该薄膜必需用热施加。对本领域技术人员来说显而易见,该方法费力和费时并且没有 US 5.898.044 公开的方法好。

[0009] WO 99/48997 公开了一种组合物,它包括一种经过氧化、热或光诱导的降解的有机材料和两种或多种抗氧化剂,其中有机材料可以选自包括聚异丁烯的广泛材料。根据 WO 99/48997 的第 44 页,该组合物可用于极其广泛的领域,例如用于润滑油、液压流体和金属加工流体中。然而,WO 99/48997 没有公开该组合物可用于防止成型物品被腐蚀。

[0010] EP A 1.086.963 公开了一种乙烯共聚物组合物,它可用作垫圈,例如耐腐蚀的管接头。显而易见,当将两个管连接在一起容易泄漏时,将这种垫圈放置在这两个管端之间。

发明内容

[0011] 本发明涉及一种防止成型物品被腐蚀的组合物,所述组合物包括:(a) 玻璃化转变温度小于 -20°C 和并且在大于该玻璃化转变温度的温度下表面张力小于 40mN/m 的聚异丁烯,(b) 填充材料,和 (c) 抗氧化剂组合物,其中所述抗氧化剂组合物包括主要和 / 或次要抗氧化剂,该主要抗氧化剂选自位阻酚化合物,条件是 该位阻酚化合物不是 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。

具体实施方式

[0012] 本发明的优点在于组合物在待密封或涂布的成型物品上具有提高的固定性,包括提高的变形性和非常好的粘性,即在成型物品的表面上具有非常好的粘合力。本发明的组合物不固化并因此保持柔软而且水、湿气、盐等不能透过并且孔隙密封。本发明的组合物的另一和非常重要的特征是当由本发明的组合物制成的涂层或密封经受较小的机械变形时,由于本发明的组合物的流体状和 / 或粘弹性性质,该破坏可以在相对短的时间内自动修补。即,该组合物具有自恢复性能,并且由于组合物流入因机械变形或污物应力引起的孔或空穴中而将任何变形或破坏修补。因此,包括本发明组合物的密封或涂层在施加之后不仅光滑,而且即使因机械力产生压痕、印痕、花边、空穴等,它们将及时消失并且再现密封或涂层的光滑表面。显而易见,由于这种流体状性质,因此包括本发明的组合物的任何密封或涂层不会撕裂或破裂并且不聚集内应力。同样,本发明的组合物完美地填充或包封成型物品

表面上的不规则性,其中根据现有技术材料在这些情况下经常产生问题。本发明的组合物的该流体状和 / 或粘弹性性质还暗示它没有适用期,该适用期是指而保护涂层需要在一定时间之内被施加。

[0013] 本发明的组合物的其它优点是高的化学稳定性和在大的 pH 范围内的耐性、优异的抗冲击性、非常好的电化学阻抗、高的阴极保护性能、基本上没有阴极脱层或下爬腐蚀 (undercreep)。另外,该组合物可以在 -50 至 85°C 的操作温度范围内使用。

[0014] 本发明的组合物具有更重要的优点。大多数保护系统在将这些系统施加到成型物品上提供足够的粘性之前需要使用底漆。而底漆的使用对本发明的组合物不是必需的,这暗示该组合物可以在较短的时间内施加由此使操作成本降低。

[0015] 涂层系统具有这样的缺陷,特别是在高温条件下,材料损失,这样不仅增加成本,而且对环境和使用者的健康有害。当使用本发明的组合物时不会发生这些问题。涂覆涂层系统真正产生的其它问题是在涂层中会形成气泡,它们易于突然打开由此在涂层中形成针孔并且保护性差。本发明者已发现当使用本发明的组合物时,存在于成型物品的表面和本发明的组合物的保护层的表面之间的任何气泡移动到组合物的保护层的外表面并扩散掉。在成型物品与盐,例如海水接触的位置,在成型物品的表面上形成盐结晶,并且在向所述表面施加涂层系统之前,需要充分清洗,即通过喷砂处理,而本发明的组合物包封盐结晶并且不需要将这些结晶除去。对现有保护系统而言必需将这些盐结晶除去的必要性是这些结晶吸湿并且吸收渗透保护层的水。结果,盐结晶膨胀由此在保护层中产生裂纹,甚至导致腐蚀使保护性降低。实际上这些盐结晶在操作成型物品时产生严重的问题,它要求必需定期替换现有保护涂层的状态。然而,本发明的组合物没有这些问题并因此对最终用户而言更经济。

[0016] 在沙漠状环境中定期发生沙尘暴。在这些环境中不能使用必需通过喷雾技术涂覆的任何保护系统。然而,本发明者发现本发明的组合物可以涂覆,不会获得劣质保护层。

[0017] 成型物品在潮湿条件下也可以直接施加本发明的组合物,条件是不发生冷凝,而现有技术中的大多数系统通常不能在这些条件下使用。

[0018] 由于可以容易地将本发明的组合物的保护层除去,因此可以容易地检查本发明组合物保护的成型物品,并且在检查之后,容易再施加。现有技术的大多数材料非常难以除去。而且,当除去之后,在再涂覆这些材料之前需要充分清洗成型物品的表面。显而易见,本发明的组合物的保护层也更容易测定。

[0019] 聚异丁烯

[0020] 根据本发明,用于本发明的组合物中的聚异丁烯具有小于 -20°C,优选小于 -40°C 和更优选小于 -60°C 的玻璃化转变温度。在大于所述聚异丁烯的玻璃化转变温度的温度下,本发明的聚异丁烯的表面张力小于 40mN/m。根据本发明,可以使用不同聚异丁烯的混合物。

[0021] 本领域公知,玻璃化转变温度 (T_g) 取决于聚合物的分子量,即分子量越高, T_g 越高。因此, T_g 的上限实际上定义了聚异丁烯的最大分子量并且排除超高分子量聚异丁烯。例如参见 **Römpf** ChemieLexicon, 9th. edition、page 1587。根据 **Römpf** Chemie Lexicon, 9th. edition、page 3539,工业上生产在约 300-约 2,500,000 的分子量范围内的聚异丁烯。例如,BP 生产 Mn 范围在约 180-约 6000 的 Napvis 和 Hyvis (现在以商品名 Indopol 销售), BASF 生产商品名为 Oppanol 的聚合物;级别 Oppanol B 200G 具有约 600.000 的 Mn。尽管

知道没有许多关于玻璃化转变温度相对可商购获得的聚异丁烯的分子量的数据,但是可以估计在约 5000 或更高的 M_n 下玻璃化转变温度低于 -60°C 。

[0022] 还使用表面张力参数定义一定类型的聚异丁烯。一般说来,具有相对低表面张力的聚合物比具有相对高表面张力的聚合物具有好的流动、湿润和粘合性能。本领域还可知,表面张力随分子量增加而增加(并且显而易见也随粘度增加而增加),尽管在超过约 2000-3000 的分子量时表面张力的增加一般说来可以忽略,并且在无穷大分子量下达到约 1mN/m 的值。例如参见 J. Bandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, third edition (1989), page VI/412。因此,在本发明中使用表面张力将非常低分子量的聚异丁烯与本发明的聚异丁烯区分开,并因此定义分子量的最小值。在 20°C 下聚异丁烯 (M_n 2700) 的表面张力是约 33.6mN/m (参见 J. Bandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, third edition (1989), page VI/414), 而低分子量聚异丁烯 (M_n 不大于 430) 的表面张力是约 $22\text{--}27\text{mN/m}$ 。因此,本发明的聚异丁烯在高于玻璃化转变温度的温度下具有小于 40mN/m 的表面张力。

[0023] 根据本发明,最优选的聚异丁烯优选具有在 10000-100000 的范围内,更优选在 15000-80000 的范围内的 M_n (根据 $J_0 = 3.06 \times 10^{-2} x M_v^{0.65}$ 计算的平均分子量、粘度平均值)。优选的分子量分布 M_w/M_n 优选不大于 4, 更优选不大于 3.5。

[0024] 填充材料

[0025] 本发明的填充材料优选包括无机材料例如无机矿物、盐和氧化物,例如白垩、硫酸硼、氧化铝、二氧化硅、石灰石、石英粉、玻璃、滑石、板岩、膨润土等。然而,优选填充材料在 20°C 下根据 DIN ISO 787/10 法测定具有约 $2.0\text{--}4.0\text{kg/dm}^3$, 优选约 $1.5\text{--}3.5\text{kg/dm}^3$ 的密度。而且优选填充材料基本上由无机材料组成,以填充材料的总重量为基础优选至少 75 重量%、更优选至少 90 重量%和最优选至少 95 重量%。而且优选填充材料具有非常低的水溶性,优选小于 0.1g/l (20°C ; 根据 DIN ISO 787/8), 更优选小于 0.05g/l 。根据本发明的一个具体实施方式,填充材料基本上由碳酸钙组成,并且一种非常适宜的可商购获得的材料是 Omyalite 95T (可从 Omya GmbH, Köln, Germany 获得)。

[0026] 根据本发明,以组合物的总重量计算,组合物包括约 40 重量% - 约 80 重量% 的填充材料,优选约 50 重量% - 约 70 重量%。

[0027] 抗氧化剂

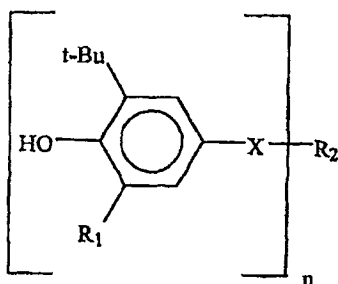
[0028] 聚合物,例如聚异丁烯的性能,强烈地受到制备和使用期间可能发生的降解反应的影响。在许多情况下这些降解反应由于氧的存在被引发,它可能经光、热、水和金属离子催化。在引发反应中形成自由基,它在传播反应(propagation reactions)中形成不稳定的氢过氧化物。这些氢过氧化物是热降解和光降解过程的主要引发剂。

[0029] 抗氧化剂常用于防止这些降解反应,其中主要抗氧化剂直接干扰导致降解的传播反应,即它们使这些传播反应终止,而次要抗氧化剂诱导氢过氧化物分解。

[0030] 根据本发明,抗氧化剂组合物包括主要和 / 或次要抗氧化剂,其中主要抗氧化剂选自位阻酚化合物,条件是位阻酚化合物不是 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。而且,主要抗氧化剂可以包括位阻酚化合物的混合物。同样,次要抗氧化剂可以包括多种次要抗氧化剂。

[0031] 位阻酚化合物优选选自式 (I) 的化合物:

[0032]



(I)

[0033] 其中 R_1 是 C_1 - C_4 -烷基；

[0034] n 是 1、2、3 或 4；

[0035] X 是 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{Y}-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ；

[0036] Y 是 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ ；和

[0037] 如果 $n = 2$ ，那么 X 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{Y}-$ ，其中 Y 与 R_2 相连，并且 R_2 是 C_2 - C_{12} -亚烷基、被一个或多个氧原子或硫原子中断的 C_4 - C_{12} -亚烷基，或者是直接键；和

[0038] 如果 $n = 4$ ，那么 X 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{Y}-$ ，其中 Y 与 R_2 相连，并且 R_2 是 C_4 - C_{10} 链烷四基。

[0039] 所述 C_1 - C_4 烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基。根据本发明， R_1 的优选含义是叔丁基。

[0040] 所述 C_2 - C_{12} -亚烷基优选是支链或直链的。这些基团的实例是亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚癸基和亚十二碳基。 R_2 优选是 C_2 - C_{10} -亚烷基，更优选 C_2 - C_8 -亚烷基，特别是 C_4 - C_8 -亚烷基，典型地是亚己基。

[0041] 被多个氧原子或硫原子中断的 C_4 - C_{12} -亚烷基优选是 C_4 - C_{10} -亚烷基，更优选 C_4 - C_8 -亚烷基，特别是 C_4 - C_6 -亚烷基。合适基团的实例是：

[0042] $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、

[0043] $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、

[0044] $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、

[0045] $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、

[0046] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和

[0047] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0048] 特别优选的被一个或多个氧原子或硫原子中断的 C_4 - C_{12} -亚烷基是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0049] 根据本发明，所述 C_4 - C_{10} 链烷四基优选是 $(-\text{CH}_2)_4\text{C}$ 。

[0050] 本发明优选的位阻酚化合物是式 (I) 中 $n = 1$ 并且 R_2 是 C_2 - C_{20} 烷基的化合物。然而，更优选是如下的化合物，其中在式 (I) 中 $n = 2$ 、 R_2 是 C_2 - C_8 亚烷基、被硫原子或氧原子中断的 C_4 - C_8 亚烷基，或者如果 Y 是 $-\text{NH}-$ ，那么 R_2 还优选是直接键；以及在式 (I) 中 $n = 4$ 和 R_2 是 C_4 - C_8 链烷四基。本发明的其它优选的位阻酚化合物是如下的化合物，其中在式 (I) 中 R_1 是叔丁基， $n = 1, 2$ 或 4 ， X 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{Y}-$ ， Y 是氧原子或 $-\text{NH}-$ ，并且如果 $n = 1$ 的话， R_2 是 C_{14} - C_{18} 烷基；并且如果 $n = 2$ 的话， R_2 是 C_4 - C_6 亚烷基或者被氧原子中断的 C_4 - C_6

亚烷基；和如果 $n = 4$ 的话， R_2 是 C_4-C_8 链烷四基。

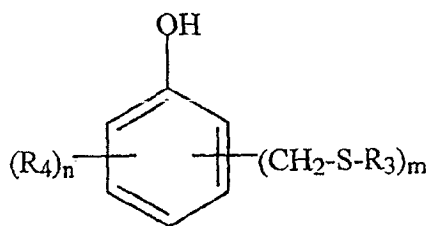
[0051] 合适的位阻酚化合物例如公开在 US 5.763.512, 将其引入本文作为参考。

[0052] 位阻酚化合物最优选选自 Irganox™ 1330、Irganox™ 1010、Irganox™ 1098、Irganox™ 1076、Irganox™ 245、Irganox™ 259、Irganox™ 1035、Irganox™ 3114 和 Irganox™ 3125。甚至更优选，位阻酚化合物选自 Irganox™ 1330 和 Irganox™ 1010。

[0053] 代替位阻酚化合物或者除了位阻酚化合物之外，可以使用位阻的烷硫基甲基苯酚或芳硫基甲基苯酚化合物或者这些化合物的混合物。这些化合物例如公开在 US 4.358.616。

[0054] 这些位阻的硫代甲基苯酚化合物由式 (II) 表示：

[0055]



(II)

[0056] 其中 R_3 是 C_1-C_{12} 烷基，

[0057] m 是 1、2 或 3，

[0058] R_4 是 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_2 环烷基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_7-C_{12} 芳烷基或 C_7-C_{12} 烷芳基，和

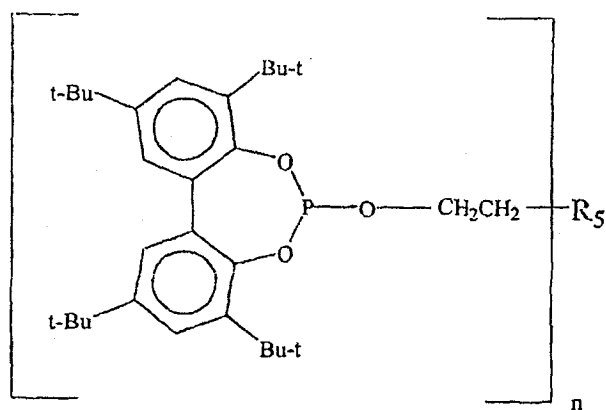
[0059] n 是整数 ($5-m$)。

[0060] 式 (II) 的化合物的一个合适且优选的实例是 Irganox 1520, 即 2,4-二辛硫基甲基-6-甲基苯酚。

[0061] 根据本发明，次要抗氧化剂优选选自亚磷酸酯和硫代酸酯类。合适的亚磷酸酯例如公开在 US 5.763.512 中。

[0062] 根据本发明，亚磷酸酯优选选自式 (III-V) 的化合物：

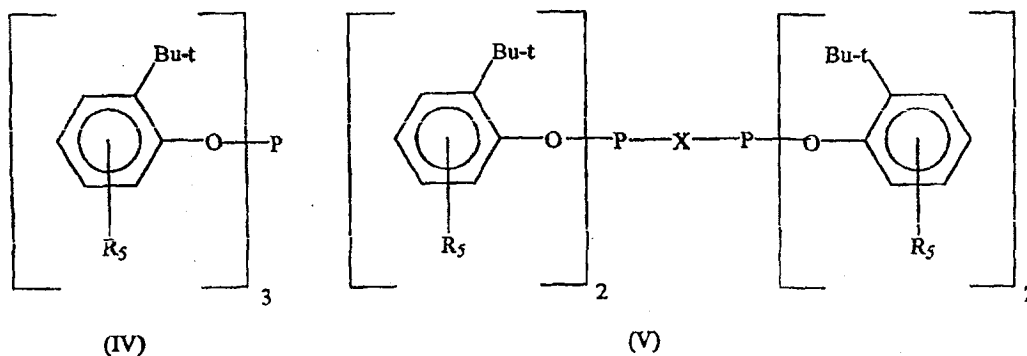
[0063]



(III)

[0064] 其中 R 是碳原子、氮原子或氧原子，并且其中 n 是 2、3 或 4；

[0065]

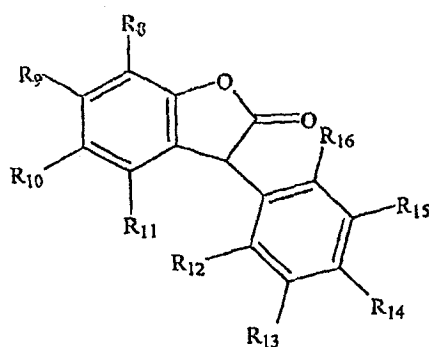


[0066] 其中 R_5 是 C_1-C_4 -烷基, X 是如上面对式 (I) 中的 R_2 定义的基团或 C_6-C_{18} -烃基, 其中该烃基包括一个或多个亚芳基。根据本发明, 合适的亚磷酸酯是 IrgafosTM 168、IrgafosTM 12 和 IrgafosTM P-EPQ。

[0067] 所述硫代酸酯优选选自式 (VI) : $S-(R_6-COOR_7)_2$ 代表的化合物, 其中 R_6 是 C_1-C_{12} 亚烷基, 优选 C_1-C_6 亚烷基, 并且其中 R_7 是 C_1-C_{12} 烷基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_7-C_{12} 烷芳基或 C_7-C_{12} 芳烷基。

[0068] 除了主要和次要抗氧化剂之外, 所述抗氧化剂组合物优选还包括选自式 (VII) 代表的内酯的抗氧化剂:

[0069]



(VII)

[0070] 其中 R_8-R_{11} 独立地是氢、卤素或 C_1-C_{12} 烷基, 并且其中 $R_{12}-R_{16}$ 独立地是氢、卤素或 C_1-C_{12} 烷基。优选, R_8-R_{11} 和 $R_{12}-R_{16}$ 独立地是氢或 C_1-C_{12} 烷基。更优选, R_8 和 R_{10} 是 C_1-C_6 烷基, R_9 和 R_{11} 是氢, 并且 $R_{12}-R_{16}$ 独立地是氢或 C_1-C_{12} 烷基。甚至更优选, R_8 和 R_{10} 是 C_1-C_6 烷基, R_9 和 R_{11} 是氢, R_{14} 和 R_{15} 是 C_1-C_6 烷基, 并且 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{16} 是氢。这些内酯例如公开在 US 6, 310, 220。

[0071] 包装带

[0072] 本发明还涉及一种防止成型物品被腐蚀的包装带, 其中包装带包括:

[0073] (a) 包括薄膜的第一层, 所述薄膜包括一种或多种 α -烯烃和/或二烯烃的聚合物或共聚物, 和

[0074] (b) 包括组合物的第二层, 所述组合物包括:

[0075] (i) 聚异丁烯, 它具有小于 -20°C 的玻璃化转变温度并且在大于所述聚异丁烯的玻璃化转变温度的温度下的表面张力小于 40mN/m ,

[0076] (ii) 填充材料, 和

[0077] (iii) 抗氧化剂组合物,其中所述抗氧化剂组合物包括主要和 / 或次要抗氧化剂,主要抗氧化剂选自位阻酚化合物,条件是位阻酚化合物不是 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。

[0078] 由于第二层 (b) 可以容易地变形,因此本发明的包装带可以容易地施加到待保护的成型物品上。而且在施加之后,包装带也可以容易地除去。尽管由于内聚破裂它的确在成型物品的表面上留下一些残余物,但是这些残余物可以通过刮擦容易地除去。另外,该包装带特别适合 T-接头等。而且,本发明的包装带可以合适地用于修补已经提供有现有技术的一些保护材料的破损或侵蚀的成型物品,条件是将成型物品的表面清洗至 St-2 水平(根据 NEN-EN-ISO 标准 8501-1)。最后,如上所述,由于层 (b) 的流体和 / 或粘弹性性质,因此包装带具有自修补性能。

[0079] 如果需要的话,包装带还可以包括用于保护层 (b) 的层 (c)。而且,包装带优选在层 (a) 和 (b) 之间还有层 (d),该层是包括具有机织、编织或线轴编织结构并且可以在两个正交方向变形的加强网状层。该加强网状层可以由聚烯烃纤维,例如由乙烯均聚物或共聚物或者丙烯均聚物或共聚物制得的纤维生产,这些在本领域为公知。

[0080] 包装带的层 (a) 优选包括一种或多种 α -烯烃和 / 或二烯烃的聚合物或共聚物。这些聚合物和共聚物的实例有 EP(D)M 弹性体、乙烯均聚物、乙烯- α -烯烃共聚物、丙烯均聚物和丙烯- α -烯烃共聚物。如果该共聚物是为本发明的优选实施方式的乙烯共聚物,那么 α -烯烃优选是 C_3 - C_{12} α -烯烃,特别是 C_3 - C_8 α -烯烃。合适的 α -烯烃的实例是丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。乙烯共聚物优选包括 0.1-30 重量%,特别是 0.1-20 重量%的 α -烯烃。乙烯均聚物或共聚物的密度(按照 ASTM D 1248 测定)优选是 0.800-0.975g/cm³,特别是 0.850-0.950g/cm³。乙烯均聚物或共聚物的熔融指数(根据 ASTM D 1238 测定)优选是 0.1-50g/min,特别是 0.2-20g/min。包装带的层 (a) 优选包括一种或多种以下聚合物;低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、乙烯丙烯共聚物、乙烯丙烯二烯共聚物。根据本发明的一个优选实施方式,包装带的层 (a) 包括 LDPE、HDPE 或 LLDPE 或其组合。

[0081] 显而易见,层 (a) 可以包括多层并且例如可以是包括 LLDPE 外层和 HDPE 内层的多层薄膜。这种多层薄膜在本领域为公知。

[0082] 层 (a) 还可以包括不同添加剂例如颜料和填料。

[0083] 本发明的包装带优选具有约 1.0-约 3.0cm,更优选约 1.2-约 2.8cm 的厚度。包装带的宽度显然可以根据需要或者适当地调整,但是优选是约 3.0-约 50.0cm,更优选约 4.0-约 40.0cm。层 (a) 的厚度优选是约 10 μ m-约 500 μ m,更优选约 20 μ m-约 300 μ m。

[0084] 本发明还涉及一种用于防止成型物品被腐蚀的包装带的制备方法,其中将一组合物层压在一薄膜上,所述薄膜包括一种或多种 α -烯烃和 / 或二烯烃的聚合物或共聚物,所述组合物包括:

[0085] (iv) 聚异丁烯,它具有小于 -20°C 的玻璃化转变温度并且在大于所述聚异丁烯的玻璃化转变温度的温度下的表面张力小于 40mN/m,

[0086] (v) 填充材料,和

[0087] (vi) 抗氧化剂组合物,其中所述抗氧化剂组合物包括主要和 / 或次要抗氧化剂,主要抗氧化剂选自位阻酚化合物,条件是位阻酚化合物不是 2,6-二叔丁基-4-甲基苯

酚。

[0088] 在所述层压步骤之后,层 (b) 的不与层 (a) 接触的表面优选由层 (c) 保护,其中层 (c) 可以是包括烯烃聚合物或共聚物、纸等的任意合适的材料。

[0089] 如上所述,如果在层 (a) 和 (b) 之间有层 (d),那么首先层压层 (a) 和 (d),然后将层 (b) 施加到层 (d) 的与接触层 (a) 的表面相对表面上。通过例如刀片控制层 (b) 的厚度。

[0090] 在制得包装带之后,优选将它缠绕在套管或卷筒上。

[0091] 本发明的包装带的另一重要优点如下。本领域已知在地下成型物品的保护层中在缺陷处经常出现硫酸盐还原细菌。这些细菌能够产生硫化氢,已知硫化氢促进金属腐蚀(例如参见 S.Grobe 等, *Materials and Corrosion*, Vol. 47, pages 413-424, 1996; M. J. Feijo et al., *Materials and Corrosion*, Vol. 651, pages 691-697, 2000)。由于在施加保护层期间可能发生感染和包埋,因此必需使促进细菌生长的成分不透过该保护层。而且,据信为了防止这些细菌生长必需缺少至少一种必要元素(具体是碳、氢、氧和氮)。由于本发明的包装带具有低的气体(空气,即氮、氧和水蒸汽)透过性并且防水和没有含氮化合物(除非使用含氮的特定抗氧化剂;然而,考虑到只加入少量的抗氧化剂,因此据信这不是有害的),本发明者相信用本发明的包装带不会产生因这些微生物引起的腐蚀问题。

[0092] 最后,本发明的发明人注意到,用例如丁基橡胶的保护性系统(螺旋施加到成型物品例如管线上),由于在重叠区域相当刚性的橡胶环绕不是紧密接触而含有空气、水蒸汽等,因此在不同环绕之间的重叠区域发生(“螺旋腐蚀”)。然而,用本发明的包装带,由于层 (b) 的流体和/或粘弹性性质而确实没有发生这些问题。

[0093] 本发明还涉及一种用包装带覆盖成型物品的方法,其中该包装带包括:

[0094] (a) 包括薄膜的第一层,所述薄膜包括一种或多种 α -烯烃和/或二烯烃的聚合物或共聚物,和

[0095] (b) 包括组合物的第二层,所述组合物包括:

[0096] (i) 聚异丁烯,它具有小于 -20°C 的玻璃化转变温度并且在大于所述聚异丁烯的玻璃化转变温度的温度下的表面张力小于 40mN/m ,

[0097] (ii) 填充材料,和

[0098] (iii) 抗氧化剂组合物,其中所述抗氧化剂组合物包括主要和/或次要抗氧化剂,主要抗氧化剂选自位阻酚化合物,条件是该位阻酚化合物不是 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。

[0099] 根据本发明,其中在使用包装带之前优选将成型物品的表面清洗至 St-2 水平(根据 NEN-EN-ISO 标准 8501-1)。St-2 水平定义为:“充分刮擦和金属丝刷;手用工具和/或机械刷/研磨可以接受。松散轧屑、锈和外来物质必需完全除去。最后,表面应用真空吸尘器、清洁干燥压缩空气或清洁刷清洗。表面应具有暗的金属光泽(不需要固定图案(anchor pattern))”。

[0100] 包装带优选围绕成型物品包装,这样包装带的后一层与前一层彼此重叠,其中重叠优选具有至少 1.0mm 的宽度,更优选至少 5.0mm 的宽度和特别是至少 10.0mm 的宽度。显而易见,较大的宽度,例如约 50.0mm 也可以,但是这也取决于所用的包装带的宽度,正如对本领域技术人员而言显而易见的。然而,重叠的宽度是至少 1.0mm 以获得适当密封是必需

的。而且,第一和最后环绕优选与缠绕方向基本上垂直地施加,即如果成型物品例如是管线,那么第一和最后环绕基本上沿圆周方向并且基本上与管线的长度垂直地施加。如果到达第一包装带的末端,那么可以施加第二包装带,其中第一包装带终止,条件是纵向重叠至少 1.0mm,优选至少 5.0mm,最优选至少 10.0mm。包装带优选在没有张力的情况下施加。

[0101] 根据本发明,优选在施加包装带之后,将一外包装薄膜围绕成型物品包装。优选该外包装薄膜选自包括一种或多种聚烯烃的薄膜,该聚烯烃优选选自乙烯均聚物、乙烯共聚物、乙烯氯乙烯共聚物、氯乙烯聚合物和乙烯乙酸乙烯酯共聚物。根据本发明的一个优选实施方式,外包装薄膜是 PVC 薄膜。外包装薄膜优选在有张力下施加。

[0102] 优选,将外包装薄膜这样包装,重叠的宽度是外包装薄膜的宽度的至少 20%,优选是外包装薄膜的宽度的至少 40%。

[0103] 下面通过以下实施例进一步描述本发明,然而,无论如何不打算限制本发明的范围。

[0104] 实施例

[0105] 实施例 1

[0106] 在本实施例中,将本发明的包装带与厚度相似的几个可商购获得的材料的水透过性进行比较。数据显示本发明的组合物的优异性能,即它具有最低的水透过性。

[0107]

材料	$P(H_2O) * 10^{-13} Pa. cm^2/s$
沥青	840
EPDM	157
丁基橡胶	82.5
LDPE	68
聚丙烯 (95%全同立构)	51
本发明的包装带	35.5

[0108] 实施例 2

[0109] 在本实施例中,相对纯聚异丁烯,对包含聚异丁烯和 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT;由 Bax Chemicals B.V., The Netherlands 供应)作为抗氧化剂的组合物进行测定。该聚异丁烯是 Oppanol B10N(含有约 0.04 重量% BHT,由 BASF, The Netherlands 供应),具有 24000 的 Mn 和 40000 的 Mv。填充材料是 Omyalite 95T,由 Omya GmbH, Germany 供应。

[0110] 进行如下测定:

[0111] 1. 热解重量分析。该测定提供作为温度的函数的聚异丁烯的失重的数据。该分析是在有空气的情况下在 60°C 和 85°C 的温度下进行的。数据示于表 1。

[0112] 2. 粘合强度的测定。将该实施例的组合物与塑料带组合使用。该组合物含有 38.6 重量% Oppanol B 10N、60.3 重量% Omyalite95T、0.06 重量% 颜料（绿色）和 1.0 重量% BHT。样品的尺寸是 4.9x13cm，将其 3.5cm 施加到尺寸为 4.8x7.1cm 的钢板上。使用张力试验机（Zwick, 5KN）测定粘合强度。拉伸速度是 300mN/min。数据示于表 2；载荷数据的标准偏差为约 0.003，这样 0.0562 ± 0.003 的载荷暗示粘合强度没有变化。

[0113] 表 1

[0114]

配方(重量%，以总组合物的重量计算)		
	A	B
Oppanol B10 N	100.00	99.00
BHT	0.00	1.00
60°C 下的失重(%)		
1 天	0.02	0.07
3 天	0.06	0.09
5 天	0.04	0.09
10 天	0.06	0.15
85°C 下的失重(%)		
1 天	0.00	0.08
3 天	0.09	0.12
5 天	0.08	0.12
10 天	0.13	0.23

[0115] 表 1 的数据显示 BHT 浸出。

[0116] 表 2

[0117]

试验	经过	最大载荷 (kN)	粘合强度的损失
1	RT(参照)	0.0562	未测
2	1 周, 60°C	0.0558	无
3	1 周, -20°C	0.0551	无
4	5 天, 150°C	碎, 密封破裂	有
5	1 周, 85°C	0.0491	有

试验	经过	最大载荷 (kN)	粘合强度的损失
6	2 周, 85°C	无粘性	有
7	1 周, -20°C	0.0552	无

[0118] 表 2 的数据显示在不同条件下粘合强度随时间而降低。这是因 BHT 从组合物中浸出的事实引起的, 使得对聚异丁烯的保护不足。

[0119] 实施例 3

[0120] 使本发明的组合物经过老化试验和加速老化试验。在这些试验中, 将本发明的组合物与含有 BHT 作为抗氧化剂的类似组合物进行比较。以总组合物为基础, 所有测定组合物含有 1.0 重量%的抗氧化剂或抗氧化剂组合物。(参见表 3)。

[0121] 表 3

[0122]

配方	抗氧化剂 (1.0 重量%)
E	BHT
F	Irganox 1010/Irgaphos 168 (50 : 50w/w)
G	Irganox 1010
H	Irganox 1330

[0123] 老化试验

[0124] 使用金属丝刷将腐蚀的钢管刷干净。接着将包括这些组合物的包装带和聚乙烯薄膜层压至该钢管上。在气候室中将钢管浸泡在盐水溶液中并经过以下循环: 85°C 下 4 小时、从 -20°C 到 85°C 6 小时、在 -20°C 下 4 小时和从 85°C 到 -20°C 6 小时。将该循环重复 135 次, 按照 Deutsche Telekom AG 的电缆套管的标准, 相应地寿命周期为 107.5 年。该试验之后, 通过 GPC (使用己烷作为溶剂通过索氏萃取分离聚异丁烯, 将溶剂蒸发并将剩余物溶解在 THF (2mg/ml) 中) 测定聚异丁烯的 Mn (聚异丁烯最初具有 24000 的 Mn)。所用 GPC 设备是 Spectra Physics P1000 (光衍射测定)。流速是 1ml/min。所用柱是 Waters F6。Mn 增加暗示粘合强度降低。数据示于表 4。

[0125] 表 4

[0126]

配方	Mn 的相对变化 (%)
E	147
F	107

配方	Mn 的相对变化 (%)
G	108
H	108

[0127] 表 4 的配方显示配方 E (含有 BHT) 显示 Mn 增加最大。

[0128] 加速老化试验

[0129] 将配方 E-H 与锈混合。将这些样品在炉中于 85°C 下贮藏 6 个月。之后,如上所述分离聚异丁烯并通过 FT-IR 分析。这些配方的光谱彼此重叠并测定在 1730cm^{-1} 的波长区域下的相对吸收。表 5 中显示了吸收数据。

[0130] 表 5

[0131]

配方	吸收单位 (1729cm^{-1})
E	0.011
F	0.004
G	0.004
H	0.000

[0132] 该表中的数据证实聚异丁烯在含有 BHT 的配方中比在其它样品中氧化的程度高。

[0133] 实施例 4

[0134] 接着用包括这些组合物的包装带 (总厚度约 3mm) 和 PVC 薄膜涂布管卷筒 (直径约 10cm; 长度约 10cm)。也将涂布试验板用于该现场试验。将该试验与下面的试验进行比较:

- [0135] • 漏涂点检测
- [0136] • 耐化学性试验
- [0137] • 抗冲击性试验
- [0138] • 电化学阻抗试验

[0139] 漏涂点检测

[0140] 该试验是按照 ASTM G 62 (方法 B) 使用 Elcometer 236 Holiday Detector 进行的。在 3000V 下在涂布卷筒和试验板中没能检测到漏涂点。

[0141] 耐化学性

[0142] 将本发明的组合物的样品浸泡在 pH 4、7 和 10 的水溶液中 (通过 HCl 或 NaOH 调整 pH) 并在约 23°C 下保持 1 周。之后,将 pH 4 降低至 3, 而将 pH 10 升高至 11, 并且再次将这些样品在这些条件下保持 1 周。之后,将 pH 3 降低至 2 并将 pH 11 升高至 12, 并且将这些样品在这些条件下保持 3 周。该试验结束时 (即 5 周), 可以确定颜色和重量没有变化, 这证实这些组合物在这些条件下是稳定的, 基本上长期防止腐蚀。

[0143] 抗冲击性

[0144] 该试验是按照 ASTM G14 进行的。使用 41b 砧码在 6、10 和 15 焦耳的两个不同力水平下于室温下进行该试验。测定之后，肉眼测定这些区域的破坏（凹痕）并用 Elcometer 269 针孔检测器测定。在 6 焦耳下试验之后获得的凹痕很快消失，而在 10 和 15 焦耳下试验之后获得的凹痕部分恢复。没有检测到漏涂点。这些结果证实本发明的组合物的高抗冲击性和自恢复特性。

[0145] 电化学阻抗

[0146] 在涂布的卷筒和涂布的试验板上进行电化学阻抗光谱测定。还对两个可商购获得的腐蚀保护性材料进行测定用作对比。使用计算机控制的 EG & G Frequency Response Analyser (Model 1025) 结合 EG & G 稳压器 / 稳流器 (Model 283) 进行测定。阻抗结果示于表 6。

[0147] 表 6**[0148]**

涂层	阻抗 (ohm. cm ²)
本发明的组合物	2.1x10 ¹⁰
工业材料 1 (“纸带”型)	1.3x10 ⁹
工业材料 2 (液体)	3.1x10 ⁹

[0149] 该试验证实本发明的组合物比可商购获得的材料具有更好的腐蚀保护特性。

[0150] 实施例 5

[0151] 在没有张力下通过螺旋包装将包括本发明的组合物的包装带（总厚度 1.8mm；聚乙烯薄膜用作垫片）施加到一干净的（St-2 水平，按照 NEN-EN-ISO 标准 8501-1）钢管表面。在后环绕具有约 10mm 的重叠。接下来使用张力施加 PVC 薄膜（厚度 0.5mm；50% 的环绕重叠）保证本发明的组合物与钢管的表面良好接触的。在 20kV 下的漏涂点试验证实没有漏涂点。

[0152] 另外根据欧洲标准 EN 12068, "External organic coatings for the corrosion protection of buried and immersed steel pipelines used in conjunction with cathodic protection-Tapes and Shrinkable Materials", 1998 进行评价。将本发明的组合物与 C-类产品（最高级）进行比较。抗冲击性试验 (ASTM G14) 显示 16.8 焦耳的抗冲击性（要求至少 15 焦耳）。压痕耐性试验证实压痕之后残余厚度为 0.74mm（要求至少 0.6mm）。绝缘电阻是至少 1.15x10⁸ ohm. m⁻²（要求至少 10⁸ ohm. m⁻²）。阴极脱层试验 (ASTM G 95 和 ASTM G 8) 证实室温下 3.1mm 的脱层和 50℃ 下 6.8mm 的脱层（要求小于 10mm，这是最苛刻的要求）。