



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102753642 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 24

(21) 申请号 201080063694. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 11. 15

C09K 3/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G01V 1/20 (2006. 01)

61/285, 377 2009. 12. 10 US

B29C 47/00 (2006. 01)

C08G 18/83 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B08B 17/02 (2006. 01)

2012. 08. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2010/002929 2010. 11. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02011/070412 EN 2011. 06. 16

(71) 申请人 格库技术有限公司

地址 荷兰格雷文海格

(72) 发明人 R·S·哈茨霍恩 G·J·塔斯廷

J·汉纳 D·内瑟

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 徐志明

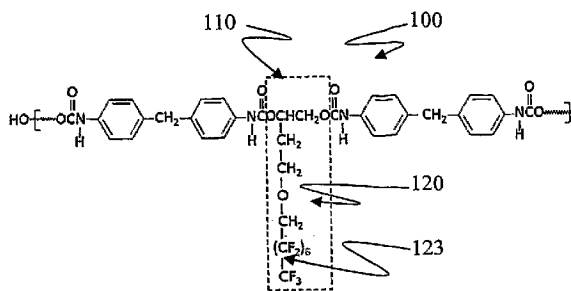
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 4 页

(54) 发明名称

海洋防结垢系统及方法

(57) 摘要

本文描述了地震等浮电缆的防生物结垢的套壳, 所述防生物结垢的套壳包括含有疏水改性的基础聚合物的聚合物体系, 所述疏水改性的基础聚合物包含具有聚合物骨架和与所述基础聚合物的所述骨架连接的疏水性衍生化的扩链剂的基础聚合物, 其中疏水性衍生化的扩链剂含有疏水部分。所述防结垢的套壳包含用于防止表面生物结垢的疏水性表面。



1. 用于地震等浮电缆的防生物结垢的套壳,包含:
聚合物体系,其含有疏水改性的基础聚合物,其中所述疏水改性的基础聚合物包含具有骨架和与所述基础聚合物的所述骨架连接的疏水性衍生化的扩链剂的基础聚合物。
2. 权利要求 1 的防生物结垢的套壳,其中所述疏水性衍生化的扩链剂包含疏水部分。
3. 权利要求 2 的防生物结垢的套壳,其中所述疏水部分包含氟衍生物、硅衍生物和聚乙二醇衍生物中的至少一种。
4. 权利要求 1 的防生物结垢的皮,其中所述基础聚合物包括聚氨酯、热塑性聚氨酯、氨基甲酸乙酯、聚氯乙烯和聚乙烯中之一。
5. 权利要求 1 的防生物结垢的套壳,其中所述聚合物体系包含 $(AB)_n$ 型的嵌段共聚物,以及其中该 $(AB)_n$ 型嵌段共聚物包含软质多元醇段和含有疏水改性的基础聚合物的硬质段。
6. 权利要求 5 的防生物结垢的套壳,其中所述 $(AB)_n$ 型嵌段共聚物具有两相的微结构。
7. 权利要求 5 的防生物结垢的套壳,其中所述软质多元醇段包含二羟基封端的长链大分子二醇。
8. 权利要求 1 的防生物结垢的套壳,还含有杀生物剂。
9. 权利要求 1 的防生物结垢的套壳,还包含疏水性聚合物填料。
10. 权利要求 9 的防生物结垢的套壳,其中疏水性聚合物填料包含聚四氟乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚乙烯、聚异丁烯和聚苯乙烯中的至少一种。
11. 权利要求 1 的防生物结垢的套壳,其中所述疏水改性的基础聚合物通过使预聚物与疏水性衍生化的扩链剂反应而产生。
12. 权利要求 11 的防生物结垢的套壳,其中:
所述预聚物包含聚氨酯、热塑性聚氨酯、氨基甲酸乙酯、聚氯乙烯和聚乙烯中之一。
13. 权利要求 9 的防生物结垢的套壳,其中所述疏水性聚合物填料均匀分散在整个防生物结垢的套壳中。
14. 权利要求 1 的防生物结垢的套壳,还包括:
等浮电缆本体,其中:
该等浮电缆本体包含一个或多个传感器、加强件和填料;以及
防生物结垢的套壳覆盖等浮电缆本体的外部。
15. 权利要求 14 的防生物结垢的套壳,还包括等浮电缆皮。
16. 权利要求 15 的防生物结垢的套壳,其中所述等浮电缆皮包含聚氨酯、热塑性聚氨酯、氨基甲酸乙酯、聚氯乙烯和聚乙烯中之一。
17. 权利要求 14 的防生物结垢的套壳,其中所述填料包括煤油、固体材料和凝胶中的至少一种。
18. 一种利用权利要求 1 的防生物结垢套壳制造地震等浮电缆的方法,包括:
将防生物结垢的套壳挤出到地震等浮电缆上。
19. 一种利用权利要求 1 的防生物结垢套壳制造地震等浮电缆的方法,包括:
将防生物结垢的套壳作为管挤出;以及
将地震等浮电缆插入防生物结垢套壳的挤出管中。
20. 利用权利要求 14 的防生物结垢的套壳制造地震等浮电缆的方法,包括:

将防生物结垢的套壳挤出到地震等浮电缆上。

21. 一种制造防结垢的地震等浮电缆的方法,包括:

将聚合物体系挤出到地震等浮电缆本体上,其中所述聚合物体系包含疏水改性的基础聚合物且所述疏水改性的基础聚合物包含具有化学反应连接到所述基础聚合物的骨架上的疏水部分的基础聚合物。

22. 权利要求 21 的方法,其中所述将聚合物体系挤出到地震等浮电缆本体上的步骤包括将所述聚合物体系挤出成管并将地震等浮电缆本体插入挤出的管中。

23. 权利要求 21 的方法,其中所述疏水改性的基础聚合物包含氟衍生的扩链剂、硅氧烷衍生的扩链剂和二醇衍生的扩链剂之一的至少一种。

24. 一种制备用于权利要求 21 的防结垢的地震等浮电缆制造方法中的聚合物体系的方法,包括:

使多元醇与二异氰酸酯反应以形成二异氰酸酯封端的中间体低聚物;以及
使所述中间体低聚物与含疏水部分的扩链剂反应。

25. 权利要求 24 的方法,其中所述扩链剂包含低分子量二醇和低分子量二胺中的至少一种。

海洋防结垢系统及方法

技术领域

[0001] 本发明的领域是提供减少海洋设备的生物结垢的领域。特别地,提供防止海洋地震等浮电缆的生物结垢的方法和系统。本发明尤其涉及经由地震方法的分析,但也可应用于在海洋环境中实施地震数据采集的任何领域。

背景技术

[0002] 在海洋地震数据采集过程中,传感器网络(最典型的是水听器、地震检波器或加速器)被部署在水体表面或水体表面下方。例如,水听器沿管状电缆分布以形成通常称为“地震等浮电缆”的线性的声波天线。一般情况下,称为地震阵列的这些地震等浮电缆网络由海洋船舶拖曳。地震阵列可以包含多达10个或更多的单个等浮电缆,其中各等浮电缆的长度可达10公里。

[0003] 地震探测活动可安排持续数月且通常一艘船可能在一个地理位置花费一段活动时间,然后移动到新的位置以开始另一地震数据采集阶段。考虑到等浮电缆网络的长度,应尽可能避免将等浮电缆收回到船上(通过卷取),因为这一过程的运行困难且费时。这导致等浮电缆阵列需连续浸泡在水中几个月,通常为6-12个月。此外,等浮电缆在水面以下约5米的深度被拖曳,并且以几乎不超过5公里/小时的速度被拖曳。因此,地震等浮电缆很容易发生海洋生物,如“软泥”和“藤壶”等的结垢。

[0004] 图1显示了在墨西哥湾部署一段时间后被藤壶结垢的地震等浮电缆。

[0005] 地震等浮电缆的结垢可产生以下几个问题:

[0006] 1、地震等浮电缆阻力的增加,其导致油耗的增加。

[0007] 2、等浮电缆质量的增加可因应力部件上应变的增加而导致直接和间接损坏。

[0008] 3由生物结垢产生流体力学流动噪声,其在严重的情形下可降低采集系统的声学信-噪比性能。

[0009] 4、因为需要部署工作艇以利用刮削设备人工去除结垢生物,使人员处于危险中。这个过程非常耗时且导致经济上代价高昂的生产时间损失。此外,由于用于物理去除结垢生物的手持设备的锋利性质,该过程往往伴有对地震等浮电缆完整性的破坏。

[0010] 典型的地震等浮电缆包括全部设置在聚氨酯套壳内的传感器、加强件和封装的电缆(cabling housed)。套壳可由挤出的柔性聚氨酯管道层或类似物制造,其起到保护等浮电缆的组件免受海洋环境影响的作用。正是此套壳的外表面提供了适合生物结垢(如藤壶定殖等等)的表面。虽然套壳材料,如聚氨酯,通常难以化学或生物地粘附,但生物结垢,尤其是藤壶的结垢,仍然是海洋地震行业中的问题。

[0011] 在藤壶定殖过程中由几个达到高潮的步骤。一旦等浮电缆表面浸没在水中,其立即被薄的主要由蛋白质和其他溶解的有机分子构成的“条件化”膜覆盖。这一步骤之后是单一浮游菌的粘附。一旦附着,细菌开始产生外多糖(“EPS”)层,这导致形成细菌间网络和增强对浸没的地震等浮电缆表面的粘附。这个过程通常被称为是微结垢(micro-fouling)并导致在等浮电缆上形成生物膜。微结垢过程被认为对随后大结垢生物(如藤壶)的快速

定殖具有巨大贡献,因为富生物质的生物膜提供了容易利用的食物来源。

[0012] 长期以来,防结垢涂料一直是防止钢壳船只结垢的最有效的方法。在这些涂料中,由涂料释放(浸出)杀生物剂或重金属化合物,如三丁基氧化锡(“TBT”),以抑制微生物附着。通常,这些涂料是带有与聚合物酯键连接的三丁基锡基团的丙烯酸聚合物构成。有机锡部分具有生物杀灭性能且对于附着的生物体为剧毒的。TBT 化合物是史上最有效的预防生物结垢的化合物,其提供多达几年的保护。

[0013] 不幸的是,三丁基锡化合物对非目标海洋生物体也是有毒的。此外,三丁基锡化合物在水里不可生物降解,其结果是该化合物可在水中积聚并危害环境。因此,国际海事组织(“IMO”)于 2003 年禁止使用三丁基锡化合物,并要求到 2008 年在全球清除所有 TBT 涂料。因此已经寻求总毒性低得多并因此更符合环保要求的替代策略。

[0014] 在地震行业中,防止用于采集地震数据的地震等浮电缆生物结垢的系统和方法包括将杀生物剂结合到等浮电缆皮中并在等浮电缆皮上涂布涂料或将涂层附着到等浮电缆皮上;地震等浮电缆的皮通常是包围地震等浮电缆的传感器系统的聚氨酯层/封套。如此,地震等浮电缆的防结垢策略的产生先前主要集中在两种不同的方式上。

[0015] 地震等浮电缆的防止结垢的第一总策略是基于将杀生物剂结合到聚氨酯皮中。已知广泛的化学物质性质上是抗微生物的。这些抗微生物的化学物质包括各种聚合物(如环氧乙烷、聚丙烯酰胺)、季铵盐(如苯扎氯铵)和有机化合物(如敌草隆)。对于地震等浮电缆,具有抗定栖在管表面上的生物体的生物活性的化合物已结合到聚氨酯管中,并因此这些化学物质作为定栖后的策略起作用。使用杀生物剂的防结垢方法的一个问题是,虽然杀生物剂杀死等浮电缆表面上的生物体,但该生物体不会被去除。如此,在等浮电缆上仍然保持生物结垢的表面,其可能起到持续结垢的定殖起始点的作用。

[0016] 第二种方法涉及将基于硅氧烷的涂层施加到浮电缆表面皮上,所述涂层由于产生疏水性的/高接触角的等浮电缆表面而起到防止初始粘附的作用,或有助于去除大的结垢生物体。硅氧烷具有使其可用作为防结垢涂层的独特性质。基于硅氧烷的涂层通常是基于将聚二甲基硅氧烷(“PDMS”)引入涂布到地震等浮电缆表面的涂层中。PDMS 包含产生低表面能(20-24mJ/m²)的甲基(CH₃)侧链,和产生极低弹性模量(~1兆帕)的硅氧(-Si-O)主链连接。PDMS 的这两种性质被认为对于硅氧烷涂层的低粘附性能是关键的。

[0017] 典型的地震等浮电缆皮包含聚氨酯,这是一种很难用化学或物理方法附着现有技术的疏水的/高接触角防结垢涂层的基材。解决硅氧烷聚合物与聚氨酯的化学粘附以及聚合物涂层随着老化而导致的分解/破坏的问题的方法是基于将中间层(连接涂层)应用到聚氨酯上,然后施加通过热固化工艺粘附到中间连接涂层上的硅氧烷弹性体涂层。然而,在现场试验中,虽然证明以这种方式施加于等浮电缆皮上的硅氧烷外层在短期内防止藤壶结垢,但在一段时间后,观察到硅氧烷弹性体涂层的脱层。

[0018] 此外,在现场试验中,在地震激发(seismic shooting)之前和之后将等浮电缆收卷到船舶上和将等浮电缆从船舶上卷放到海中的操作过程中涂层与聚氨酯管的脱层加重了。硅氧烷涂层与聚氨酯等浮电缆皮分层的倾向是由于涂层固有的低耐磨性造成的涂层内在性质。值得注意的是,在分层最为明显的区域中,观察到了等浮电缆表面的快速藤壶定殖。事实上,层压硅氧烷聚合物涂层的现有技术方法在长期运行中实际上增加了生物结垢。

[0019] 如以上所讨论的,以前解决等浮电缆的生物结垢问题的方法已将涂层或涂料施加

到等浮电缆皮上。将涂层和涂料施加到等浮电缆上已经进行,因为涂层和涂料可直接施加于形成的等浮电缆套壳/皮上,且如此,特别地不存在关于涂层和/或涂料与等浮电缆皮的成分相互作用,对等浮电缆皮的制造产生不良影响,降低等浮电缆皮的耐用性/有效性和/或与地震等浮电缆的内部元件相互作用的问题;例如,许多地震等浮电缆包含作为等浮电缆中的孔隙填充材料的煤油且煤油可能不利地与涂层或涂料的成分发生相互作用。作为解决生物结垢问题的方案,施加涂层和涂料于地震等浮电缆的皮上并不是有效的,因为在现场条件下这种涂层和涂料发生分解/解体/脱层。

[0020] 发明概述

[0021] 在本发明的一种实施方式中,提供了地震等浮电缆的抗生物结垢的套壳,所述抗生物结垢的套壳包含聚合物体系,该聚合物系统包含疏水改性的基础聚合物,所述疏水改性的基础聚合物包含具有骨架和与所述基础聚合物的骨架连接的疏水性扩链剂和/或疏水性衍生化的扩链剂的基础聚合物,其中所述疏水性扩链剂/疏水性衍生化的扩链剂包含疏水部分。在本发明的某些方面,疏水部分包括氟衍生物、硅衍生物和聚乙二醇衍生物中至少一种。

[0022] 在本发明的某些实施方式中,聚合物体系包含 $(AB)_n$ 型的嵌段共聚物,其中该 $(AB)_n$ 型的嵌段共聚物包含软质多元醇段和含疏水改性的基础聚合物的硬质段。

[0023] 在一些实施方式中,预聚物包括聚氨酯、热塑性聚氨酯、氨基甲酸乙酯、聚氯乙烯和聚乙烯中之一以及扩链剂包括氟衍生的扩链剂、硅氧烷衍生的扩链剂和二醇衍生的扩链剂中之一。

[0024] 在本发明的一个实施方式中,提供了一种利用包含基础聚合物的抗生物结垢套壳制造地震等浮电缆的方法,所述基础聚合物具有化学反应连接至所述基础聚合物的骨架上的疏水部分,所述方法包括将抗生物结垢套壳挤出到地震等浮电缆上。在本发明的另一个实施方式中,提供了利用包含基础聚合物的抗生物结垢套壳制造地震等浮电缆的方法,所述基础聚合物具有化学反应连接至所述基础聚合物的骨架上的疏水部分,其中将抗生物结垢套壳挤出以形成管以及将地震等浮电缆插入所挤出的抗生物结垢套壳的管中。

[0025] 在本发明的一些方面中,提供了制备用作防结垢套壳的聚合物体系的方法,所述方法包括使多元醇与二异氰酸酯反应以形成二异氰酸酯封端的中间低聚物以及使所述中间低聚物与包含疏水部分的扩链剂反应。

附图说明

[0026] 在附图中,类似的组件和/或特征可具有相同的附图标记。此外,同一类型的各个组件可以由在附图标记之后跟随破折号和类似组件之间进行区分的第二标记进行区别。如果在说明书中仅用第一附图标记,则该描述适合于具有同样的第一附图标记类似组件中任何一个而不考虑第二附图标记。

[0027] 通过以下详细说明和附图将更全面了解本发明,其中:

[0028] 图 1 描绘海洋地震等浮电缆的生物结垢的示例图;

[0029] 图 2 显示海洋地震等浮电缆的横截面;

[0030] 图 3A 显示生物体与聚氨酯表面的有效水性粘胶粘附的接触角;

[0031] 图 3B 显示了聚氨酯表面上的接触角;

[0032] 图 3C 显示生物体与硅涂覆的聚氨酯表面的无效水性粘胶粘附的接触角；

[0033] 图 4A 显示了热塑性聚氨酯（“TPU”）嵌段共聚物；

[0034] 图 4B 显示了根据本发明的实施方式的具有疏水性衍生化的扩链剂的 TPU 嵌段共聚物；

[0035] 图 4C 显示根据本发明的实施方式的包含 TPU 嵌段共聚物的等浮电缆皮；

[0036] 图 5 显示了制备具有疏水改性表面的等浮电缆皮的方法。

[0037] 发明详述

[0038] 随后的描述仅是提供优选的示例性实施方式，并非用于限制本发明的范围、适用性或构成。相反，随后的优选示例性实施方式的描述将使本领域技术人员能够实施本发明的优选示例性实施方式。应了解在不脱离所附权利要求给出的本发明范围的前提下，可以进行功能和元素排列上的各种变化。

[0039] 以下说明书中给出了具体的细节以提供实施方式的全面了解。然而，本领域技术人员应理解该实施方式可在没有这些具体细节的情况下实施。例如，为了不使实施方式被不必要的细节掩盖，流程可用框图表示。在其他情形中，人们熟知的流程、工艺、算法、结构和技术可在没有不必要的细节的情况下显示以避免使实施方式不清楚。

[0040] 同时，应注意，这些实施方式可描述为以流程图、流程示意图、数据流程图、结构图或框图描绘的过程。虽然流程图可以将操作描述为顺序的过程，但很多操作可以平行地或同时地进行。此外，可以重新排列操作的顺序。当操作完成时过程终止，但可以有图中未包含的其他步骤。过程可以对应于方法、功能、程序、子程序等。当过程对应于功能时，其终止相当于该功能返回到调用功能或主功能。

[0041] 此外，如本文所公开的，术语“存储介质”可以代表一个或多个用于存储数据的装置，包括只读存储器（ROM）、随机存取存储器（RAM）、磁性 RAM、磁心存储器、磁盘存储介质、光存储介质、闪存设备和 / 或其他用于存储信息的机器可读介质。术语“计算机可读介质”包括但不限于便携式或固定的存储装置、光存储装置、无线信道和其他各种能够存储、容纳或载有指令和 / 或数据的介质。

[0042] 此外，实施方式可通过硬件、软件、固件、中间件、微代码、硬件描述语言或其任何组合实施。当以软件、固件、中间件或微代码实施时，执行必要任务的程序代码或代码段可以存储在机器可读介质如存储介质中。处理器可执行必要的任务。代码段可代表过程、函数、子程序、程序、例程、子例程、模块、软件包、类或者指令、数据结构或程序语句的任意组合。通过传送和 / 或接收信息、数据、自变量、参数或存储内容，代码段可与另一个代码段或硬件电路耦合。可以通过任何适当的手段，包括内存共享、信息传递、令牌传递、网络传输等传送、转送或传输信息、自变量、参数、数据等。

[0043] 特别地，本发明的实施方式目的是克服现有地震等浮电缆套壳的缺点。更准确地说，本发明是可以抵抗海洋生物附着的等浮电缆皮（或等浮电缆管），例如但不局限于特别地海洋软泥、藤壶和 / 或类似的生物结垢。在本发明实施方式中，本发明的防结垢方面是在地震等浮电缆套壳 / 管的制造过程中结合在地震等浮电缆皮 / 管内。本发明的实施方式避免了为提供具有防生物结垢性能的套壳 / 管而不得不在套壳 / 管的套壳 / 管制造后处理中向其涂覆涂料或涂层的问题。制造后向套壳 / 管涂覆涂料或涂层提供了涂料或 / 涂层与套壳 / 管之间差的粘附和 / 或在暴露或使用期间涂料 / 涂层从管 / 套壳的过早脱落。此外，

本发明实施方案确定防结垢化学作用是“锁定”到等浮电缆管中并因此防结垢性能是可复原的且甚至可保持到等浮电缆的工作寿命期间。因此,本发明的一些实施方式提供显示内存的防结垢性能的地震等浮电缆皮材料的配方。

[0044] 本发明的一些实施方式提供了可用于包含拖曳的声纳线阵列的声学设备并保持与当前使用的发明的等浮电缆管关联的机械和物理限制的皮。

[0045] 图 2 显示了海洋地震等浮电缆的横截面。等浮电缆 10 包括中央芯 12,其具有由加强件 16 环绕的传输线束 14。中央芯 12 通常在添加传感器和 / 或传感器电子装置之前预先制造。用来连接传感器和传感器电子装置的局部布线 18 也设置在等浮电缆 10 中的本体 20 和皮 22 内。在某些方面,本体 20 可包括聚合物体部、用于支持等浮电缆 10 的内部机构的载体结构和 / 或类似物。

[0046] 本体 20 可填充有液体、凝胶、固体和 / 或类似物,以提供等浮电缆 10 的内部机构与围绕等浮电缆的水体的联系。一般情况下,地震等浮电缆充满液体煤油以提供等浮电缆 10 的内部机构与围绕等浮电缆的水体的联系。如此,对于皮 22 的成分,皮 22 的组成一直是个问题,因为煤油可与皮 22 的某些成分产生不利的相互作用。

[0047] 在等浮电缆 10 内布置布线 18 的典型方式是将线以一定捻距(或螺距)缠绕到中央芯 12 上以允许等浮电缆 10 拉伸循环和弯曲而不在线中产生高的应力。电缆中的布线层通常与中央芯 12 一起预制。

[0048] 在本发明的一些实施方式中,等浮电缆 10 可包括流体等浮电缆,其包含流体如煤油。在本发明的其他实施方式中,等浮电缆 10 可包括具有布置在等浮电缆 10 的芯周围的固体 / 凝胶型材料的固体等浮电缆。仅作为举例,对于固体等浮电缆可能重要的是防止生物结垢以便等浮电缆可得到适当保持以及固体等浮电缆正常运作。因此,通过利用根据本发明实施方式的抗生物结垢系统和方法,可增强固体等浮电缆的运作。

[0049] 图 3A 是显示海洋生物如何附着于表面的示意图。如所描述的,藤壶(未显示)使用水性粘胶 50 粘附到聚氨酯表面 60 上。水性粘胶 50 包含使得能够粘附的由藤壶幼虫分泌的蛋白质和多糖的水基混合物。初始粘附由亲水性表面如典型的地震等浮电缆表面的存在而促进,其中亲水表面提供了小于 90 度的接触角 60。

[0050] 图 3B 显示了未处理的聚氨酯等浮电缆套壳的接触角。图 3 中等浮电缆的未处理的皮 70 是相对水润湿性的,其接触角 75 为 68.70° 。因此,未处理的皮 70 是亲水的且容易发生生物结垢。

[0051] 图 3C 是显示可以如何通过提供疏水表面(接触角大于 90 度)减少海洋生物体对表面的初始粘附的示意图。如图 3C 所示的,经处理的表面 80 包含具有硅涂层的聚氨酯。硅涂层导致处理的表面 80 的接触角 85 大于 90 度。由于接触角 85 大于 90 度,海洋生物体(未显示),在这个例子中是藤壶幼虫,不能利用水性粘胶 50 附着到处理的表面 80 上,该水性粘胶包含分泌的蛋白质和多糖的水基混合物。

[0052] 地震等浮电缆皮的接触角的改变可通过施加涂层实现。通过施加硅氧烷涂层,如氨基烷基官能化的聚二甲基硅氧烷,观察到了接触角的大变化。然而,这种硅氧烷涂层非常难以施加到等浮电缆皮上,这是由于该涂层和地震等浮电缆皮的聚氨酯材料的化学性质的差别造成的。此外,申请人须观察到,在 40°C 盐水中,老化过程对涂覆的等浮电缆皮有影响,导致涂层从等浮电缆表面脱离。由于老化导致的这种涂层的脱离使原聚氨酯表面暴露

并有生物结垢的风险。

[0053] 如上所讨论的,由于涂层策略固有的问题,特别是差的粘附力和在暴露或使用过程中过早与聚氨酯表面脱离的问题,需要一种替代方法以产生特别持久的防结垢技术,其可在地震等浮电缆工作的长时间内防止生物结垢。

[0054] 地震等浮电缆一般由 TPU 制成。TPU 由以下反应形成:(1) 二异氰酸酯与称为扩链剂的短链二醇反应,和 (2) 二异氰酸酯与长链双官能二醇(称为多元醇)反应。改变三种反应化合物的结构和 / 或分子量的实际上无限量的可能组合使其可以制成大量不同的 TPU。

[0055] TPU 树脂由嵌段结构的线性聚合物链构成,其中线性链包含称为软质段的低极性段,并在树脂中与称为硬质段的更短的高极性段交替。两种类型的段通过共价连接 / 键结合在一起 / 偶联以形成嵌段共聚物。

[0056] 硬质段的极性在硬段之间产生强的吸引,其导致 TPU 的硬质段相的高聚集度和有序度。因此,硬质段相形成分布在软的和柔性基质中的晶体或伪晶体区域。嵌段共聚物的硬质相的晶体和伪晶体区域起到物理交联的作用,从而提供 TPU 的高弹性水平,而柔性链向聚合物提供延展特性。正是 TPU 嵌段共聚物体系的这种性能的结合使其理想地用于地震等浮电缆中。

[0057] 如上所讨论的,热塑性聚氨酯是多样的多相段聚合物组,其具有优异的力学和弹性性能,良好的硬度及高耐磨性和耐化学性。一般来说,聚氨酯嵌段共聚物由低玻璃转化或低熔点的“软质”段和刚性的“硬质段”构成,其往往具有远高于室温的玻璃转化 T_g 或晶体熔点。

[0058] 对于地震等浮电缆皮,软质段通常是羟基封端的长链大分子二醇,其分子量是 500-5000 克每摩尔,尽管在实际中主要使用的分子量为 1000-2000 克每摩尔。它们包括聚醚、聚酯、聚二烯或聚烯烃。硬质段通常包括二异氰酸酯(脂肪族或芳香族)和低分子量二醇或二胺(称为“扩链剂”)的反应产物。扩链剂的作用将在下面进一步讨论。这种软质多元醇段和硬质段的组合形成 $(AB)_n$ 型的嵌段共聚物。

[0059] 聚氨酯弹性体通常会表现出两相微观结构。微相分离或微结构域形成导致优越的物理和机械性能。分离或结构域形成的程度取决于硬质段与软质段的重量比、软质段的类型和分子量、氨基键之间的氢键形成以及制造工艺和反应条件,包括添加 / 使用催化剂。可用于调整微结构域形成并因此调整聚氨酯嵌段共聚物的最终性能的进一步的关键因素是扩链剂所起的作用。

[0060] 在最常用的聚氨酯生产方法中,即通过两步合成或是“预聚物”路线,多元醇最初与过剩的二异氰酸酯反应以形成二异氰酸酯封端的中间低聚物。该预聚物通常是粘稠液体或低熔点固体。第二步是使该预聚物通过进一步与低分子量二醇扩链剂(如 1,4-丁二醇、1,6-己二醇)或二胺扩链剂(如乙二胺、4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺))反应转化为最终的高分子量聚氨酯。这一步通常被称为扩链反应。

[0061] 图 4A 显示了上面讨论的 TPU 嵌段共聚物。如所述的,TPU 嵌段共聚物 100 含主链 110。在常规的地震等浮电缆皮中,扩链剂(未显示)可与 TPU 嵌段共聚物 100 的主链连接。扩链剂可包括二醇或二胺扩链剂。在没有扩链剂时,通过二异氰酸酯和多元醇直接反应形成的聚氨酯一般具有非常差的物理性能且通常不显示微相分离。因此,在常规的地震等浮电缆皮材料中引入扩链剂可增加材料的硬质段长度以允许硬质段隔离,这导致机械性能的

改变,如增加聚合物的硬质段玻璃化转变温度(T_g)。

[0062] 图 4B 显示根据本发明的实施方式的带有疏水性衍生化的扩链剂的 TPU 嵌段共聚物。根据本发明的实施方式,疏水性衍生化的扩链剂 120 与 TPU 嵌段共聚物 100 的主链 110 连接。在本发明某些实施方式中,疏水性衍生化的扩链剂 120 可包含选自主要分为两类,即芳香族二醇和芳香族二胺类以及相应的脂肪族二醇和二胺类中任一类的氟化或硅氧烷衍生的物质。

[0063] 图 4B 中,根据本发明的一个实施方式,疏水性衍生化的扩链剂 120 包含氟部分 123。在本发明的其他方面中,衍生化的扩链剂 120 可包含其他疏水部分,如硅或类似物。

[0064] 在发明的实施方式中,可使用氟化的扩链剂以将氟部分引入 TPU 主链中。这些扩链剂可商购且可包含全氟醚二醇或类似物。在本发明的某些方面中,用于连接氟化扩链剂的化学作用可以是基于两种单体,即六氟丙烯或四氟乙烯。

[0065] 在本发明的其他实施方式中,可用硅氧烷扩链剂将硅氧烷引入到 TPU 主链上。仅作为举例,1,3-双(4-羟基丁基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷及 1,3-双(4-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷可用于得到包含与 TPU 的主链连接的硅氧烷扩链剂的 TPU。

[0066] 在本发明的再其他的实施方式中,不是使用氟或硅氧烷衍生化的扩链剂得到具有疏水性表面性质的聚氨酯/TPU,而是使用选自聚乙二醇(“PEG”)类的扩链剂。聚乙二醇分子是疏水性的,且因此,在本发明的一些方面中,使用相对低分子量(100-10,000 克每摩尔)的 PEG 分子(如胺封端的聚乙二醇、醇封端的聚乙二醇和/或类似物)作为扩链剂用于可用于形成具有表面防结垢性能的等浮电缆皮的 TPU 材料。

[0067] 在聚氨酯中使用疏水性扩链剂对于可达到疏水改性的程度是有限的。因此,在本发明的一些实施方式中,为促进 TPU 聚合物体系中的疏水性程度,疏水性扩链剂可与设计为增加 TPU 的疏水性的填料结合使用,其结果使材料更耐生物结垢。在本发明的某些方面中,填料可包含相对高分子量的疏水性聚合物,通常为可与疏水改性的聚氨酯共混或混合的固体形式。仅作为举例,根据本发明的实施方式,可与疏水性改性的 TPU 结合使用的疏水性添加剂包括聚乙烯、聚异丁烯或聚苯乙烯。

[0068] 只是作为举例,在本发明的一个实施方式中,疏水改性的聚氨酯(其可以通过使 TPU 主链与含硅氧烷部分、氟部分和/或类似物的扩链剂连接而进行疏水改性的)可与聚四氟乙烯(“PTFE”)或聚二甲基硅氧烷(“PDMS”)颗粒/团粒共混。在某些方面中,聚四氟乙烯可以是商购的微粉化的聚四氟乙烯。

[0069] 在本发明的某些方面中,疏水性添加剂可与疏水改性的 TPU 基础材料在熔融加工阶段共混。然后将混合物加热并挤出成团粒。在本发明的实施方式中,可将所述团粒热挤出以形成等浮电缆皮。在本发明的某些方面中,可将所述团粒直接挤出到等浮电缆上。本发明的其他方面中,可将所述团粒挤出以形成所需规格,即外径、内径、长度等的等浮电缆皮。通过形成所需尺寸的等浮电缆皮,可将等浮电缆本体插入挤出后的等浮电缆皮中。在本发明的某些方面中,等浮电缆本体可包含填料,其可以是液体填料、固体填料、凝胶填料和/或类似物。在本发明的某些方面中,可将所述团粒与未改性的 TPU 团粒共挤出以提供在皮直径上具有不同疏水性能的等浮电缆皮。在本发明的一些实施方式中,选择填料以生产特别地更耐久,具有防结垢性能,并具有更高的耐物理损伤性,如耐磨损或磨擦性能,的等浮电缆皮。

[0070] 在本发明的一些实施方式中,分子添加剂是固体。在本发明的其他实施方式中,分子添加剂是可以通过预备阶段引入熔体处理阶段的液体。仅作为举例,预备阶段可包括用液体分子添加剂涂覆 TPU 基础材料,然后干燥涂覆的 TPU 基础材料。然后可使涂覆的 TPU 基础材料融化、挤出并成团。然后可使所生产的团粒与未改性的 TPU 共混以生成具有增加的耐磨性和 / 或疏水性能的改性 TPU。因此,本发明的实施方式提出液体基添加剂(如含硅氧烷、氟聚合物或氟硅氧烷的物质)可用作分子添加剂,其可与疏水改性的 TPU 一起使用。

[0071] 图 4C 显示了包含根据本发明的实施方式的 TPU 嵌段共聚物的等浮电缆皮。如图 4C 中描绘的,等浮电缆皮 150 包含带有疏水性扩链剂的 TPU 嵌段共聚物。通过使用带有疏水性扩链剂的 TPU 嵌段共聚物(所述疏水性扩链剂包含疏水性元素,如硅、氟和 / 或类似物)-以形成等浮电缆皮 150,疏水性部分分布在整個等浮电缆皮 150 中,包括等浮电缆皮 150 的外表面 153 和内表面 156。在本发明的实施方式中,外表面 153 通过疏水性元素的存在来改性以便外表面 153 是疏水的、具有高的接触角并赋予地震等浮电缆防结垢性能。

[0072] 在本发明的实施方式中,将包含疏水改性扩链剂的 TPU 嵌段共聚物挤出以形成地震等浮电缆皮。例如,包含疏水改性扩链剂的 TPU 嵌段共聚物可包含可被加热并挤出成为等浮电缆皮结构的团粒。挤出方法使疏水部分遍布在整个本体基质中以及等浮电缆皮的表面。

[0073] 在本发明的实施方式中,等浮电缆皮可通过使疏水性扩链剂与预聚物反应以形成疏水改性的热塑性聚氨酯(TPU)而制备。以这种方式,疏水部分化学反应为聚氨酯主链的硬质段。在本发明的实施方式中,通过使疏水形部分反应为聚氨酯主链的硬质段,得到表现出两相微结构的热塑性聚氨酯嵌段共聚物。在某些方面中,可包含氟、硅氧烷或类似物的疏水部分可基本均匀地分散于整个 TPU 中,疏水部分主要定位在嵌段共聚物的硬质的、刚性段(玻璃状或半结晶域)中且也分散在嵌段聚合物的多元醇软质(无定形、橡胶状)段中。

[0074] 在本发明的实施方式中,疏水改性的 TPU 可用作聚氨酯主料以生产地震等浮电缆管。由于氟 / 硅氧烷分散于整个 TPU 主料中,经过挤出工艺后,产生了形成具有疏水性、低能量表面的等浮电缆皮。疏水性衍生化的扩链剂如氟或硅衍生的扩链剂引入到聚氨酯合成反应中将因此赋予热塑性聚氨酯表面化学性质的变化,以致比非改性热塑性聚氨酯具有较低润湿性。在本发明的实施方式中,表面润湿性的这种变化使得产生的挤出等浮电缆管表面不易发生生物结垢。

[0075] 在本发明的实施方式中,等浮电缆皮除了包含防结垢添加剂外,还包含杀生物添加剂。在某些方面,杀生物剂可以采取但不限于银、氧化铜或氧化锌的纳米颗粒、季铵盐和有机物质(如苯甲酸,鞣酸或辣椒素)。在本发明的实施方式中,杀生物剂可与防结垢添加剂共混后再与等浮电缆皮的基础材料混合。在其他实施方式中,杀生物材料可涂在包含疏水改性扩链剂的等浮电缆皮上。杀生物成分可防止海洋物种,包括微型结垢生物(它们是大结垢生物的食物来源)在地震等浮电缆上的积聚。

[0076] 图 5 显示了一种制备具有疏水改性表面的地震等浮电缆皮的方法。在步骤 210 中,疏水改性的 TPU 融化。疏水改性的 TPU,如上所述,含有含疏水部分的扩链剂。

[0077] 在步骤 220 中,将融化的疏水改性的 TPU 挤出成等浮电缆,其中含疏水部分的扩链剂使挤出的地震等浮电缆具有疏水性表面(等浮电缆皮的内 / 外表面)。

[0078] 在步骤 212 中,添加剂可与融化的疏水改性的 TPU 共混。在步骤 212 中产生的混

合物然后可在步骤 220 中挤出成为等浮电缆皮。添加剂可包含疏水部分、增加疏水改性 TPU 的强度的部分和 / 或类似物。添加剂可构成与疏水改性的 TPU 团粒一起融化的团粒。在本发明的某些方面, 添加剂可包含杀生物剂。

[0079] 在步骤 230 中, 疏水改性的 TPU 可与未改性的 TPU 共挤出。以这种方式, 可提供由粘合在一起的两种皮构成的等浮电缆套壳, 所述两种皮具有由不同疏水改性程度的区域分隔的 TPU 疏水改性和未改性区域。以这种方式, 可得到具有含疏水改性 TPU 的外表面和具有含未改性 TPU 以及不具有疏水性质或在某些方面甚至有亲水性质的亲水内表面。在某些方面中, 疏水改性的 TPU 可与未改性的 TPU 同时热挤出以形成多层聚合物。在某些方面中, 多层聚合物可挤出到地震等浮电缆上。在其他方面中, 多层聚合物可形成具有所需尺寸的地震等浮电缆皮, 等浮电缆可以插入其中。

[0080] 在本发明的实施方式中, 通过同时热挤出两种混合物, TPU 聚合物彼此粘合, 有效地整合在包含常规的 TPU 和疏水改性 TPU 的整个层中, 以形成不包括边界层的多层聚合物, 从而防止当涂层施加于等浮电缆皮时发生的解体、分层问题。

[0081] 以上虽然结合具体设备和方法描述了本发明的原理, 但应清楚地了解, 本说明书仅作为举例给出而不是作为对本发明的范围的限制。

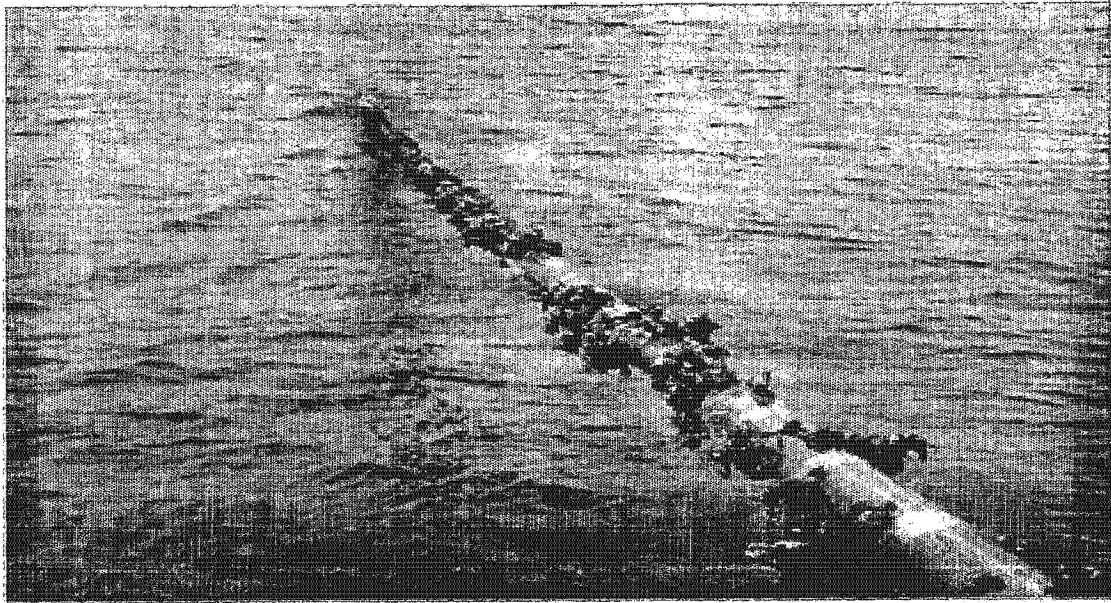


图 1

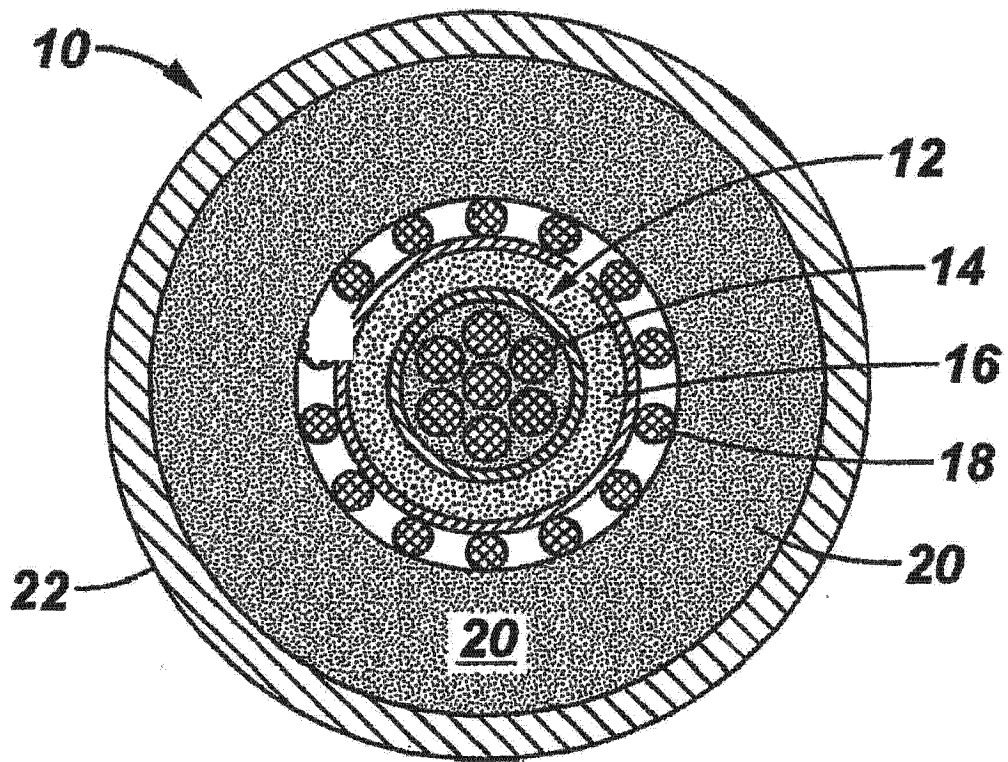


图 2

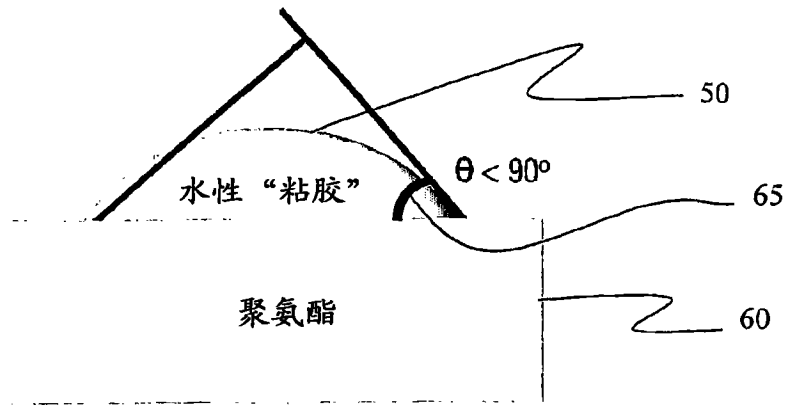


图 3A

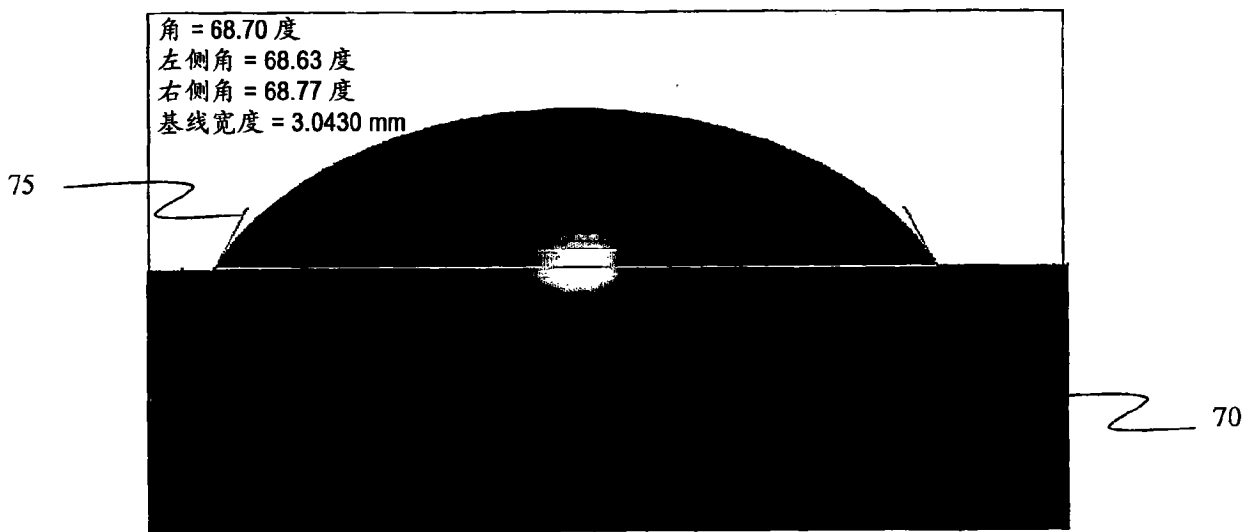


图 3B

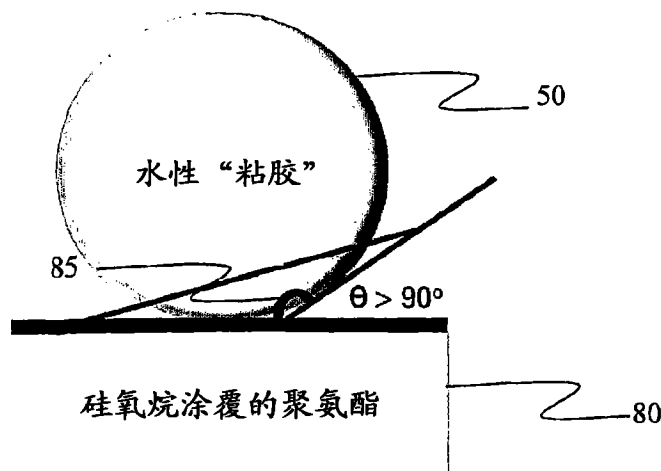


图 3C

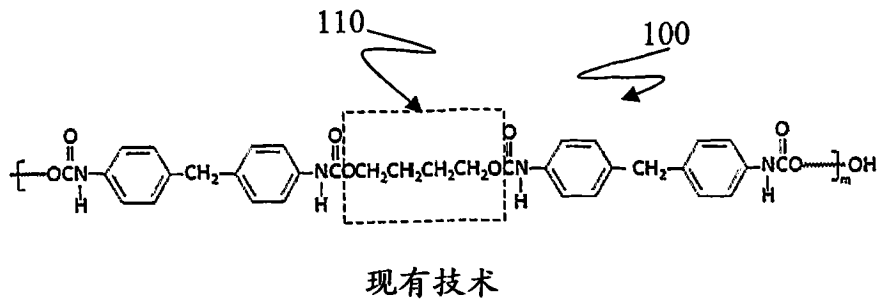


图 4A

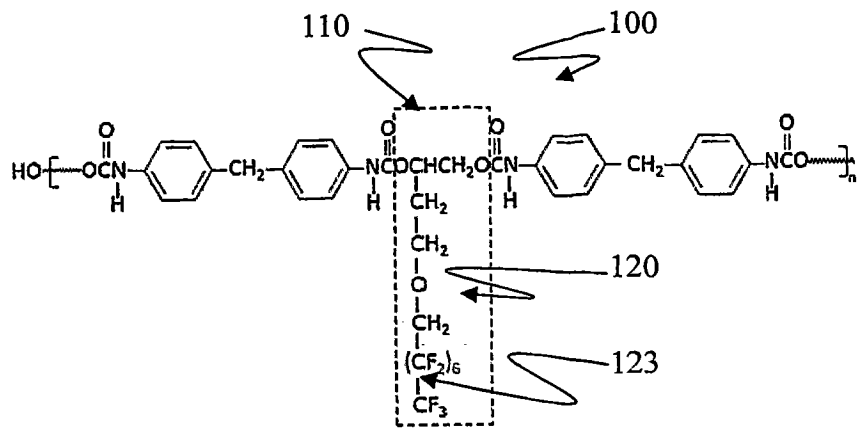


图 4B

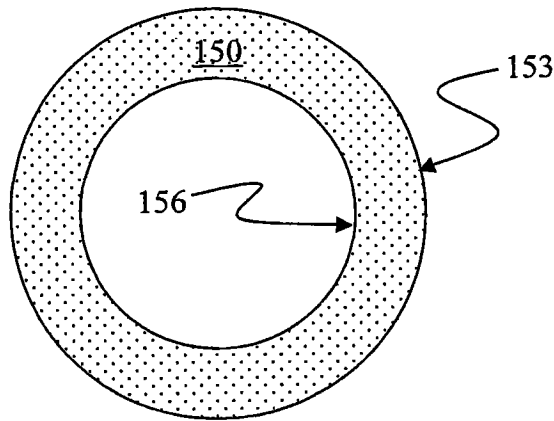


图 4C

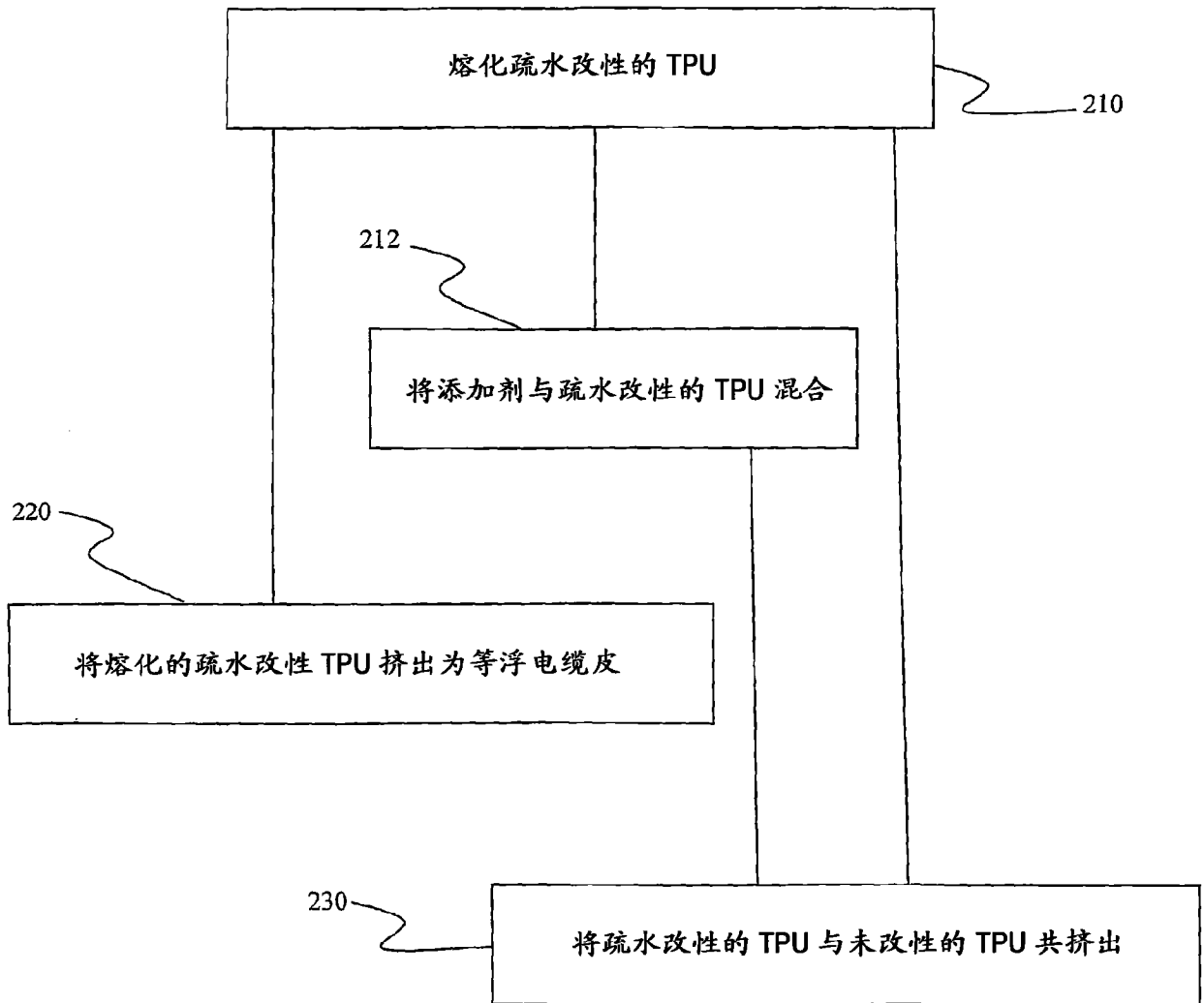


图 5