

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 59/60

C08L 63/00 C08K 3/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193025.7

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1137180C

[22] 申请日 1995.3.8 [21] 申请号 95193025.7

[30] 优先权

[32] 1994.3.11 [33] US [31] 08/212,632

[86] 国际申请 PCT/US95/03072 1995.3.8

[87] 国际公布 WO95/24433 英 1995.9.14

[85] 进入国家阶段日期 1996.11.11

[71] 专利权人 雷伊化学公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 J·林迪 G·皮斯拉克

L·C·格罗弗

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郇红 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称 可固化聚合物组合物及其在保护基材中的用途

[57] 摘要

一种 20℃ 下为液体的可固化聚合物组合物(6)，它包含占 25 - 60% (重量) 的一种含有环氧树脂的树脂组分；占 5 - 25% (重量) 的一种含有两种组分的固化剂，所述两种组分的第一种是脂环胺或芳胺，第二种是聚酰胺；和 20 - 65% (重量) 的惰性无机填料。该可固化组合物(6) 可用于保护例如管(4) 或管连接件的基材免遭腐蚀或机械损坏的方法中。所述方法里，先将可固化组合物(6) 施用于基材(4)，然后将最里层为可热活化密封剂(8) 的聚合物覆层(2) 施用于可固化组合物之上，所述密封剂(8) 与可固化组合物紧密接触，然后使可固化组合物固化。固化过程中，该可热活化密封材料(如一种热融胶粘剂) 保持与可固化组合物相接触并与其相互作用。

ISSN 1008-4274

1. 一种 20°C 时为液体的可固化聚合物组合物，它包含：
 - (1) 25 - 60% (重量) 的一种含有一种环氧树脂的树脂组分；
 - (2) 5 - 25% (重量) 的一种固化剂，它含有：
 - 5 (a) 一种第一组分，(i) 该第一组分在固化剂中按当量计多于 50% 并且 (ii) 其为脂环胺或芳胺；和
 - (b) 一种第二组分，(i) 按当量计，该第二组分一般占全部固化剂的 10 - 45% 并且 (ii) 其为聚酰胺胺；和
 - (3) 20 - 65% (重量) 的一种惰性无机填料。
- 10 2. 根据权利要求 1 的组合物，其中的固化剂进一步含有一种为叔胺的第三组分。
3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中的固化进一步含有一种 Bronsted 碱。
4. 根据权利要求 1、2 或 3 的组合物，其中的无机填料：(a) 平均粒径
15 小于 5 μm ，和 (b) 包含硫酸钡、锌钡白、二氧化钛、云母或其混合物。
5. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中环氧树脂与固化剂的化学计量比范围为 1:0.8 至 1:1.5。
6. 根据权利要求 1、2 或 3 的组合物，其中组合物闪点高于 60°C (140°F)。
7. 一种向基材施用保护覆层的方法，所述方法包括：
 - 20 (A) 向其材施用根据权利要求 1 的可固化聚合物组合物；
 - (B) 在所述可固化组合物上施用一种具有一个最里层和一个最外层的多层聚合物覆层，施用方式为：所述最里层与所述组合物紧密接触，最里层包含能与所述可固化组合物相互作用的未固化聚合物热可活化密封剂；和
 - 25 (C) 在保护所述最里层与所述组合物紧密接触下，使该可固化组合物固化。
8. 根据权利要求 7 的方法，其中的热可活化密封剂包含一种热熔融胶粘剂、一种乙烯共聚物或一种乙烯三元共聚物，所述热熔融胶粘剂优选基于聚酰胺的热熔融胶粘剂。
- 30 9. 一种根据权利要求 7 的方法，其中的聚合物覆层为热回复制品。
10. 一种用于保护基材的组件，所述组件包括：
 - (A) 基材；

-
- (B) 一种与基材相接触的第一层，所述第一层包含已固化的根据权利要求1的组合物，所述组合物固化前在20℃为液体；
- (C) 一种与第一层相接触并与之相互作用的第二层，所述第二层包含一种热熔融胶粘剂；和
- 5 (D) 一种为聚合物覆层的第三层，它与第二层接触。

可固化聚合物组合物及其在
保护基材中的用途

5

发明背景

发明领域

本发明涉及可固化聚合物组合物及其在保护基材，具体而言是金属管基材中的用途。

发明导论

- 10 为了保护金属管、管连接件及管线之类的基材，使之免遭腐蚀、因摩擦导致的机械损伤或者因暴露于阳光、土壤、潮湿或其它因素所致的降解，可在管外部施用保护涂层。保护层常为聚合物，其形式可为：经涂布胶粘剂涂层然后施用于管子的聚合物带，喷涂或涂布于管上的聚合物层或者在工厂中施用的熔融粘附环氧涂层。另外，保护层可为热回复
- 15 (heat-recoverable) 制品的形式，即为热回缩性聚合物制品，例如聚合物套、片或带，它们收缩于管材或其它基材之上。这些热回复制品特别适用于对因检修或更新所致的管道焊接处及管道连接件提供保护，例如当两件管材彼此连接时。使用热回复制品 (heat-recoverable article) 使得无需艰难、耗时和技术要求严格 (craft-sensitive) 的方法即能在现场
- 20 (in the field) 实施保护。

- 为了提高管材与热回复制品的粘着力，通常使用热可活化密封剂 (heat-activatable sealant) 或胶粘剂。该密封剂或胶粘剂通常为层形式，它施用于制品表面并与基材接触。当热量 (一般为焊炬或其它热源) 作用于制品时，该热可活化密封剂被活化，于是制品收缩。从而在聚合物制品与基材间形成坚固的结合附。另外，或者在热可活化密封剂的基础上，可对基材施用底漆层，它通常为可固化聚合物组合物形式如环氧树脂，以提高热回复层与基材的粘着力。
- 25

- 用于管材涂布的可固化环氧树脂是已知的。US 3,876,606 (Kehr, 其公开内容并入此处，引为参考) 公开了一种热固性环氧树脂，它包含
- 30 一种多羟基酚的聚缩水甘油基醚、一种二酰肼 (dihydrazide) 及一种填料如硫酸钡、碳酸钙或云母。该涂层在沸水中与基材粘接良好，且在室

温和 60 °C 表现出良好的阴极脱胶性能。但是，该涂料是以粉末形式施用于经预热基材的。此类粉剂难于在现场均匀地施用于管材或管道连接件，并需要复杂的设备和较高的温度。

美国专利 US 4,732,632 及 4,997,685 (Pieslak 等，其内容并入此处，引为参考) 公开了一种在基材上施用保护涂层的方法。该方法包括对基材施用一种在约 20 °C 为液体的可固化聚合物组合物，所述组合物包括一种树脂组分和一种固化剂，并在 24 小时内于不高于约 80 °C 的温度下达到相当的固化程度。在可固化组合物之上施用一种其最里层为热可活化密封剂的聚合物覆层，然后可固化组合物在与最里层紧密接触之下固化。所得覆层与基材及热回复制品粘接良好，并表现出优良的阴极脱胶性能。但是如有必要应选择该可固化组合物，以满足各种用途的特定需要；单一组合物不能用于宽温度范围的用途。

发明简述

我们业已发现一种组合物，它适于在多种温度条件下用作基材的底漆，可通过在固化剂中加入胺的一种特定混合物制备。而且与常规组合物不同的是，本发明的组合物含相对不挥发的固化剂，故而在固化过程中不存在蒸发的问题。这意味着在运输、装卸及使用时无需特殊注意。本发明的第一个方面是公开了一种 20 °C 下为液体的可固化聚合物组合物，它包含：

- 20 (1) 25 - 60 % (重量) 的含环氧树脂的树脂组分；
- (2) 5 - 25 % (重量) 的固化剂，它包含
 - (a) 一种为脂环胺或芳胺的第一组分；和
 - (b) 一种为聚酰胺胺的第二组分；和
- (3) 20 - 65 % (重量) 的一种惰性无机填料。

25 本发明的组合物特别适用于与聚合物覆层结合使用，以对基材例如管材提供环境保护作用。该组合物的功能在于：当其基本未固化时，可为基材和施加于该可固化组合物的保护覆层之间提供优异的粘接力。保护覆层的最里层一般是一种胶粘剂，它在可固化组合物固化时与之紧密接触。紧密接触使本发明的组合物与该胶粘剂层可以相互作用。故此，
30 本发明的第二个方面在于提供了一种对基材施加保护覆层的方法，所述方法包括：

- (A) 对基材施用根据本发明第一个方面的可固化聚合物组合物;
- (B) 在该可固化组合物之上施用一种具有最里层和最外层的多层聚合物覆层, 施用方式为使所述最里层与所述组合物紧密接触, 该最里层包含能与所述可固化组合物相互作用的未固化聚合物热可活化密封剂; 和
- (C) 在保持所述最里层和该组合物紧密接触下, 使该可固化组合物固化。

本发明的第三个方面在于提供了一种用于保护基材的组件, 所述组件包含:

- (A) 一种基材;
- (B) 与基材接触的第一层, 它包括已固化的根据本发明第一个方面的组合物;
- (C) 与第一层接触并相互作用的第二层, 它包括一种热熔胶粘剂; 和
- (D) 与第二层接触的第三层, 它是聚合物覆层。

附图简述

本发明示于附图, 图 1 是本发明组件的透视图, 其中一件热回复制品在收缩后安置于基材之上;

图 2 示出了本发明制品沿图 1 中直线 2 - 2 的断面图。

发明详述

本发明的组合物在 20 °C 为未固化态的液体, 能方便地用任何合适的方法例如刷涂、涂漆、喷涂或浸涂施用于基材。根据 ASTM - D 1084 测定 25 °C 该未固化组合物的粘度的公开内容在此处引为参考, 为 30,000 - 70,000 厘泊。在本申请中, 该“可固化组合物”亦称作“底漆”。

本发明中, 所有该可固化组合物的重量百分数均指未固化组合物的相应数据。

所述可固化组合物包含占该可固化组合物重量 25 - 60 %, 优选 30 - 55 %, 特别优选 35 - 50 % 的树脂组分, 所述树脂组分包含一种环氧树脂。合适的环氧树脂包括双酚 A 环氧树脂及线型酚醛清漆环氧树脂 (novolak epoxies) 或其共混物。特别优选一种改性环氧树脂, 它是双酚 A 二缩水甘油基醚聚合物和约占 10 % 的基于 4 - 缩水甘油基氧 -

N,N - 二缩水甘油基苯胺的多官能基树脂。此优选材料见售于 Ciba - Geigy, 商品名 Araldite™ XULY 366。树脂组分及环氧树脂优选在 20 °C 为液态。除环氧树脂之外, 树脂组分可含有非挥发性增塑剂, 例如邻苯二甲酸二丁酯、官能化环氧树脂稀释剂以及环氧树脂的混合物。

- 5 按重量计, 所述可固化组合物还含有 5 - 25 %, 优选 10 - 20 % 的固化剂, 所述固化剂包含至少两种组分。其中的第一组分是脂环胺或芳胺。合适的脂环胺例举如: 4,4'-亚甲基-二-(2-乙基-6-甲基环己胺)、1,3-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺及盖烷二胺。市售脂环胺有: Pacific Anchor 以 Amicure™ PACM 商品名出售的二环己基甲胺-4,4'
- 10 - 二胺以及 Pacific Anchor 以 Ancamine™ 1770、2049、2167X 和 2264X 商品名出售的其它脂环胺。合适的芳胺例举如: 4,4'-亚甲基-二-(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亚甲基-二-(2-异丙基-6-甲基苯胺)、4,4'-亚甲基-二-(2,6-二异丙基苯胺)、4,4'-亚甲基二苯胺、间亚苯基二胺和 4,4'-亚甲基-二-(2-乙基-6-甲基苯胺),
- 15 以及上述胺的共混物。市售芳胺包括: Rhone-Poulenc 的 CMD™ 8401 和 Uniroyal Chemicals 的 Tonox™ 60-40。使用脂环胺还是芳胺, 依合适固化条件及预期固化组合物的性质而定。例如, 芳胺仅在提高的温度下即一般高于 125 °C 下可使环氧树脂固化良好, 而未改性脂环胺在仅稍微提高的温度下如 50 - 80 °C 即可使环氧树脂固化良好。一般而言,
- 20 第一组分是主要组分, 即在固化剂中按当量计多于 50 %, 优选多于 60 %。

第二组分是一种聚酰胺胺。这一组分的功能在于提供与该聚合物热可活化密封剂的良好粘着力, 所述密封剂如一种热熔融胶粘剂, 它形成聚合物覆层的最里层。聚酰胺胺一般在较低温度下例如室温下固化。合适

25 的聚酰胺胺见售于 Henkel, 其商标为 Versamid, 例如 Versamid™ 140、125、115 和 150, 以及 Pacific Anchor 以 Ancamide 商标出售的产品如 Ancamide™ 260A、350A、375A 和 400。按当量计, 该第二组分一般占全部固化剂的 10 - 45 %, 优选 15 - 40 %, 特别是 25 - 40 %。

第一组分和第二组分两者皆为活性固化剂。为保证该组合物即使在

30 低于最佳混合比的情况下使用也能固化, 该固化剂通常还含有固化催化剂的第三组分。合适的固化催化剂举例如: 阴离子催化剂诸如金属烷氧

基化物、异氰脲酸酯，及含游离氨基的材料。一类特别优选的固化剂是叔胺。合适的叔胺例举如：吡啶、2,4,6-三(二甲基-氨基)苯酚、苜基二甲基胺、三亚乙基二胺以及1-甲基咪唑。一种市售叔胺(2,4,6-三(二甲基氨基)苯酚)可从Pacific Anchor获得，其商标为Ancamine K54。按占可固化组合物的重量百分数计。叔胺在组合物中优选较低的存在量，即低于10%，优选低于5%，具体讲是低于3%，特别是低于2%，更特别是低于1%。而且为了尽量减少叔胺挥发的副作用，使用的叔胺优选挥发度较低者，例如具有较高分子量和/或低蒸气压的那些。

固化剂的量选择为使环氧树脂与固化剂的化学计量比范围是1:0.8至1:1.5，优选1:0.9至1:1.3；特别优选1:1。另外，固化剂和固化剂共混物的量选择为使该固化组合物于不高于80℃温度下在约24小时之内达到相当的固化程度。“达到相当的固化程度”意指该组合物的固化程度已达到完全固化状态的至少50%，优选至少55%，具体讲是至少65%，特别是至少80%。80℃时，本发明的组合物优选在少于1小时例如2-30分钟内达到相当的固化程度。这一较高的固化速度有利于保证在短时间内实现与基材的良好结合，而这正是现场施工所要求的重要特点。

通常固化剂优选含有至少一种Bronsted碱。Bronsted碱是其分子能接受质子(即氢离子)的物质。已发现当可固化聚合物组合物形成于碱性组合物中时，可以实现牢固结合及优良抗阴极脱胶性能。为了保证固化后组合物的碱性，优选使用过量的Bronsted碱，即采用大于实现组合物固化所需的量。加入到本发明组合物中的Bronsted碱量通常在实现组合物固化所需量的基础上过量至少0.01摩尔，优选过量0.01-2摩尔。必须控制Bronsted碱的用量以避免生成硬度和抗阴极脱胶性能不足的固化聚合物组合物，因为存在过多的Bronsted碱可能对上述两种性质带来消极影响。而且由于过量Bronsted碱的存在降低固化聚合物组合物的Tg，有必要保证其过量限制在既能达到提高结合力和抗阴极脱胶性能的目的，而又不致使Tg降至所需之下。多数应用情况下的Tg优选至少为80℃，更优选至少90℃，特别是至少100℃，一般而言，Tg较高的可固化组合物在高温下性能更好。

该可固化组合物中还存在惰性无机填料，以占全部可固化组合物的

重量计，其存在量为 20 - 65 %，优选 25 - 60 %，具体为 30 - 55 %。一般而言，惰性填料的填充量愈大，获得的抗阴极脱胶性能愈好。组合
5 物中填料量的一个限制因素是组合物粘度。该无机填料可含有一种或多
种下述物质：硫酸钡、锌钡白（即硫酸钡、硫酸锌和硫化锌的混合物）、
云母和二氧化钛。为使混合良好，填料粒度优选低于 $5\mu\text{m}$ ，更优选低于 $3\mu\text{m}$ ，
具体地讲是低于 $2\mu\text{m}$ ，例如 1 - $2\mu\text{m}$ 。为有助于无机填料的分散，它可
用偶合剂或分散剂涂敷。

该可固化组合物还可含有其它添加剂，其量按占该可固化组合物重
量计为至多 10 %，优选至多 8 %，具体是至多 6 %。这些添加剂包括触
10 变剂如粘土、颜料（如炭黑或二氧化钛）、偶合剂（如硅烷）、表面活
性剂、分散剂、稳定剂、操作助剂、金属减活剂、增粘剂、粘合促进剂、
羟基化合物（如脂肪醇或水）和其它试剂。另外，该可固化组合物重量
的至多 5 % 可为溶剂。按可固化组合物重量计，其中优选含有少于 5 %，
具体讲是少于 3 %，特别是少于 2 %，例如 0 - 2 % 的溶剂，以尽量缩
15 短固化时溶剂蒸发的时间。但在某些应用下为了达到施用该可固化组
合物的合适粘度，有必要使用溶剂。

该可固化组合物在施用到基材上之前已混合。混合可采用任何常规
工艺实现，为尽量延长该可固化组合物有用的贮藏寿命，该可固化组
合物优选以两部分方式提供。这两部分中通常在第一部分（即部分 A）中
20 包含环氧树脂，在第二部分（即部分 B）中包含固化剂，二者可刚好在
施用于基材上之前于现场混合。两部分中的一部分或全部皆为可含有惰
性无机填料和其它添加剂。为了混合方便，两部分优选基本相同的粘度。
另外该两部分可含不同颜料以便于观察两部分形成的均一混合物，如当
混合组合物颜色均匀时。如果该组合物的确定包括两部分，依使用情况
25 不同两部分的混合比可以调整，但按重量比计，部分 A：部分 B 一般在
40 份：100 份至 100 份：10 份之间，优选 100 份：100 份至 100 份：25
份之间。无论该可固化组合物为一部分、两部分或更多部分的形式，其
未固化状态经根据 ASTM D - 93（封杯法）或等同方法测定其闪点的
结果（其公开内容此处引为参考）为高于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ （ 140°F ），优选高于
30 $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ （ 200°F ）。这一高闪点允许该可固化组合物运输时无需额外注意。

本发明组合物保护的基材优选伸长型基材，尤其是圆柱形基材如管

线或管道。基材优选为金属，例如铁、钢或钢合金。本发明的方法可用于将聚合物涂层粘着于基材之上及保护暴露的金属基材。该可固化组合物可在基材上施用一层或多层。后续涂层可直接施用于前一涂层或者施用于与涂层后紧密接触的聚合物层。该可固化组合物的施用量可形成
5 0.05 - 0.76mm (0.002 - 0.030 英寸)，优选 0.05 - 0.64mm (0.002 - 0.025 英寸)，特别优选 0.05 - 0.25mm (0.002 - 0.010 英寸)，尤其是 0.08 - 0.18mm (0.003 - 0.007 英寸) 的固化涂层。

施用该可固化组合物之前，基材可预热至最高 120 °C，优选最高 100 °C，特别优选最高 90 °C，尤其优选最高 80 °C。更高的预热温度是不希望的，因为它导致该可固化组合物的固化速度太快，限制该可固化组合物与聚合物覆层最里层相互作用的程度。预热可通过焊炬或其它外部热源实现，或者如果基材是填充的管线，则可通过管线内的热流体或其它物质预热。
10

在令其达到相当固化程度之前，亦即当其基本未固化时，该可固化组合物用包括一个或多个聚合物层的聚合物覆层覆盖。该聚合物覆层可以任何合适的方法施用，例如挤出、喷涂、缠绕、收缩、压合、涂漆、浸涂或静电沉积。
15

虽然在某些应用中适于使用单层聚合物，但优选的聚合物覆层包含两层或更多层，尤其在为管线等基材提供保护时如此。如有两层则该里层将与该可固化组合物接触。包含聚合物覆层的诸层可为相同或各异的材料，可有相同或各异的理化性质。通常优选各层互不相同以得到不同结果。例如，最里层通常是能与可固化组合物相互作用的未固化聚合物热可活化密封剂。一类优选的热可活化密封剂是热熔融胶粘剂。该热熔融胶粘剂可为任何用于将保护涂层联结于金属的常规密封剂，尤其是常
20 用于使涂层与阴极保护的管线联结的密封剂，以使之免遭腐蚀、摩擦损伤或冲击损伤。这些热熔融胶粘剂包括那些基于热塑性聚酰胺、聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚硫化物的胶粘剂，特别优选基于聚酰胺、亚乙基共聚物或亚乙基三元共聚物的热熔融胶粘剂。尤其优选的是含有亚乙基共聚物或亚乙基三元共聚物的热熔融胶粘剂，例如乙烯与下述物质中的一种
25 或多种的共聚物或三元共聚物：乙酸乙烯酯、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸或丙烯酸烷基酯例如丙烯酸乙酯。如需较高温度如高于 100 °C 的
30

保护, 则该胶粘剂优选含有聚丙烯或改性聚丙烯, 这些在美国专利申请第 07 / 984,860 号 (Pieslak 等, 申请日为 1992 年 12 月 3 日) 和国际专利申请 PCT / US 93 / 11686 (Raychem Corporation, 申请日为 1993 年 12 月 2 日) 中已有讨论, 其公开内容并入此处, 引为参考。该胶粘剂还可含有多种添加剂, 例如蜡、橡胶、稳定剂及颜料。其最里层一般通过涂漆、喷涂或其它方便的方法施用于最外层的一个表面上。

该最外层优选为预成型制品。最外层特别优选为热回复聚合物制品, 其一般形态为套、片材、管材或带材。该制品的聚合物材料在生产过程中已被交联, 以提高其预期的空间收缩性 (dimensional recovery)。

一种制备热回复制品的方法包括: 将该聚合物材料成形至预期的热稳定形态, 然后使该聚合物材料交联, 将制品加热至该聚合物的结晶熔点 (或者对于无定形材料为聚合物的软化温度) 以上, 使该制品变形, 在变形后的状态下冷却之以保持制品变形后的状态。使用时, 由于制品变形后的状态是热不稳定的, 通过焊炬 (torch) 或其它热源施加的热作用将使制品恢复其原始热稳定外形, 而且在许多应用中, 该制品被设计成收缩于基材之上。最外层在基材上起环境保护层的作用, 并且重要的是应使该可固化组合物在不会致使最外层熔融或流动的温度下固化。虽然在某些应用中可以使用弹性体或橡胶例如丙烯酸类橡胶、EPDM、丁腈橡胶或丁基橡胶, 但是最外层优选含有聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯。如同最里层, 最外层可以含有添加剂例如蜡、橡胶、稳定剂、交联促进剂和颜料。

本发明的可固化组合物特别有益于提供良好的抗阴极脱胶性能。当为防止钢管中的铁腐蚀而向管材施加电流时, 其结果是发生阴极脱胶。施加电流对用于将保护涂层连结于管材上的许多胶粘剂组合物产生负作用, 导致连结变弱, 胶粘剂从管材上脱离, 使管材的局部表面暴露到环境中的腐蚀性条件下。

本发明的可固化组合物可用于制造本发明的一种组件。一种基材, 通常为伸长型基材如管材或管连接件, 被用包含本发明可固化组合物的第一涂层至少部份地涂布。该第一涂层与第二涂层相接触并且优选地被第二涂层完全包围或覆盖, 所述第二涂层是热可活化密封剂例如热熔密封胶粘剂。第二涂层与第一涂层相互作用, 形成牢固结合, 这一般是该可固化组合物固化过程中发生的相互作用导致的。第二涂层优选地被第三

涂层完全包围或覆盖，所述第三涂层是聚合物覆层。该聚合物覆层可为带材、套、管、片材、膜或其它自支持（self-supporting）层。通常该聚合物覆层为预成形热回复制品，它能与该覆层收缩其上（on recovery）的基材形状一致。为使用方便，第二涂层常与第三涂层相连（例如通过涂漆或刷涂），这是在使第二涂层与第一涂层接触前进行的。

本发明由附图加以说明。其中附图 1 表示本发明的一个组件。其形态为聚合物管的热回复制品 2 收缩于基材 4（为管材）之上。该管材已用可固化组合物 6 形成的底漆层涂布。胶粘剂层 8（可为热回复制品 2 的一部份）位于可固化组合物 6 和热回复制品 2 的背衬层（backing layer）10 之间。

图2所示为沿图 1 中直线 2 - 2 的断面图。此图中可见底漆层 6、胶粘剂层 8 及聚合物背衬层 10。

本发明通过如下实施例加以说明。

实施例 1 - 8

表 I 中列出的各实施例的成分按如下方法混合：使 100 克环氧树脂（部份 A）与特定量经预混合的剩余成分（部分 B）共混，得到按重量百分比给出的一定比例的可固化组合物。各组合物涂布于基材上。在用热机械分析仪（TMA, thermal mechanical analyzer）测定玻璃化转变温度之前，令其在室温（25℃）下固化 7 天，80℃下固化 16 小时，或者 120℃下固化 16 小时。

各可固化组合物的抗阴极脱胶性能按 ASTM G - 42 的程序测定，其公开内容并入此处，引为参考。试验中，将一段外径 57mm（2.25 英寸）、长 0.3 米（12 英寸）的刚经喷丸清理的钢管预热至 80℃，然后将该可固化组合物涂布于管表面。一个热回复外层与热熔融胶粘剂施用于该涂布管，所述热回复外层由包含高密度聚乙烯、乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯二烯基橡胶（EPDM）、炭黑和抗氧化剂的组合物制成，所述热熔融胶粘剂包含乙烯、丙烯酸乙酯和丙烯酸的三元共聚物，并经丙烷焊炬加热收缩。用水密端帽密封将浸没的管端。在管中央将背衬及胶粘剂钻 - 6mm(0.24 英寸) 的孔（holiday），但不穿透管子，以在该点露出金属表面。该管然后浸没于电解质溶液中，所述电解质溶液包含水及各占 1%（重量）的氯化钠、硫酸钠以及碳酸钠。对管施加 1.5 伏的电压，

这样使管在电解质溶液里成为阴极，该溶液里同时还有一个牺牲阳极。试样和电解质溶液在 80 °C 保持 30 天。将该管移出，检查孔周围的区域，以确定脱胶程度。孔周围脱胶区域的大略半径测量后记录下来，单位为毫米(mm)。

- 5 含有高水平无机填料的组合物具有良好的阴极脱胶性能，即其脱胶半径小于 25mm。

表 I

材料/试验	实施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
环氧树脂 1	45.1%	67.9%	63.2%	48.8%	66.2%	46.5%	50.0%	61.2%
胺 1	6.1%	3.2%	3.9%	5.1%	6.9%	2.9%	2.4%	8.3%
胺 2	14.3%	18.2%	22.1%	11.9%	16.1%	16.2%	13.4%	19.4%
填料1	30.9%	6.1%	6.6%	31.0%	6.3%	30.7%	30.9%	7.0%
添加剂	3.6%	4.6%	4.2%	3.2%	4.5%	3.7%	3.3%	4.1%
15 计量比	1:1.3	1:1	1:1.3	1:1	1:1	1:1.3	1:1	1:1.3
部分 B(克)	121.5	47.3	58.3	105.0	51.0	114.9	100.0	63.4
80 °C 的 CD 值	19.5	55.5	73.5	14	37	22.5	17.5	62.5
Tg(7 天/25 °C)	44.3	46.3	49.4	41.0	42.8	45.8	44.1	47.5
Tg(16 小时/80 °C)	94.2	98.2	97.7	95.5	94.9	94.9	95.9	96.4
20 Tg(16 小时/120 °C)	96.2	144.4	113.9	135.1	138.8	111.9	141.4	106.6

表 I 的说明:

环氧树脂 1 是双酚 A 二缩水甘油醚聚合物及约 10 % 的基于 4 - 缩水甘油基氧 - N,N - 二缩水甘油基苯胺的多官能树脂，由 Ciba-Geigy 以 Araldite™ XULY 366 商品名出售。这是部分 A。

胺 1 是聚酰胺胺，由 Henkel 以 Versamid™ 140 商品名出售。

胺 2 是芳胺，由 Rhone-Poulenc 以 CMD™ 8401 商品名出售。

填料 1 是硫酸钡（重晶石），其粒径小于 5 μ m，Whittaker, Clark & Daniels 出售。

30 添加剂是触变胶、炭黑、氨基硅烷、流动控制/均化剂及醇试剂。

计量比是环氧树脂与固化剂的计量比。

部分 B 是加入到 100 克部分 A 中的部分 B 的总量。

80 °C CD 值是 80 °C 测定的阴极脱胶半径 (单位为 mm)。

T_g 代表不同条件下固化后组合物的玻璃化转变温度。

实施例 9 (对比实施例)

- 5 为试验比较本发明组合物与常规熔融粘附环氧树脂粉末的性能, 按照美国专利第 3,876,606 (Kehr, 1975 年 4 月 8 日) 的实施例 1 制备了一种组合物, 其公开内容并入此处, 引为参考。一种组合物被制成粉末形态并涂布到预热至 230 °C 的管材上, 所述组合物重量计含有约 42.6% 聚
10 缩水甘油基醚、0.4% 流动控制剂、0.4% 催化剂 (2,4,6 - 三(二甲基氨基)苯酚), 2.1% 颜料(氧化铬及二氧化钛), 0.1% 卤化酞菁、51.1% 硫酸钡和 3.3% 壬二酸二酰肼。该粉末迅速熔融形成固体涂层。如上所述该管按 ASTM G - 42 的程序在三种不同条件下试验: 60 °C、6 伏、6
15 天; 60 °C、1.5 伏、30 天; 和 80 °C、1.5 伏、30 天。示于表 II 的结果表明涂层在这三种条件下都降解了, 起皮严重以至于涂层可从管上完全剥离。

实施例 10 至 13

- 按实施例 1 至 8 的程序制备示于表 III 的可固化组合物。实施例 12 是对比实施例。各组合物均包含两部分, 部分 A 包含环氧树脂, 部分 B 包含固化剂。对于 60 °C 测试, 组合物涂布于预热到 60 °C 的管上; 对于
20 80 °C 测试, 组合物涂布于预热到 80 °C 的管上, 接着用如上所述的涂布了胶粘剂的聚乙烯覆层覆盖。对于 60 °C 的测试, 胶粘剂层包含乙烯、乙酸乙烯酯和甲基丙烯酸的三元共聚物; 对于 80 °C 的测试, 胶粘剂包含聚乙烯、乙酸乙烯酯以及丙烯酸的三元共聚物。然后在如实施例 9 的相同条件下测量阴极脱胶性能。结果示于表 II, 它表明本发明的组合物一般在
25 60 °C 和 80 °C 下性能良好。阴极脱胶半径小于 25mm 被认为性能良好。

- 对于实施例 10 及 13, 其 23 °C、60 °C、80 °C 的脱胶性能按 ASTM D - 1000 的公开内容进行了测量, 其公开内容并入此处, 引为参考。另外, 对于实施例 10 在 110 °C 进行了一次试验。该试样如美国专利申请第 07/984,806 号及国际专利申请第 PCT/US 93/11686 号所述, 使用聚丙烯基胶粘剂以及聚丙烯覆层。在剥离试验中, 该段带有可固化组合物以及收缩的胶粘剂涂布聚合物覆层的管被切成宽 25mm (1 英寸) 的试样。
30

5 各试样按平行于管的方向切割，以得到夹持于 Instron™ 试验机的夹爪的自由端。使试样在试验机的热室 (thermal chamber) 中在所需温度 (23 °C、60 °C、80 °C 或 110 °C) 达到平衡后，该 Instron™ 试验机的爪分离速度设定为 51 毫米/分钟 (2 英寸/分钟)。将该层从管上剥离所需的力记录为磅/线英寸 (pli)。结果示于表 IV。除一个情形之外，所有情形中均出现与聚合物覆层胶粘失败。该例外情形以 “ AP ” 标明，表明了与底漆物胶粘失败。

表 II

10 阴极脱胶结果 (半径: mm)

试验条件	实 施 例				
	9	10	11	12 ⁺	13
60 °C / 6 伏 / 6 天	B, D*	6	AP*	11	-
60 °C / 1.5 伏 / 30 天	B, D	7	AP	12	11
80 °C / 1.5 伏 / 30 天	TD	13	20	TD	16

*表 II 的说明:

B 表示涂层起皮。

D 表示涂层有一定程度降解。

15 TD 表示涂层完全降解，从管上完全剥离。

AP 表示底漆物胶粘失败。

+ 表示对比实施例。

表 III
重量百分比表示的配方

材料	实施例			
	10	11	12	13
环氧树脂 1	50.0	50.0		47.8
环氧树脂 2			51.3	
胺 1	5.0	11.6		4.6
胺 2		5.0		
胺 3			23.7	
胺 4			4.9	
胺 5	9.8			9.0
胺 6	1.0			0.9
填料 1	30.4	30.3		31.9
填料 2			15.7	3.8
添加剂 1	3.8	3.1		2.0
添加剂 2			4.4	
填料 1 的配置	100% B	100% B		34.2% A 65.8% B
填料 2 的配置			100% A	100% A
A/B 混合比	100/100	100/100	100/40	100/60

表 III 的说明:

环氧树脂 1 为双酚 A 二缩水甘油基醚聚合物与约 10 % 多官能基树脂的混合物, 所述多官能基树脂基于 4 - 缩水甘油基氧 - N,N - 二缩水甘油基苯胺, 所述环氧树脂 1 见售于 Ciba-Geigy, 其商品名为 AralditeTM XULY 366

环氧树脂 2 为双酚 A 环氧树脂, 见售于 Shell, 其商品名称为 EponTM 828。

胺 1 为聚酰胺胺, 见售于 Henkel, 其商品名为 VersamidTM 140。

胺 2 为芳胺, 见售于 Rbone-Poulenc, 其商品名为 CMDTM 8401。

胺 3 为聚酰胺胺, 见售于 Henkel, 其商品名为 VersamidTM 125。

胺 4 为 DMAPA (二甲氨基丙基胺)。

- 胺 5 为脂环胺，二环己基甲胺 - 4,4 - 二胺，见售于 Pacific Anchor，其商品名为 Amicure™ PACM。
- 胺 6 为叔胺，2,4,6 - 三（二甲基氨基甲基）苯酚，见售于 Pacific Anchor，其商品名为 Ancamine™ K54。
- 5 填料 1 是硫酸钡（重晶石），粒径小于 5 μ m，见售于 Whittaker, Clark & Daniels。
- 填料 2 是锌钡白，粒径小于 5 μ m，见售于 Sachtleben Chemie GmbH。
- 添加剂 1 是如下物质的混合物：触变胶、炭黑、氨基硅烷、流动控制/均化剂以及醇试剂。
- 10 添加剂 2 是炭黑、硅烷及流动控制/均化剂的混合物。
- 填料 1 的配置表示填料 1 处于两部分可固化组合物中的部分 A 还是部分 B。
- 填料 2 的配置表示填料 2 处于两部分可固化组合物中的部分 A 还是部分 B。
- 15 A/B 混合比例表示 A、B 相混合的各自的重量分数。

表 IV

剥离强度（磅/线英寸）

实施例	60 °C 试样		80 °C 试样		110 °C 试样	
	23 °C	60 °C	23 °C	80 °C	23 °C	110 °C
10	22.5 AP	1.1	14.5	2.2	20.2	0.7
14	25.0	0.7	18.7	1.2	-	-

