



УКРАЇНА

(19) **UA** (П) 27979 (із, C2(51) 6 C09D5/00, B05C7/08, B05C7/06,
B05D7/22МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ОЛИГОЭФИРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТЬ, ЯКА ПОЛІМЕРИЗУЄТЬСЯ, СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТЬ НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛЕВИХ ВИРОБІВ І ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ СПОСОБУ

(21)95104594

(22)20.10.1995

(24)16.10.2000

(33)UA

(46) 16.10.2000, Бюл. № 5, 2000 р.

(72) Веселовський Роман Олександрович, Ляшенко Борис Артемович

(73) Веселовський Роман Олександрович, Ляшенко Борис Артемович, UA

(56) SU, ас № 1797616, АЗ, МПК C09D 175/14, 1993.

(57) 1. Олигоэфирная полимеризуемая композиция для защитных покрытий, содержащая смесь ненасыщенного олигоэфира и сшивающего агента, по меньшей мере, один инициатор полимеризации в достаточном количестве, по меньшей мере, один подходящий ускоритель в достаточном для регулирования жизнеспособности количестве, комплексную поверхностно-активную присадку и дисперсный минеральный наполнитель, **отличающаяся** тем, что комплексная поверхностно-активная присадка содержит оксиэтилированный эфир алкилфенола (ОЭАФ) общей формулы

где $n=8-10$ и $t=6-12$ и алкилполибензилпиридиний хлорид (АПБПХ) общей формулы

где $n=6-8$ и $t=1-4$

2. Олигоэфирная полимеризуемая композиция по п. 1, **отличающаяся** тем, что в расчете на 100 массовых частей смеси олигоэфира и сшивающего агента указанные ингредиенты взяты в следующем соотношении (в массовых частях)-

- | | |
|--|-------------|
| - инициатор (ы) полимеризации | 0,1 - 5,0 |
| - ускоритель полимеризации | 0,01 - 2,0 |
| - комплексная поверхностно-активная присадка | 6,02 - 8,20 |
| - дисперсный минеральный наполнитель | 5,0-100 |

3. Олигоэфирная полимеризуемая композиция по п.2, **отличающаяся** тем, что указанные ингредиенты комплексной поверхностно-активной присадки взяты в следующих количествах (в массовых частях).

- | | |
|-------|-----------|
| ОЭАФ | 6,0 - 8,0 |
| АПБПХ | 0,02-0,20 |

4. Олигоэфирная полимеризуемая композиция по п.1, **отличающаяся** тем, что дисперсный минеральный наполнитель взят в виде чешуек толщиной 0,1-20 нм и диаметром 0,1-5,0 мм.

5. Олигоэфирная полимеризуемая композиция по п.1, **отличающаяся** тем, что в качестве олигоэфира она содержит олигоmaleинат, выбранный из группы, состоящей из:

- продукта взаимодействия диэтиленгликоля с maleиновой и фталевой кислотами,
- продукта взаимодействия триэтиленгликоля с maleиновой и адипиновой кислотами и
- продукта взаимодействия оксиалкилированного дифенола с maleиновой и изофталевой кислотами, а

в качестве сшивающего агента она содержит мономер, выбранный из группы, состоящей из стирола, диметакрилата триэтиленгликоля и метилметакрилата

6. Способ нанесения защитных покрытий на поверхности металлических изделий, предусматривающий предварительную очистку поверхности металла от механически удаляемых загрязнений, подачу в зону выполнения работ порции полимеризуемой композиции, ее распределение по поверхности, калибровку "сырого" покрытия по толщине и выдерживание полимеризуемого материала до отверждения, **отличающийся** тем, что металл покрываемого изделия перед калибровкой покрытия по толщине физически активируют до дробления остатков плотных загрязнений и обнажения ювенильной поверхности под слоем полимеризуемой композиции.

7. Способ по п. 6, **отличающийся** тем, что физическую активацию металла под слоем полимеризуемой композиции осуществляют иглофрезерованием.

8. Способ по п. 7, **отличающийся** тем, что механическое удаление загрязнений перед подачей полимеризуемой композиции проводят иглофрезерованием.

9. Способ по п. 6, **отличающийся** тем, что физическую активацию металла под слоем полимеризуемой композиции осуществляют электроискровой обработкой с подачей импульсов через металлическую щетку.

10. Способ по п. 9, **отличающийся** тем, что механическое удаление загрязнений перед подачей

СМ
0

0>

СМ

полимеризуемой композиции проводят электроискровой обработкой с подачей импульсов через металлическую щетку.

11. Способ по п. 10, **отличающийся** тем, что в качестве щетки для электроискровой обработки перед подачей полимеризуемой композиции используют иглофрезу.

12. Устройство для нанесения защитных покрытий на поверхности металлических изделий, имеющее связанные общим опорным элементом средство для нанесения слоя полимеризуемой композиции на поверхность металлического изделия и средство калибровки нанесенного слоя по толщине, **отличающееся** тем, что средство для нанесения слоя полимеризуемой композиции на поверхность металлического изделия имеет замкнутый объем, по меньшей мере, частично заполняемый полимеризуемой композицией, средство калибровки нанесенного слоя по толщине выполнено, по меньшей мере, в виде одного упругого элемента, закрепленного в средстве для нанесения слоя полимеризуемой композиции с возможностью контакта с покрываемой поверхностью, а внутри указанного замкнутого объема установлено средство для обнажения ювенильной поверхности металла под слоем полимеризуемой композиции.

13. Устройство по п. 12, **отличающееся** тем, что указанное средство для обнажения ювенильной поверхности металла выполнено в виде иглофрезы.

14. Устройство по п. 13, **отличающееся** тем, что перед средством для нанесения слоя полимеризуемой композиции на поверхности металлических изделий установлена дополнительная иглофреза.

15. Устройство по п. 12, **отличающееся** тем, что указанное средство для обнажения ювенильной поверхности металла выполнено в виде металлической щетки, которая подключена к генератору электрических импульсов для обеспечения электроискровой обработки поверхности под слоем полимеризуемого материала.

16. Устройство по п. 15, **отличающееся** тем, что перед средством для нанесения слоя полимеризуемой композиции на поверхности металлических изделий установлена дополнительная металлическая щетка, которая подключена к собственному генератору электрических импульсов для обеспечения предварительной электроискровой обработки поверхности перед нанесением слоя полимеризуемого материала.

17. Устройство по п. 16, **отличающееся** тем, что указанная щетка выполнена в виде иглофрезы.

Предлагаемая группа взаимосвязанных изобретений относится к технологии формирования защитных преимущественно антикоррозионных полимерных покрытий на металлических изделиях, а более конкретно.

к качественному и количественному составу полимеризуемых олигоэфирных композиций;

к способу нанесения защитных покрытий из указанных композиций и к конструкции устройства для осуществления способа.

Упомянутые изобретения наиболее эффективно могут быть использованы при ремонте подземных водо-, газо-, нефте- и иных трубопроводов без сплошного вскрытия трубопроводных трасс, и применимы при строительстве и ремонте металлических резервуаров для хранения жидкостей или газов, и при ремонте металлических корпусных деталей судов типа настила палубы, обшивки корпуса и т.п.

Проблема защиты от разрушающего воздействия окружающей среды и проблема восстановительного ремонта по месту расположения не имеют общепризнанных решений из-за чрезвычайного разнообразия конструкций и условий эксплуатации металлических изделий.

Например, известно, что для защиты внутренней поверхности стальных труб от коррозии используют¹

чистый поливинилхлорид, из которого формируют трубчатые вкладыши, вводимые в защищаемые от коррозии трубы и закрепляемые путём нагрева в печах до размягчения при продувке горячего воздуха и последующего охлаждения (Дзайре то пурсэсу = Curr. Adv. Mater. and Proc.-1990, V.3, №2, P.695; Яп.);

различные порошкообразные термопласты, которые в виде газовых суспензий, приготавлива-

емых в аппаратах для псевдооживления, продувают через нагретые трубы до налипания на их внутреннюю поверхность слоев полимера заданной толщины, с последующим закреплением полученных покрытий охлаждением (заявка Франции № 9016220);

комбинации различных по составу и агрегатному состоянию материалов, из которых первый (полимерный) материал - подобно описанному выше - наносят из порошка в качестве праймера, а второй (олигомерный) материал наносят на слой праймера, служащего катализатором отверждения олигомеров (акцепт заявка Великобритании 2094178).

Очевидно, что использование указанных и подобных указанным материалов, способов и оборудования может дать хорошие результаты только в стационарных контролируемых заводских условиях, когда покрытия наносят на чистые поверхности ещё не бывших в эксплуатации труб.

Трубы же, длительное время работавшие в подземных трубопроводах, обычно имеют сквозные дефекты и разнотолщинность стенок, а на внутренних поверхностях - отложения в виде разнообразных по форме, размерам, плотности и химическому составу конгломератов, в которых обычно присутствуют¹

во-первых, продукты химической коррозии, вызываемой действием воды и присутствующих в почве кислот,

во-вторых, продукты электрохимической коррозии, совместно вызываемой указанными химическими агентами и блуждающими в почве электрическими токами (такие токи особенно заметны в местах прокладки подземных электрических кабелей параллельно трубопроводным коммуникациям);

в-третьих, присутствовавшие в транспортируемых жидких или газообразных средах механические примеси и,

в-четвёртых, химически связанная и свободная вода (поскольку полная осушка полостей подземных трубопроводов весьма затруднительна и энергетически невыгодна, а нередко - и невозможна).

Следует также учесть, что теплопроводность (особенно • влажных) грунтов довольно высока, а их температура на глубине нескольких метров под дневной поверхностью, как правило, низка и в среднем редко превышает 10 град. С.

Поэтому нередко попытки найти обходные решения проблемы восстановительного ремонта подземных трубопроводов, не требующие учёта перечисленных факторов.

Один из примеров таких решений известен из статьи "Fiberglass rejuvenates steel piping" (Can Chem. Process, 1981, V65, № 3) Согласно этому решению, в корродированные трубопроводы вставляют с кольцевым зазором гильзы, заранее изготовленные из стеклопластика с эпоксидным связующим, а кольцевой зазор заполняют герметиком с гидравлическим вяжущим (те. цементным раствором)

Такое решение вполне приемлемо при ремонте относительно коротких прямолинейных участков подземных трубопроводов при условии, что допустимо уменьшение площади поперечного сечения и, соответственно, пропускной способности отремонтированного трубопровода.

Однако большинство подземных трубопроводов, проложенных в городах с исторически ценной застройкой, как правило, имеет весьма причудливые в плане трассы с переменной глубиной залегания.

Поэтому потребность в поиске эффективных решений вышеуказанных проблем с учётом также перечисленных выше осложняющих факторов остаётся весьма актуальной.

Эти решения должны удовлетворять комплексу труднсовместимых требований, а именно.

обеспечивать высокую адгезию готовых защитных (и герметизирующих) покрытий к материалу (обычно стали или чугуна) ремонтируемых труб,

быть применимыми при ремонте подземных трубопроводов с переменными направлениями трассы и площадями поперечных сечений;

требовать как можно меньших удельных затрат (в особенности - тепловой) энергии.

Одна из попыток совокупного выполнения этих требований известна из акцептованной заявки Японии 57-184476 (опубликована 13.11.82)

В качестве полимеризуемого материала для нанесения защитных покрытий на внутренние поверхности трубопроводов в указанной заявке предусмотрена смесь эпоксидной смолы с отвердителем.

Способ нанесения покрытия предусматривает введение порции указанной смеси в торец трубы на выделенном участке трубопровода, продувку полости трубы сжатым воздухом для предварительной обматки поверхности, калибровку "сырого" покрытия по толщине проталкиванием упругого шара сквозь трубу (включая и изогнутые участки)

и отвержение покрытия.

Основным устройством для осуществления такого способа служит компрессор, а вспомогательным средством - упомянутый упругий шар.

Однако эпоксидные полимеризуемые композиции обычно могут быть нанесены на защищаемые поверхности только после их тщательного осушения, что практически невыполнимо при ремонте подземных трубопроводов. Кроме того, даже отличающиеся высокой адгезионной активностью жидкие при комнатной температуре эпоксидные смолы далеко не всегда способны эффективно смачивать металлические поверхности при пониженных (и тем более - отрицательных по шкале Цельсия) температурах. Соответственно, становятся практически невозможными как введение их смесей с отвердителями в ремонтируемые трубы сжатым воздухом, так и калибровка толщины "сырых" покрытий с помощью упругих шаров.

Поэтому для ремонта подземных трубопроводов предпочтительно использовать такие полимеризуемые композиции, которые по адгезионной активности не уступали бы эпоксидным смолам и были бы не менее удобны при нанесении защитных покрытий на поверхности труб в подземных городских коммуникациях с использованием простейшего оборудования, но при этом допускали бы регулирование вязкости в весьма широких пределах и отверждались бы без нагрева в широком диапазоне температур.

Ныне уже известен класс таких полимеризуемых композиций на основе ненасыщенных олигоэфиров с добавками инициаторов полимеризации, дисперсных наполнителей и различных функциональных присадок, например, ускорителей или замедлителей полимеризации.

Из числа таких композиций к предлагаемой по технической сущности наиболее близка полимеризуемая олигоэфирная композиция по авторскому свидетельству SU 1797616 АЗ, в которой содержатся (в массовых частях):

- олигоэфир (ненасыщенная полиэфирмалеиновая смола);	100,0
- сшивающий агент и поверхностно-активное вещество (продукт взаимодействия аллилового спирта с толуолдиизоцианатом);	3,5 - 18,6
- модифицирующий олигомер (макродиизоцианат);	31,4-45,5
комплексная поверхностно-активная присадка:	
- спирт теломер полифторированный;	3,0 - 7,0
- блоксополимер полиорганосилоксана и лиоксипалкилена;	0,3 - 0,6
- замедлитель полимеризации (продукт взаимодействия малеиновой кислоты с диэтанололамином);	0,3 - 0,6
- минеральный наполнитель (аэросил АМ);	2,0-3,0
- инициатор полимеризации (перекись метил этил кето на или изопропилбензола),	2,0 - 6,0
- ускоритель полимеризации (нафтенат Со)	4,0 - 8,0

Для нанесения "сырых" покрытий описанного состава вполне пригодны способ и устройство, известные из заявки ФРГ 3147396

Способ предусматривает:

- предварительную очистку поверхности металла от механически удаляемых загрязнений;
- подачу (в частности, заливку) а выделенную для ремонта секцию трубопровода порции полимеризуемой композиции;
- её распределение (размазывание) первым скребком по внутренней поверхности трубы, калибровку "сырого" покрытия по толщине вторым скребком и выдерживание полимеризуемого материала до отверждения. Устройство для осуществления описанного способа состоит из четырёх частей, последовательно сочленённых на общем опорном элементе (стержне)

первой направляющей и первой скребковой секций, образующих средство нанесения слоя полимеризуемой композиции на поверхность, и второй направляющей и второй скребковой секций, служащих средством калибровки толщины слоя полимеризуемой композиции.

Обе направляющие секции состоят из U-образных упругих скоб, концы которых радиально отогнуты и прикреплены к указанному стержню, а средние части ориентированы вдоль геометрической оси этого стержня. Вторая направляющая секция установлена на стержне с возможностью осевого возвратно-поступательного перемещения.

Скребок первой секции имеет постоянный диаметр, заметно меньший диаметра ремонтируемого трубопровода в его наиболее узкой части, а скребок второй секции состоит из двух конусов:

наружного, который выполнен из упругого материала и жёстко закреплён на стержне, и внутреннего, который выполнен из более жёсткого материала и связан со второй подвижной направляющей секцией.

Вязкость и жизнеспособность описанной выше полимеризуемой композиции может регулироваться в весьма широких пределах, а присутствие в ней изоцианатов и поверхностно-активных веществ (в роли которых использованы спирт теломер полифторированный и блоксополимер полиорганосилоксана и полиоксиалкилена, обеспечивает её применимость для формирования антикоррозионных покрытий во влажной среде.

Однако изоцианаты способны вступать в неконтролируемую реакцию с влагой независимо от её источника. Поэтому их нельзя заранее смешивать с олигоэфирами, всегда содержащими остаточные количества воды и свободные реакционно-способные гидроксильные и карбоксильные группы. Поэтому же их использование в композициях для подземных ремонтных работ не только существенно уменьшает возможность регулирования жизнеспособности и времени отверждения таких композиций, но и практически исключает получение сплошных антикоррозионных и герметизирующих покрытий по всей поверхности ремонтируемых трубопроводов. Этот нежелательный эффект обусловлен выделением углекислого газа при взаимодействии изоцианатных групп с водой и локальным вспениванием материала покрытий.

В связи с изложенным, в основу изобретения положена задача путём дополнительной физико-химической активации материала "сырого" покрытия и усовершенствования условий и средств его формирования и отверждения, создать такой тех-

нологический комплекс, который обеспечивал бы существенно более надёжное сплошное сцепление материала покрытий с влажной и содержащей механически неудаляемые загрязнения подложкой и, тем самым, повышал бы надёжность антикоррозионной защиты и герметизации труб подземных трубопроводов. Более конкретно задача изобретения заключается в том, чтобы

путём усовершенствования качественного и количественного состава создать такую полимеризуемую олигоэфирную композицию, в которой при подземном ремонте трубопроводов исключалось бы протекание неконтролируемых химических реакций и тем самым обеспечивалась бы сплошность готовых покрытий при достаточной адгезионной и когезионной прочности;

путём дополнения новыми операциями создать такой способ нанесения защитных покрытий на металлические изделия, который обеспечивал бы оптимизацию вида, интенсивности и длительности дополнительного активирующего физического воздействия на покрываемую поверхность и на полимеризуемую композицию и способствовал бы обеспечению сплошности готовых покрытий;

путём усовершенствования конструкции создать такое устройство, которое бы наиболее оптимальным образом осуществляло способ нанесения покрытий с использованием полимеризуемой композиции.

Поставленная задача в первой части основной решена тем, что в полимеризуемую олигоэфирную композицию, содержащую смесь ненасыщенного олигоэфира и сшивающего агента, по меньшей мере один инициатор полимеризации в достаточном количестве, по меньшей мере один подходящий ускоритель в достаточном для регулирования жизнеспособности количества, комплексную поверхностно-активную присадку и дисперсный минеральный наполнитель, согласно изобретению, комплексная поверхностно-активная присадка содержит оксизтилированный эфир алкилфенола (ОЭАФ) общей формулы

где $p = 8 - 10$ и $t = 6 - 12$, и алкилполибензилпиридиний хлорид (АПБПХ) общей формулы

где $p = 6 - 8$ и $t = 1 - 4$. При использовании предложенной композиции исключается протекание неконтролируемых химических реакций и тем самым обеспечивается сплошность готовых покрытий при достаточных адгезионной и когезионной прочности, что особенно важно при ремонте подземных трубопроводов без сплошного вскрытия трубопроводных трасс.

Первое дополнительное отличие состоит в том, что в расчёте на 100 массовых частей смеси олигоэфира и сшивающего агента указанные ингредиенты взяты а следующем соотношении (в массовых частях).

- инициатор (ы) полимеризации	0,1 - 5,0
- ускоритель полимеризации	0,01 - 2,0
комплексная поверхностно-активная присадка	6,02 - 8,20
- дисперсный минеральный наполнитель	5,0-100

При использовании такой композиции достигаются эффективное смачивание покрываемой по-

верхности металла и стабилизация суспензии диспергированных при активации металла остаточных загрязнений в полимеризуемой композиции.

Второе дополнительное отличие состоит в том, что указанные ингредиенты комплексной по верхностно-активной присадки взяты в следующих количествах (в массовых частях);

ОЭАФ	6,0-8,0
АПБПХ	0,02-0,20

При использовании такой композиции достигается оптимизация указанного выше эффекта.

Третье дополнительное отличие состоит в том, что дисперсный минеральный наполнитель взят в виде чешуек толщиной 0,1-20 нм и диаметром 0,1-5,0 мм. Наполнитель такого типа способствует стабилизации эксплуатационных характеристик (особенно - химической стойкости) покрытий, полученных из полимеризуемой композиции.

Четвёртое дополнительное отличие состоит в том, что в качестве олигоэфира она содержит олигоmaleинат, выбранный из группы, состоящей из продукта взаимодействия диэтиленгликоля с maleиновой и фталевой кислотами, продукта взаимодействия триэтиленгликоля с maleиновой и адипиновой кислотами и продукта взаимодействия оксидилированного дифенола с maleиновой и изофталевой кислотами, а в качестве сшивающего агента она содержит мономер, выбранный из группы, состоящей из стирола, диметакрилата триэтиленгликоля и метилметакрилате. Использование указанных ингредиентов позволяет решить задачу изобретения наиболее экономичным способом.

Поставленная задача во второй (технически дополнительной к первой) части решена тем, что в способе нанесения защитных покрытий на металлические изделия, предусматривающем предварительную очистку поверхности металла от механически удаляемых загрязнений, подачу в зону выполнения работ порции полимеризуемой композиции, её распределение по поверхности, калибровку "сырого" покрытия по толщине и выдерживание полимеризуемого материала до отверждения, согласно изобретению, металл покрываемого изделия перед калибровкой покрытия по толщине физически активируют до дробления остатков плотных загрязнений и обнажения ювенильной поверхности под слоем полимеризуемой композиции.

Получаемые при такой активации дисперсные частицы загрязнений входят в состав готовых покрытий в качестве дополнительного наполнителя, а возникающая под слоем полимеризуемой композиции ювенильная поверхность блокируется химически активными ингредиентами этой композиции, что улучшает адгезию готового покрытия к подложке.

Первое дополнительное отличие состоит в том, что физическую активацию металла под слоем полимеризуемой композиции осуществляют иглофрезированием, которое технологически наиболее удобно при обработке больших (порядка нескольких квадратных метров и более) поверхностей и сопряжено с минимальными энергозатратами на придание поверхности металла ювенильных свойств.

Второе дополнительное отличие состоит в том, что механическое удаление загрязнений перед подачей полимеризуемой композиции проводят иглофрезированием, что позволяет существенно уменьшить энергозатраты на иглофрезирование под слоем полимеризуемой композиции.

Третье дополнительное отличие состоит в том, что физическую активацию металла под слоем полимеризуемой композиции осуществляют электроискровой обработкой с подачей импульсов через металлическую щётку, что позволяет разрушать остатки наиболее прочных конгломератов механических загрязнений на защищаемой поверхности и эффективно диспергировать продукты разрушения в полимеризуемой композиции.

Четвёртое дополнительное отличие состоит в том, что механическое удаление загрязнений перед подачей полимеризуемой композиции проводят электроискровой обработкой с подачей импульсов через металлическую щётку, что позволяет разрушать наиболее прочные конгломераты механических загрязнений, выжигать органические загрязнения на защищаемой поверхности до подачи полимеризуемой композиции и микролегировать приповерхностный слой металла материалом щётки.

Пятое дополнительное отличие состоит в том, что в качестве щётки для электроискровой обработки перед подачей полимеризуемой композиции используют иглофрезу, что повышает эффективность предварительной очистки.

Поставленная задача в третьей части, технически дополнительной к первым двум частям, решена тем, что в устройстве для нанесения защитных покрытий на поверхности металлических изделий, имеющем связанные общим опорным элементом средство для нанесения слоя полимеризуемой композиции на поверхность металлического изделия и средство калибровки нанесенного слоя по толщине, согласно изобретению, средство для нанесения слоя полимеризуемой композиции на поверхность металлического изделия имеет замкнутый объём, по меньшей мере частично заполняемый полимеризуемой композицией, средство калибровки нанесенного слоя по толщине выполнено по меньшей мере в виде одного упругого элемента, закреплённого в средстве для нанесения слоя полимеризуемой композиции с возможностью контакта с покрываемой поверхностью, а внутри указанного замкнутого объёма установлено средство для обнажения ювенильной поверхности металла под слоем полимеризуемой композиции.

Указанные усовершенствования обеспечивают активацию металлической поверхности непосредственно под слоем полимеризуемой композиции.

Первое дополнительное отличие состоит в том, что указанное средство для обнажения ювенильной поверхности металла выполнено в виде иглофрезы. Как уже было указано, это наиболее удобно при обработке больших поверхностей при минимальных энергозатратах на придание поверхности металла ювенильных свойств.

Второе дополнительное отличие состоит в том, что перед средством для нанесения слоя полимеризуемой композиции на поверхность метал-

лического изделия установлена дополнительная иглофреза, что обеспечивает более глубокую очистку поверхности от загрязнений перед нанесением полимеризуемой композиции.

Третье дополнительное отличие состоит в том, что указанное средство для обнажения ювенильной поверхности металла выполнено в виде металлической щётки, которая подключена к генератору электрических импульсов для обеспечения электроискровой обработки поверхности под слоем полимеризуемого материала.

Четвертое дополнительное отличие состоит в том, что перед средством для нанесения слоя полимеризуемой композиции на поверхность металлического изделия установлена дополнительная металлическая щетка, которая подключена к собственному генератору электрических импульсов для обеспечения предварительной электроискровой обработки поверхности перед нанесением слоя полимеризуемого материала.

Пятое дополнительное отличие состоит в том, что указанная щетка выполнена в виде иглофрезы, что позволяет совместить механическую и электроискровую очистку перед нанесением полимеризуемого материала.

Далее сущность предложенной группы взаимосвязанных изобретений поясняется подробным описанием способа нанесения покрытий и используемых при его осуществлении материалов со ссылками, при необходимости, на прилагаемые чертежи, где изображены на¹

фиг. 1 - устройство для нанесения защитных покрытий на внутреннюю поверхность трубопроводов,

фиг 2 - устройство для нанесения защитных покрытий на внешнюю поверхность протяжённых корпусных деталей (например: стенок резервуаров для хранения жидкостей или газов, обшивки судов и т.п.)

Предпочтительные примеры осуществления изобретения. В простейшем случае - независимо от формы подлежащей защите поверхности - предложенное устройство для нанесения защитных покрытий имеет (см. фигуры 1 и 2):

опорный элемент в виде вала 1, подключаемого к непоказанному для упрощения приводу вращения,

средство 2 для нанесения слоя полимеризуемой композиции на поверхность металлического изделия, связанное с валом и имеющее замкнутый объём, по меньшей мере частично заполняемый полимеризуемой композицией, и

средство 3 калибровки нанесенного слоя по толщине, которое выполнено по меньшей мере в виде одного упругого элемента, закреплённого в средстве 2 с возможностью контакта с покрываемой поверхностью,

средство для обнажения ювенильной поверхности металла под слоем полимеризуемой композиции, которое установлено внутри указанного замкнутого объёма средства 2 и, которое может быть выполнено в виде иглофрезы (или металлической щетки) 4

Для случаев нанесения покрытий на поверхности, существенно загрязнённые механическими примесями, не содержащими органические вещества типа жиров, нефти и нефтепродуктов, целесо-

сообразно перед средством 2 устанавливать дополнительную иглофразу (или металлическую щётку) 5.

Для случаев нанесения покрытий на поверхности, существенно загрязнённые органическими веществами типа жиров, нефти и нефтепродуктов, целесообразно по меньшей мере одну иглофразу (или металлическую щётку) 4 или 5 подключать к генератору 6 (или к генераторам 6 и 7) электрических импульсов для обеспечения электроискровой обработки поверхности покрываемого металлического изделия.

Применительно к нанесению покрытий на внутренние поверхности труб предложенное устройство для нанесения защитных покрытий имеет следующие конструктивные особенности (см. фиг. 1):

средство 2 для нанесения слоя полимеризуемой композиции на поверхность металлического изделия и средство 3 калибровки нанесенного слоя по толщине выполнены в виде упругих, по меньшей мере в периферийной части дисков, которые последовательно с осевым промежутком установлены на валу 1, между которыми на том же валу закреплена иглофреза (или металлическая щётка) 4 и полость между которыми служит для размещения запаса полимеризуемого материала;

иглофрезы (металлические щетки) 4 или 5 выполнены дисковыми с радиально ориентированными иглами (металлической щетиной) на периферии

Применительно к нанесению покрытий на открытые поверхности с незначительной кривизной устройство для нанесения защитных покрытий имеет следующие конструктивные особенности (см. фиг. 2):

средство 2 для нанесения слоя полимеризуемой композиции на поверхность металлического изделия имеет чашеобразную форму,

средство 3 калибровки нанесенного слоя по толщине выполнено в виде упругого кольца, зажатого по периметру кромки средства 2;

вал 1 пропущен сквозь донную часть средства 2 и установлен в подшипниках, которые для упрощения не показаны;

иглофрезы (металлические щётки) 4 или 5 выполнены торцевыми и расположены последовательно, при этом иглофреза (щётка) 4 расположена внутри, а иглофреза (щётка) 5 - вне чашеобразной полости средства 2 и автономно подключена к приводу вращения.

В общем случае в предложенном способе нанесения защитных полимерных покрытий на металлические изделия предусмотрены следующие основные операции:

предварительная очистка поверхности подлежащего защите металлического изделия от загрязнений, которая может быть выполнена

- либо произвольными средствами,
- либо с использованием предложенного устройства - иглофрезой (щёткой) 5, включая, при необходимости, электроискровую обработку поверхности для выжигания антиадгезионноокислительных загрязнений и разрушения наиболее крупных conglomerатов твёрдых загрязнений;

- подача в зону выполнения работ порции полимеризуемой композиции,

- её распределение по поверхности иглофрезой (щёткой) 5;

- физическая активация приповерхностного слоя металла под слоем полимеризуемой композиции до обнажения ювенильной поверхности, выполняемая иглофрезой (щёткой) 4 с включением, при необходимости, электроискровой обработки для разрушения остатков устойчивых к иглофрезированию конгломератов твердых загрязнений и диспергированием продуктов доочистки в слое полимеризуемого материала.

При осуществлении описанного способа наиболее целесообразно применять предложенные олигоэфирные полимеризуемые композиции. Предпочтительные с точки зрения доступности и экономичности составы смесей олигоэфиров, полученных с использованием малеиновой кислоты, и сшивающих агентов для таких композиций приведены в таблице 1, что, естественно, не исключает использование других подходящих олигоэфиров и сшивающих агентов из числа доступных на рынке моно- и олигомеров.

Таблица 1

Перечень смесей олигоэфиров и сшивающих агентов для последующих примеров

Наименования ингредиентов		Соотношение (1) : (2) масс, частей	Условное обозначение
1 Олигомеры:	2. Сшиватели:		
1	2	3	4
1.1. продукт взаимодействия диэтиленгликоля с малеиновой и фталевой кислотами	2.1. стирол	60:40	ПН-1
	2.2. диметакрилат триэтиленгликоля	60; 40	ПН-609
	2.3. метилметакрилат	60:40	ПН-1М
1.2. продукт взаимодействия триэтиленгликоля с малеиновой и адипиновой кислотами	2.4. стирол	60:40	ПН-69
1.3. продукт взаимодействия оксиалкилированного дифенола с малеиновой и изофталевой кислотами	2.5. стирол	60:40	ПН-10

Производство указанных в таблице 1 олигомеров и сшивающих агентов давно освоено химической промышленностью, а приготовление их смесей сводится к дозированию и простому перемешиванию.

Естественно, что указанные в колонке 3 соотношения приведены лишь как ориентировочные и, что квалифицированные специалисты, не прибегая к творчеству, могут их уточнить по результатам химических анализов, проводимых по стандартным методикам.

При использовании смесей, приведенных в таблице 1, желательно учитывать, что:

смесь ПН-1 наиболее дешева;

смесь ПН-609 позволяет получать практически нетоксичные покрытия, что делает её предпочтительной для ремонта подземных водопроводов, а по другим свойствам весьма близка к смесям ПН-69 и ПН-10 (и потому смесь ПН-609 в приведенных далее данных фигурирует как представитель трёх конкретных рецептур);

смесь ПН-1М по свойствам получаемых покрытий эквивалентна смеси ПН-1 (и потому смесь ПН-1 в приведенных далее данных фигурирует как представитель обеих конкретных рецептур);

смесь ПН-69 позволяет получать высокоупругие покрытия, что делает её предпочтительной для ремонта, например, палубных настилов, и

смесь ПН-10 позволяет получать наиболее химически стойкие (особенно, к содержащимся в сырых нефтях кислотам) покрытия, что делает её предпочтительной для ремонта соответствующих трубопроводов.

Прочими ингредиентами для полимеризуемых композиций служили;

комплексная поверхностно-активная присадка (далее КПАП), содержащая {в массовых частях 100 м.ч. олигомера}"

- 6,0 - 8,0 оксиэтилированного эфира алкилфенола (ОЭАФ) общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_t\text{H}$, где $n = 8 - 10$ и $t = 6 - 12$ и

- 0,02 - 0,20 алкилполибензилпиридиния хлорида (АПБПХ) общей формулы

где $n = 6 - 8$ и $t = 1 - 4$;

инициаторы полимеризации перекисного типа в количестве 0,1 - 5,0 м.ч. на 100 м.ч. олигоэфира, например:

- перекись бензоила,
- перекись метилэтилкетона,
- гидроперекись изопропилбензола;
- ускорители полимеризации в количестве 0,01-2,0 м.ч. на 100 м.ч. олигомера, в том числе:
- диметиланилин;
- нафтенат кобальта;
- пятиокись ванадия;

наполнитель - высокодисперсный естественный (преимущественно базальт) или искусственный (например, стекло) минерал в виде чешуек с толщиной 0,1-20 нм и диаметром 0,1-5,0 мм в количестве 5,0 -100 м.ч. на 100 м.ч. олигомера.

Специалистам ясно, что способы приготовления указанных далее (или иных возможных в соответствии с изобретательским замыслом) конкретных составов полимеризуемых композиций тривиальны и сводимы к простому дозированию и перемешиванию и что для упрощения практического применения могут поставяться двухкомпонентные упаковки: первая - содержащая заведомо дозированные ингредиенты, кроме

ций тривиальны и сводимы к простому дозированию и перемешиванию и что для упрощения практического применения могут поставляться двухкомпонентные упаковки: первая - содержащая заведомо дозированные ингредиенты, кроме инициаторов полимеризации; вторая - только инициатор(ы) полимеризации.

С использованием указанных ингредиентов были изготовлены и испытаны при нанесении покрытий в разных средах (на воздухе, под водой и под слоем нефти) конкретные полимеризуемые композиции, указанные в таблице 2. При этом на 100 м.ч. смеси олигоэфир и сшивающего агента:

количество наполнителя составляло 5 м.ч. во всех случаях, поскольку эксперименты проводились в лабораторных относительно стационарных условиях и, этого было достаточно для оценки его роли как регулятора вязкости и средства обеспечения сплошности покрытия;

количество инициатора и ускорителя полимеризации назначали в указанных выше преде-

лах, исходя из условия разумной достаточности, а количество ингредиентов КПАП задавали как в пределах, так и за пределами заявленных значений, что видно в соответствующих строках таблицы 2

Покрытия с использованием указанных композиций по описанному способу наносили на образцы изношенных стальных труб с поверхностными и незначительными по площади (не более 1% от площади образца и не более 1 мм² для единичных пор) сквозными дефектами и загрязнениями в виде рыхлых слоев ржавчины с вкраплениями плотных оксидных конгломератов.

Полученные покрытия визуально оценивали по сплошности и по хорошо известной специалистам методике определяли адгезионную прочность соединения с подложкой.

Сплошность была обеспечена во всех случаях без исключения, а данные об адгезионной прочности приведены в той же таблице 2

Таблица 2

Примеры составов олигоэфирных полимеризуемых композиций и результаты определения адгезионной прочности

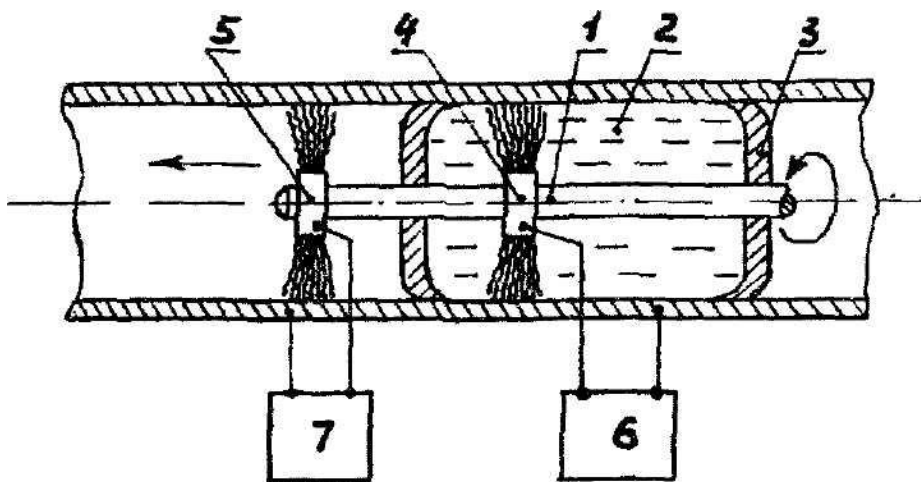
№№ п/п	Тип смеси		КПАП		Адгез. прочность, МПа		
	ПНИ	ПН-609	ОЭАФ	АПБПХ	воздух	вода	нефть
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1Q0	-	-	-	0,4	3,2	4,3
2	10 < L	-	4,0	-	7,8	3,3	4,5
3	100	-	6,6	-	11,1	5,1	6,3
4	100	-	7,0	-	12,8	5,3	6,4
5	100	-	8,0	-	12,2	4,9	6,1
6	100	-	10,0	-	10,2	3,3	4,2
7	100	-	-	0,01	10,5	3,5	4,5
8	100	-	-	0,02	10,5	3,6	4,6
9	100	-	-	0,03	10,9	3,6	5,2
10	100	-	-	0,05	16,2	4,1	5,8
11	100	-	-	0,1	14,0	4,1	5,9
12	100	-	-	0,2	18,7	5,6	13,5
13	100	-	-	0,4	18,2	5,4	12,3
14	100	-	-	0,6	10,5	3,1	5,2
15	100	-	4,0	0,01	10,6	3,5	4,7
16	100	-	4,0	0,6	10,8	3,5	5,4
17	100	-	7,0	0,1	20,1	6,8	12,9
18	100	-	7,0	0,2	24,6	7,9	14,1
19	100	-	10,0	0,1	15,7	4,5	6,0
20	100	-	10,0	0,2	10,2	3,4	5,2
21	-	100	-	-	15,4	4,1	4,5
22	-	100	4,0	-	19,2	4,2	4,5
23	-	100	6,0	-	17,6	4,2	4,5
24	-	100	7,0	-	19,9	4,5	4,9
25	-	100	8,0	-	24,2	4,9	5,8
26	-	100	10,0	-	18,7	4,6	5,3
27	-	100	-	0,01	13,3	4,2	4,3
28	-	100	-	0,02	13,3	4,3	4,5
29	-	100	-	0,04	13,5	4,3	4,6
30	-	100	-	0,05	13,6	5,0	4,9
31	-	100	-	0,1	10,1	4,0	4,3
32	-	100	-	0,2	20,2	5,5	6,9
33	-	100	-	0,4	15,6	2,8	6,5
34	-	100	7,0	0,02	20,1	5,3	17,2
35	-	100	7,0	0,04	17,8	2,9	6,4

36	-	100	8,0	0,1	16,0	5,0	4,7
37	-	100	8,0	0,15	28,2	11,0	16,1
38	-	100	8,0	0,2	20,3	6,2	9,0
39	-	100	9,0	0,1	16,2	5,2	6,3
40	-	100	9,0	0,2	15,9	4,7	6,2

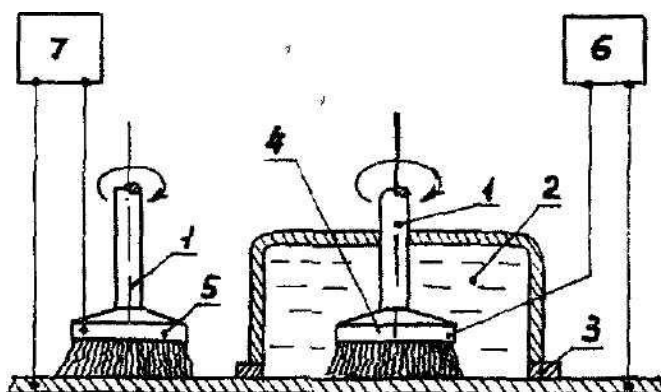
Как видно из таблицы 2, поверхностно-активная присадка во всех случаях способствует достаточной адгезии покрытия к подложке, а будучи взята в заявленных пределах, оптимизирует адгезионную прочность

Как следует из приведенных данных, взаимосвязанные изобретения, входящие в предложенную группу, могут быть реализованы при ис-

пользовании *существующем* сырьевой и элементной базы, а их использование способно обеспечить восстановление изношенных преимущественно подземных трубопроводов без сплошного вскрытия трасс и антикоррозионную защиту других указанных выше металлических изделий



Фиг. 1



Фиг. 2

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Бул'в. Лесі Українки, 26, Київ, 01133, Україна
(044) 254-42-30, 295-61-97

Підписано до друку &t.u£~7№\p. Формат 60х84 1/8.
Обсяг </. 3Л- обл.-вид.арк. Тираж БО прим. Зам S3,

УкрІНТЕІ
Вуп. Горького, 180, Київ, 03630 МСП, Україна
(044) 268-25-22
