



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09D 175/04 (2019.02); F16L 58/1054 (2019.02); F16L 58/1072 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2019103098, 04.02.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
04.02.2019Дата регистрации:  
14.08.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.02.2019

(45) Опубликовано: 14.08.2019 Бюл. № 23

Адрес для переписки:

618206, Пермский край, г. Чусовой, ул.  
Коммунистическая, 18, директору ООО  
"ЧЗВТ" Молокову М.А.

(72) Автор(ы):

Салтыков Александр Павлович (RU),  
Макаров Олег Вениаминович (RU),  
Молоков Михаил Алексеевич (RU),  
Кузнецов Олег Петрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
"Чусовской завод по восстановлению труб"  
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2481367 C1, 10.05.2013. RU  
2213113 C2, 27.09.2003. SU 909973 A, 23.11.1984.  
US 4511626 A, 16.04.1985.

## (54) НАРУЖНОЕ ПОЛИУРЕТАНОВОЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерной промышленности и может быть использовано для защиты от коррозии и механических повреждений трубопроводов. Покрытие содержит смешиваемые перед употреблением компонент А, включающий полиуретановую смесь, и компонент Б, представляющий собой полиизоцианат на основе дифенилметандиизоцианата с эквивалентной массой 131-135, находящиеся в объемном соотношении 3:1 соответственно. Компонент А представляет собой суспензию, содержащую ингредиенты при следующем соотношении, мас. %: гидроксилсодержащий разветвленный многоатомный спирт с простыми и

сложноэфирными группами эквивалентной массой 230-250 (10-50), разветвленный полиспирт на основе полипропилена, содержащий простые и сложноэфирные группы с эквивалентной массой 340-1000 - не менее 20, барит (10-25), пласторит (5-15), диоксид титана (8-12), молекулярное сито 3А (5-10), неорганические пигменты не более 4, замещенный ароматический диамин с эквивалентом NH 90 (80-100) (0,6-1,2), раствор алкиламмониевой соли кислотного сополимера, содержащий гидроксильные группы (0,25-1,0), гидроксилсодержащие микроволокна (0,2-1,0), 1,4-дiazобиклооктан (0,5-0,9). Обеспечивается увеличение стойкости к локальным воздействиям. 1 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C09D 175/04* (2006.01)  
*F16L 58/02* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C09D 175/04 (2019.02); F16L 58/1054 (2019.02); F16L 58/1072 (2019.02)*(21)(22) Application: **2019103098, 04.02.2019**(24) Effective date for property rights:  
**04.02.2019**Registration date:  
**14.08.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **04.02.2019**(45) Date of publication: **14.08.2019** Bull. № 23

Mail address:

**618206, Permskij kraj, g. Chusovoj, ul.  
Kommunisticheskaya, 18, direktoru OOO  
"CHZVT" Molokovu M.A.**

(72) Inventor(s):

**Saltykov Aleksandr Pavlovich (RU),  
Makarov Oleg Veniaminovich (RU),  
Molokov Mikhail Alekseevich (RU),  
Kuznetsov Oleg Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu  
"Chusovskoj zavod po vosstanovleniyu trub"  
(RU)**(54) **EXTERNAL POLYURETHANE TWO-COMPONENT PROTECTIVE COATING**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to polymer industry and can be used for protection against corrosion and mechanical damage of pipelines. Coating contains component A to be mixed before consumption, including polyurethane mixture, and component B, which is a polyisocyanate based on diphenylmethane diisocyanate with equivalent weight of 131–135, in volume ratio of 3:1, respectively. Component A is a suspension containing the ingredients in the following ratio, wt%: hydroxyl-containing branched polyatomic alcohol with ether and ester groups with equivalent

weight of 230–250 (10–50), branched polypropylene-based poly alcohol containing simple and ester groups with equivalent weight of 340–1,000 – not less than 20, barite (10–25), plastorite (5–15), titanium dioxide (8–12), molecular sieve 3A (5–10), inorganic pigments of not more than 4, substituted aromatic diamine with equivalent NH 90 (80–100) (0.6–1.2), solution of alkylammonium salt of acid copolymer containing hydroxyl groups (0.25–1.0), hydroxyl-containing microfibrils (0.2–1.0), 1,4-diazobicyclooctane (0.5–0.9).

EFFECT: higher resistance to local effects.

1 cl, 1 tbl

Изобретение относится к полиуретановым двухкомпонентным покрытиям, используемым для защиты трубопроводов от коррозии, механических повреждений, при прокладке подземных магистралей, при строительстве транспортирующих газ или жидкость промышленных и технологических трубопроводов в условиях распространения вечномерзлых грунтов, при прокладке трубопроводов на болотах, на обводненных участках, в частности, для восстановления антикоррозионных покрытий нефтепроводов, нефтепродуктопроводов и газопроводов при их ремонте в трассовых условиях, в том числе, без остановки транспорта продукта. Изобретение может быть использовано для защиты трубопроводов, транспортирующих газ или жидкость с температурой до 90°C.

Известен полиуретановый реакционно-способный двухкомпонентный состав для получения покрытий, термостабильных при температурах до 90°C и совместимых с катодной защитой (RU 2278139, публ. 2005 г.). Компонент А, включает 40-100 вес. % простого полиэфирполиола с функциональностью  $\geq 3,5$  и молекулярным весом 280-1000 или смеси из нескольких таких компонентов, а также 0-60 вес. % простых полиэфирополиакрилатов с 5,0 до 15 вес. % гидроксильных групп и вязкости при 23°C от 300 до 5000 мПа·с, а также 0-60 вес. % других содержащих гидроксильные группы соединений с молекулярным весом от 32 до 1000, при этом сумма вес. % всегда равна 100%. Компонент В состоит, по меньшей мере, из одного органического полиизоцианата, причем эквивалентное соотношение NCO:ОН лежит в диапазоне от 0,8:1 до 1,5:1.

Жидкие грунтовки, согласно патента, могут наноситься как на местах, так и в заводских условиях, отверждаются без подвода энергии даже при минусовых температурах, обеспечивают высокую производительность.

К недостаткам известного решения можно отнести недостаточные эластичность покрытия и смачиваемость композиции, приводящих к образованию «шагрени» в покрытии.

Известна труба стальная с защитным покрытием ее внутренней поверхности от отложений и коррозии, в котором использована двухкомпонентная композиция на основе полиуретанового связующего с соотношением компонентов от 1:5 до 5:1 (см. RU 92509, 20.03.2010). В состав двухкомпонентной композиции на основе полиуретанового связующего входят: а) полиол (смола), б) полиизоцианат (отвердитель). В процессе отверждения покрытия происходит полимеризация компонентов за счет содержащейся в воздухе влаги и остаточной влаги на внутренней стенке трубы.

Защитное покрытие, согласно патента, легко наносится, обладает хорошей эластичностью, ударной прочностью, химической и абразивной стойкостью, высокой адгезией к металлу, широким температурным диапазоном эксплуатации.

Недостатком известного решения является зависимость отверждения покрытия от влажности атмосферы на момент нанесения покрытия.

Наиболее близким к заявленному изобретению является известный двухкомпонентный состав для получения полиуретановых совместимых с катодной защитой покрытий, включающий не содержащую растворитель реакционноспособную двухкомпонентную полиуретановую систему (см. RU 2481367 C1, 25.06.2012). В известном решении перед употреблением покрытия смешивают содержащий полиуретановую смесь компонент А и компонент Б-полиизоцианат на основе дифенилметандиизоцианата с эквивалентной массой 131...135, находящиеся в соотношении, об.ч. 3:1, соответственно. Компонент А представляет собой суспензию веществ в гидроксилсодержащем многоатомном спирте с простыми и сложноэфирными связями с эквивалентной массой 230...250 и разветвленном полиспирте на основе полипропилена, содержащем простые и сложноэфирные группы с эквивалентной массой 340-100, полученную в процессе их

диспергирования согласно представленной рецептуре, мас. %:

	гидроксилсодержащий разветвленный многоатомный спирт,	
	с простыми и сложноэфирными группами	
5	эквивалентной массой 230-250	10...50
	разветвленный полиспирт на основе полипропилена,	
	содержащий простые и сложноэфирные группы	
	с эквивалентной массой 340-1000	не менее 20
	барит	10...25
	диоксид титана	8...12
10	тальк	5...15
	нероганические пигменты	не более 4
	молекулярное сито 3А	5...10
	замещенный ароматический диамин	
	с эквивалентом NH 90 (80-100)	0,6...1,2
	1,4-дiazобисциклооктан	0,5...0,9
15	раствор алкиламмониевой соли кислотного сополимера,	
	содержащий гидроксильные группы	0,25-1,0
	третичный амин с гидроксильным числом 560 мг КОН/г	0,5...1,0

Путем смешивания полученной суспензии с изоцианатным компонентом образуется покрытие с заданными антикоррозионными и диэлектрическими свойствами, бензомаслостойкостью, атмосферостойкостью, эластичностью, устойчивостью к истиранию и сроком службы, сопоставимым со сроком службы трубопровода.

К недостаткам покрытия, полученного таким способом, следует отнести недостаточную стойкость к локальным механическим воздействиям, возникающим, например, при ударе трубы о трубу, прокатывании или протаскивании труб по каменистой почве, особенно в условиях отрицательных температур, когда хрупкость покрытия повышается, вследствие чего в покрытии образуются локальные трещины и сколы, обнажающие металл. Трубы с такими повреждениями не допускаются к эксплуатации, поэтому возникает необходимость ремонта покрытия в полевых условиях.

Задачей настоящего изобретения является создание двухкомпонентного полиуретанового покрытия, имеющего такие свойства прототипа, как антикоррозионные и диэлектрические свойства, бензомаслостойкость, атмосферостойкость, пластичность, устойчивость к истиранию, срок службы сопоставимый со сроком службы трубопровода и, при этом, обладающего устойчивостью к образованию трещин и сколов при локальных механических воздействиях на наружное покрытие стального трубопровода, возникающих при транспортировке и монтаже трубопровода.

Техническим эффектом является увеличение стойкости двухкомпонентного полиуретанового покрытия к локальным воздействиям (ударам) за счет рассеяния энергии локального механического воздействия по покрытию.

Для достижения технического эффекта наружное полиуретановое двухкомпонентное защитное покрытие содержит смешиваемые перед употреблением компонент А, включающий полиуретановую смесь, и компонент Б, представляющий собой полиизоцианат на основе дифенилметандиизоцианата с эквивалентной массой 131-135, находящиеся в объемном соотношении 3:1, соответственно. При этом, компонент А представляет собой суспензию веществ в гидроксилсодержащем многоатомном спирте с простыми и сложноэфирными связями с эквивалентной массой 230-250, полученную в процессе их диспергирования согласно представленной рецептуре, мас. %:

гидроксилсодержащий разветвленный многоатомный спирт с простыми и сложноэфирными группами

	эквивалентной массой 230-250	10...50
	разветвленный полиспирт на основе полипропилена, содержащий простые и сложноэфирные группы с эквивалентной массой 340-1000	не менее 20
5	барит	10...25
	пласторит	5...15
	диоксид титана	8...12
	молекулярное сито 3А	5...10
	неорганические пигменты	не более 4
	замещенный ароматический диамин с эквивалентом NH 90 (80-100)	0,6...1,2
10	раствор алкиламмониевой соли кислотного сополимера, содержащий гидроксильные группы	0,25...1,0
	гидроксилсодержащие микроволокна	0,2...1,0
	1,4-диазобициклооктан	0,5...0,9

Преимущественно, гидроксилсодержащие микроволокна имеют линейный размер по длине 100...250 мкм, а отношение длины к толщине не менее 10.

Задача повышения устойчивости покрытия к образованию трещин и сколов при локальных механических воздействиях на наружное покрытие стального трубопровода, решается введением в рецептуру компонента А гидроксилсодержащих микроволокон.

Как и в прототипе, для придания необходимой эластичности заявленному покрытию в качестве связующего используется гидроксилсодержащий многоатомный спирт с простыми и сложноэфирными связями с эквивалентной массой 230-250, а в качестве дополнительного связующего использовано гидроксилсодержащее соединение с эквивалентной массой 340...1000 - разветвленный полиспирт, содержащий простые и сложные эфирные группировки, простой линейный полиол на основе полипропиленового эфира. В качестве компонента Б используется полиизоцианат на основе дифенилметандиизоцианата с эквивалентной массой 131...135. Выше перечисленные ингредиенты обеспечивают химическое отверждение покрытия (сшивку) за счет протекания процесса полимеризации, то есть превращения их из жидкого состояния в твердое трехмерное пространственно сшитое состояние с образованием полимерного каркаса. Указанные превращения обусловлены ростом макромолекул, образованием сшитого пространственного каркаса за счет межмолекулярного взаимодействия отдельных функциональных групп (гидроксильных и других химических способных к взаимодействию групп) указанных компонентов. При отверждении компонентов покрытия образуются функциональные группы, способные к взаимодействию с поверхностью стального трубопровода, что обеспечивает высокую степень адгезии и необходимую прочность покрытия.

Введенные, согласно изобретению, гидроксилсодержащие микроволокна, равномерно распределенные в композиции, химически сшиваются с основной полиуретановой матрицей. В силу того, что микроволокна обладают структурой, отличной от структуры основной матрицы, увеличивают стойкость к растрескиванию при ударах за счет демпфирования и распределения энергии удара вдоль волокон. Так как волокна распределены в матрице в хаотическом порядке и химически связаны с основной матрицей, происходит рассеяние энергии удара.

В качестве гидроксилсодержащих микроволокон могут быть применены волокна на основе целлюлозы и ее производных, микроволокна на основе поливинилового спирта, полиэтилентерефталата, полиуретановые волокна и другие.

Технический эффект достигается при введении волокон в количестве не менее 0,2% при этом введение более 1,0% нежелательно, так как приводит к изменению вязкостных

характеристик компонента А. Увеличение вязкости компонента А приводит к нерациональному соотношению компонентов при нанесении, увеличивается доля компонента В, образуется твердое, но хрупкое покрытие.

5 Диапазон длины волокна составляет 100...250 мкм, это в 10-50 раз больше линейного размера минеральных наполнителей полиуретанового покрытия. При уменьшении  
длина волокна ниже 100 мкм снижается заявленный эффект. При увеличении длины  
свыше 250 мкм волокна проявляют тенденцию к образованию статистической глобулы,  
что так же ведет к снижению эффекта с одной стороны, с другой стороны затрудняет  
нанесение безвоздушным методом под высоким давлением, так как приводит к  
10 засорению сопла.

Отношение длины к толщине волокна не должно превышать 10, так как основная масса диспергированных наполнителей микронизирована до размера 10-25 мкм, и в осевой проекции волокна достигается лучшая интеграция с наполнителями, входящими в состав покрытия.

15 Остальные добавки, вводимые в состав покрытия, способствуют улучшению свойств формируемого полимерного каркаса, плотности покрытия, его эластичности.

Добавление пласторита-ассоциата трех минералов: слюды, кварца и хлорита с чешуйчатой формой микрочастиц в качестве наполнителя способствует улучшению  
сопротивляемости покрытия действию ультрафиолетовых лучей, дополнительной  
20 «барьерной» защите от газовой диффузии и водяных паров, возрастанию адгезии материала к подложке и межслоевой адгезии.

1,4-дiazобизциклооктан является катализатором отверждения.

Наружное полиуретановое двухкомпонентное покрытие наносят на трубопровод методом безвоздушного распыления рабочей смеси при осуществлении раздельного  
25 подогрева компонентов (компонента А - на 50-60°С, компонента Б - на 30-40°С) и с подачей компонентов отдельными насосами при соединении компонентов А и Б в заданной пропорции в миксере на распылительной головке. Распыление смеси может производиться с помощью распылительного пистолета высокого давления при ручном напылении или с использованием оборудования для автоматического нанесения  
30 покрытия.

Стойкость покрытия к локальным ударам оценивали по изменению диэлектрической сплошности покрытия в зоне нормированного локального удара измеряемой электроискровым дефектоскопом «Корона 2.1» снабженным вверным электродом.

35 Нормированный локальный удар осуществляли прибором для испытания покрытий на прочность при ударе «Константа КП1».

Испытанию были подвергнуты следующие образцы покрытия согласно формуле изобретения:

1. образец, не содержащий гидроксилсодержащих волокон;
2. образец, содержащий волокна длиной 0,25 мм;
- 40 3. образец, содержащий волокна длиной 0,1 мм.

Все испытываемые образцы были нанесены механизированным способом на подготовленную стальную трубу. При этом площадь нанесения каждого образца составила не менее 10 м<sup>2</sup>, толщина покрытия составила 1±0,1 мм. Через 2 суток после нанесения была измерена диэлектрическая сплошность покрытия при напряжении на электроде, равном 8 кВ. Затем каждый образец подвергался серии одиночных ударов с возрастающей интенсивностью, причем удары наносились на расстоянии не менее 50 см друг от друга. Места ударов предварительно маркировались с указанием интенсивности удара. Для каждого показателя проводилось не менее 3-х ударов.

После нанесения ударов снова измеряли диэлектрическую сплошность покрытия в местах ударов при напряжении на электроде равном 8 кВ и при напряжении равном 5 кВ, что является нижней границей для данного типа покрытий. Нарушение диэлектрической сплошности покрытия в области удара при напряжении 5 кВ считали разрушением покрытия.

Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. диэлектрическая сплошность испытуемых покрытий в месте нормированного локального удара. («-» - отсутствие электрического пробоя в месте удара, «+» - фиксация прибором электрического пробоя хотя бы в одном месте удара из серии ударов с одинаковой интенсивностью).

Высота падения груза весом 3 кг. Диаметр бойка 15,8 мм, мм.	Напряжение 8 кВ			Напряжение 5кВ		
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Без удара	-	-	-	-	-	-
200	-	-	-	-	-	-
400	-	-	-	-	-	-
600	+	-	-	-	-	-
800	+	-	+	+	-	-
1000	+	+	+	+	-	+

Как видно из таблицы образец, не содержащий гидроксилсодержащих волокон терял диэлектрическую сплошность покрытия при ударе 3-х килограммового груза с диаметром бойка 15,8 мм сброшенного с высоты 600 мм, а при ударе груза сброшенного с высоты 800 мм. покрытие становилось непригодным для использования в качестве диэлектрического барьера катодной защиты трубопровода.

Для образца, содержащего волокна длиной 0,25 мм, величины высот падения груза составили, соответственно, 1000 и более 1000 мм.

Для образца, содержащего волокна длиной 0,1 мм эти величины составили 800 и 1000 мм, соответственно.

Таким образом, покрытия содержащие гидроксилсодержащие волокна теряют диэлектрическую сплошность при ударах большей интенсивности, что говорит о большей стойкости таких покрытий к локальным ударам при транспортировке и монтаже готовых изделий.

#### (57) Формула изобретения

1. Наружное полиуретановое двухкомпонентное защитное покрытие, содержащее смешиваемые перед употреблением компонент А, включающий полиуретановую смесь, и компонент Б, представляющий собой полиизоцианат на основе дифенилметандиизоцианата с эквивалентной массой 131-135, находящиеся в объемном соотношении 3:1, соответственно, при этом компонент А представляет собой суспензию веществ в гидроксилсодержащем многоатомном спирте с простыми и сложноэфирными связями с эквивалентной массой 230-250, полученную в процессе их диспергирования согласно представленной рецептуре, мас. %:

	гидроксилсодержащий разветвленный многоатомный спирт с простыми и сложноэфирными группами эквивалентной массой 230-250	10 - 50
5	разветвленный полиспирт на основе полипропилена, содержащий простые и сложноэфирные группы с эквивалентной массой 340-1000	не менее 20
	барит	10 - 25
	пласторит	5 - 15
	диоксид титана	8 - 12
	молекулярное сито 3А	5 - 10
10	неорганические пигменты	не более 4
	замещенный ароматический диамин с эквивалентом NH 90 (80-100)	0,6 - 1,2
	раствор алкиламмониевой соли кислотного сополимера, содержащий гидроксильные группы	0,25 - 1,0
	гидроксилсодержащие микроволокна	0,2 - 1,0
15	1,4-диазобисциклооктан	0,5 - 0,9

2. Наружное полиуретановое двухкомпонентное защитное покрытие по п. 1, отличающееся тем, что гидроксилсодержащие микроволокна имеют линейный размер по длине 100 - 250 мкм, а отношение длины к толщине не менее 10.

20

25

30

35

40

45