

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 042290

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.01.31

(21) Номер заявки
202091207

(22) Дата подачи заявки
2018.10.24

(51) Int. Cl. C09J 151/06 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С УЛУЧШЕННОЙ АДГЕЗИЕЙ

(31) 17204024.8

(32) 2017.11.28

(33) EP

(43) 2020.08.19

(86) PCT/EP2018/079086

(87) WO 2019/105659 2019.06.06

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:
Лью Йи (AT), Олликайнен Андрей
(FI), Дален Кристиан (SE), Сундхольм
Туа (FI)

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(56) EP-B1-1316598
WO-A2-2009103516
EP-A1-3053976

(57) Настоящее изобретение относится к композиции полимерного адгезива, содержащей: а) этиленовый полимер, b) сополимер этилена-бутилакрилата, и с) добавки от общей массы композиции полимерного адгезива, где сополимер этилена-бутилакрилата содержит единицы, полученные из бутилакрилата в количестве от 3,0 до 5,5 мас.% от общей массы композиции полимерного адгезива и этиленового полимера или этиленового полимера и сополимера этилена-бутилакрилата, привитого при использовании кислотного прививающего агента.

B1

042290

042290
B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к композиции полимерного адгезива, содержащей полиэтилен, привитый кислотой, и эластомер, к изделию, содержащему слой из указанной композиции полимерного адгезива, в частности, к многослойной трубе, такой как металлическая труба с покрытием, и применению композиции полимерного адгезива для получения адгезивного слоя, в частности адгезивного слоя многослойной структуры трубы, такой как металлическая труба с покрытием.

Решаемая проблема

Известно множество применений многослойных структур, содержащих два, три, четыре, пять или более слоев, таких как, например, защитное покрытие труб. В этих многослойных структурах различные слои наиболее часто состоят из различных материалов, которые, соответственно, имеют различные физические и химические свойства. В результате чего возникает проблема, состоящая в том, что соседние слои не слипаются друг с другом или слипаются друг с другом недостаточно. Следовательно, общеизвестно создание многослойной структуры с промежуточными адгезивными слоями для улучшения адгезии соседних слоев, состоящих из различных материалов и, следовательно, позволяющих избежать расслоения.

Например, в покрытии металлической трубы, как правило, используют трехслойную полимерную структуру, которая состоит из эпоксидного слоя, который выполнен для прочного сцепления с внешней поверхностью металлической стенки трубы, промежуточного адгезивного слоя и внешнего защитного полиолефинового слоя, который, как общеизвестно, представляет собой полиэтилен или полипропилен высокой плотности. Трехслойная структура демонстрирует улучшенные свойства по сравнению с ранее известными однослойными покрытиями. С одной стороны эпоксидный слой демонстрирует улучшенное соединение с металлической стенкой, что позволяет избежать катодного отслаивания, и обеспечивает меньшее проникновение кислорода, с другой стороны внешний слой на основе полиолефина обеспечивает хорошую металлическую защиту и меньшее проникновение воды. Однако во избежание расслаивания полиолефинового слоя и эпоксидного слоя, что может привести в результате к повреждению многослойного покрытия, между этими двумя слоями необходим адгезивный слой.

Согласно ISO 21809-1:2011, требуется, чтобы температура размягчения Vicat A 50 адгезива для MDPE(ПЭСП-полиэтилен средней плотности)/HDPE (ПЭНД-полиэтилен высокой плотности низкого давления) покрытия была равной или более 85°C. В жарком климате, таком как Ближний Восток и Индия, требование рынка является даже еще более высоким, например, в Индии более чем 100°C.

Температура размягчения Vicat представляет температуру, при которой игла с плоским концом проникает в образец на глубину 1 мм при определенной нагрузке. Температура отражает точку размягчения, ожидаемую при использовании материала при повышенной температуре.

Адгезивные слои и материалы для получения таких слоев приведены, например, в WO 99/37730 A1, в котором описывается композиция адгезива, содержащая компонент сополимера этилена и от 2 до 35 мас.% привитого металлоценового полиэтилена.

В JP 8208915 A описывается композиция полиэтиленового адгезива, содержащая привитый сополимер этилена/альфа-олефина в качестве покрытия, например, для кабелей и стальных труб.

В EP 0896044 A1 описывается композиция смоляного адгезива, в частности используемая для ламинатов. Смола содержит неупорядоченный сополимер альфа-олефина/соединения ароматического винила, который частично или полностью модифицирован прививкой.

В EP 0791628 B1 описывается композиция адгезива, содержащая привитый длинноцепочечный сополимер этилена- α -олефина с агентом, придающим липкость, или сополимер этилена/винилацетата для применения в качестве пленочных слоев при адгезии, например, с металлами.

В EP 1316598 B1 описывается композиция полимерного адгезива, содержащая полиэтилен, привитый кислотой, который был получен при использовании катализатора с единым центром полимеризации на металле в количестве по меньшей мере 40 мас.% от общей композиции.

В WO 2009/103516 A2 описывается композиция полимерного адгезива, содержащая полиэтилен, привитый кислотой, который имеет Mw/Mn от 6 до 30, плотность от 0,93 до 0,955 г/см³, Mw от 20000 до 500000 г/моль, от 0,01 до 20 СНЗ/1000 атомов углерода и по меньшей мере 0,6 виниловых групп/1000 атомов углерода, в количестве по меньшей мере 50 мас.% от всей/общей композиции.

Несмотря на достижения предшествующего уровня техники, продолжает существовать потребность в композиции полимерного адгезива для применения для получения адгезивных слоев для многослойных структур с улучшенными свойствами размягчения.

Краткое описание

Настоящее изобретение обеспечивает композицию полимерного адгезива, содержащую:

- a) от 80,0 до 98,0 мас.% этиленового полимера,
- b) от 2,0 до 20,0 мас.% сополимера этилена-бутилакрилата, и
- c) до 4,0 мас.% добавок от общей массы композиции полимерного адгезива, где сополимер этилена-бутилакрилата содержит единицы, полученные из бутилакрилата в количестве от 3,0 до 5,5 мас.% от общей массы композиции полимерного адгезива и этиленового полимера или этиленового полимера и сополимера этилена-бутилакрилата, привитого при использовании кислотного прививающего агента.

Также настоящее изобретение обеспечивает изделие, в частности многослойную трубу, содержащую адгезивный слой, который содержит композицию полимерного адгезива.

Также настоящее изобретение относится к применению композиции полимерного адгезива, получению адгезивного слоя, предпочтительно адгезивного слоя трубы.

Подробное описание

Композиция полимерного адгезива по настоящему изобретению демонстрирует улучшенные свойства размягчения. Композиция полимерного адгезива содержит этиленовый полимер и сополимер этилена-бутилакрилата.

Этиленовый полимер представляет не эластомерный гомополимер этилена или сополимер этилена с одним или более ненасыщенным α -олефиновым сомономером(ами). Предпочтительно α -олефиновый сомономер(ы) содержит(ат) от 3 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 2 до 12 атомов углерода и наиболее предпочтительно от 3 до 8 атомов углерода.

Примеры α -олефиновых сомономеров включают пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен, 1-децен, стирол и их смеси. По существу, предпочтительно сомомеры представляют 1-бутен, 1-гексен и 1-октен.

Как правило, количество сомономера в сополимере составляет от 1 до 30 мас.% от общей массы сополимера и более предпочтительно составляет от 1 до 5 мас.% от общей массы сополимера.

Этиленовый полимер может быть получен при использовании процесса полимеризации, включающего любой катализатор, известный из предшествующего уровня техники.

Катализатор может представлять катализатор, который позволяет получить заданный этиленовый полимер. Подходящими катализаторами среди прочего являются катализаторы Циглера-Натта на основе переходного металла, такой как титановый, циркониевый и/или ванадиевый, или металлоценовый катализаторы или катализаторы переходных металлов, стоящих в конце ряда в периодической таблице. Как правило, используют катализаторы Циглера-Натта и металлоценовые катализаторы, поскольку они позволяют получить полимеры с широкими пределами молекулярной массы и имеют высокий выход.

Подходящие катализаторы Циглера-Натта предпочтительно содержат соединение магния, соединение алюминия и соединение титана на подложке в форме частиц и необязательно внутренний донор электронов, выбранный из алифатических или ароматических простых или сложных эфиров, таких как типичные бензоаты или тетрагидрофуран.

Подложка в форме частиц может представлять подложку из неорганического оксида, такого как диоксид кремния, диоксид алюминия, диоксид титана, алюмосиликат и титаносиликат. Предпочтительно подложка представляет диоксид кремния.

Средний размер частиц подложки из диоксида кремния, как правило, составляет от 10 до 100 мкм. Однако выяснилось, что особые преимущества могут быть получены, если подложка имеет средний размер частиц от 15 до 30 мкм, предпочтительно от 18 до 25 мкм. В качестве альтернативы, подложка может иметь средний размер частиц от 30 до 80 мкм, предпочтительно от 30 до 50 мкм. Примерами подходящих материалов подложек являются, например, ES747JR, производимый и продаваемый Ineos Silicas (ранее Crossfield), и SP9-491, производимый и продаваемый Grace.

Соединение магния представляет продукт реакции диалкила магния и спирта. Спирт представляет линейный или разветвленный алифатический моноспирт. Предпочтительно спирт имеет от 6 до 16 атомов углерода. По существу, предпочтительны разветвленные спирты, одним из предпочтительных спиртов является 2-этил-1-гексанол. Диалкил алюминия может представлять любое соединение магния, связанного с двумя алкильными группами, которые могут быть аналогичными или отличающимися. Одним из примеров предпочтительных диалкилов магния является бутил-алкил магния.

Соединение алюминия представляет собой хлорсодержащий алкил алюминия. По существу, предпочтительными соединениями являются алкилдихлориды алюминия и алкилсесквихлориды алюминия.

Соединение титана представляет собой галогенсодержащее соединение титана, по существу, предпочтительным соединением титана является тетрахлорид титана.

Катализатор может быть получен последовательным контактированием носителя с указанными выше соединениями, как описано в EP 688794, WO 99/51646 или EP 1481994.

В качестве альтернативы, он может быть получен сначала получением раствора из компонентов и затем контактированием раствора с носителем, как описано в WO 01/55230. При использовании внутреннего донора, он может быть добавлен либо перед, либо после стадии титанирования.

Предпочтительно этиленовый полимер получают при использовании способа, включающего катализатор Циглера-Натта.

Также возможно получение этиленового полимера при использовании способа, включающего смесь катализатора Циглера-Натта и другого катализатора аналогичной или отличающейся природы. В случае использования смеси катализатора Циглера-Натта и катализатора другой природы, предпочтительно, чтобы по меньшей мере 90% этиленового полимера было получено при использовании катализатора Циглера-Натта.

Может быть использован любой известный способ, например, полимеризация в суспензии, газофазная полимеризация или полимеризация в растворе, или комбинация указанных выше способов.

Дополнительно, предпочтительно этиленовый полимер получают при использовании газофазной полимеризации, как описано, например, в EP 4966 B2, EP 71430 B1, EP 130607 B1 и US 4376191 A.

Этиленовый полимер присутствует в количестве от 80,0 до 98,0 мас.%, предпочтительно от 80,5 до 97,0 мас.% и еще более предпочтительно от 82,0 до 95,0 мас.% от общей массы композиции полимерного адгезива.

Этиленовый полимер перед прививкой имеет скорость течения расплава MFR₂ от 1 до 20 г/10 мин, предпочтительно от 2 до 10 г/10 мин.

Этиленовый полимер перед прививкой имеет плотность от 0,920 до 0,950, предпочтительно от 0,925 до 0,945 г/см³ и более предпочтительно от 0,930 до 0,940 г/см³.

Сополимер этилена-бутилакрилата представляет эластомерный сополимер этилена-бутилакрилата (EBA). Сополимер этилена-бутилакрилата получают при использовании способа свободно-радикальной полимеризации.

Сополимер этилена-бутилакрилата содержит единицы, полученные из бутилакрилата в количестве от 3,0 до 6,2 мас.% от общей массы композиции полимерного адгезива. В предпочтительном варианте осуществления сополимер этилена-бутилакрилата содержит единицы, полученные из бутилакрилата, в количестве от 3,2 до 5,5 мас.% от общей массы композиции полимерного адгезива. В более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения сополимер этилена-бутилакрилата содержит единицы, полученные из бутилакрилата, в количестве от 3,5 до 5,0 мас.%, или даже от 3,5 до 4,9 мас.% от общей массы композиции полимерного адгезива.

Композиция полимерного адгезива имеет показатель MFR₂ после прививки от 0,1 до г/10 мин, предпочтительно от 0,5 до 5 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 1,3 до 4 г/10 мин.

Композиция полимерного адгезива, как правило, имеет после прививки плотность от 0,920 до 0,970 г/см³, более предпочтительно от 0,925 до 0,955 г/см³ и наиболее предпочтительно от 0,934 до 0,945 г/см³.

Композиция полимерного адгезива, как правило, имеет после прививки температуру размягчения Vicat от 100,0 до 106,0°C и более предпочтительно от 100,5 до 104,0°C.

Композиция полимерного адгезива содержит этиленовый полимер и сополимер этилена-бутилакрилата, как указано выше. Дополнительно к этим компонентам в композиции также в малых количествах могут присутствовать традиционные добавки, предпочтительно максимум вплоть до 4,0 мас.%. Например, антиоксидант может присутствовать в композиции в количестве максимум 10000 чнм, более предпочтительно максимум 5000 чнм и наиболее предпочтительно максимум 3000 чнм.

Предпочтительно композиция полимерного адгезива помимо традиционных добавок состоит из этиленового полимера и сополимера этилена-бутилакрилата, то есть, не добавлен никакой другой полимер перед или после прививки. Традиционные добавки могут быть добавлены перед или после прививки.

В качестве кислотного прививающего агента может быть использован любой такой агент, о котором специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение, известно, что он подходит для этой цели.

Предпочтительно кислотный прививающий агент представляет ненасыщенную карбоновую кислоту или ее производное, такое как ангидриды, сложные эфиры и соли (оба вида, как металлов, так и не металлов). Предпочтительно ненасыщенная группа находится в сопряжении с карбоновой группой. Примеры таких прививающих агентов включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту, фумаровую кислоту, малеиновую кислоту, надиковую кислоту, цитраконовую кислоту, итаконовую кислоту, кротоновую кислоту и их ангидриды, соли металлов, сложные эфиры амидов или имидов.

Предпочтительными прививающими агентами являются малеиновая кислота и ее производные, такие как малеиновый ангидрид, и предпочтительно малеиновый ангидрид.

Прививка может быть осуществлена при использовании любого способа, известного специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение, такого как прививка в расплаве без растворителя или в растворе, или в дисперсии, или в псевдооживленном слое. Предпочтительно прививку проводят в нагретом экструдере или миксере, например, как описано в US 3236917 A, US 4639495 A, US 4950541 A или US 5194509 A. Содержание этих документов введено здесь ссылкой. Предпочтительно прививку проводят в двухшнековом экструдере, как описано в US 4950541 A.

Прививка может быть проведена в присутствии или при отсутствии инициатора радикальной полимеризации, но предпочтительно ее проводят в присутствии инициатора радикальной полимеризации, такого как органическая перекись, органического сложного пероксиэфира или органической гидроперекиси.

Количество кислотного прививающего агента, добавленного в композицию полимерного адгезива перед прививкой предпочтительно составляет от 0,01 до 3,0 частей по массе, более предпочтительно от 0,03 до 1,5 частей по массе от общей массы композиции полимерного адгезива.

Прививке может быть подвергнут, как этиленовый полимер, так и смесь этиленового полимера и сополимера этилена-бутилакрилата. Предпочтительно прививке подвергают смесь этиленового полимера и сополимера этилена-бутилакрилата.

Композиция полимерного адгезива по настоящему изобретению наиболее подходит в качестве коэкструдированного адгезива, но также не исключаются другие применения.

Также настоящее изобретение относится к изделию, которое содержит адгезивный слой, содержащий указанную выше композицию полимерного адгезива. Такие изделия включают, например, трубы, кабели, пленки, изделия, полученные нанесением покрытия экструзионным методом, и изделия, имеющие техническое применение. В последнем случае композиция полимерного адгезива также может быть использована для обеспечения совместимости между различными слоями и частями.

В предпочтительном варианте осуществления адгезивный слой в изделии является соседним с полиолефиновым слоем.

Настоящее изобретение, в частности, относится к многослойной трубе, то есть, трубе, содержащей многослойное покрытие с двумя, тремя, четырьмя, пятью или более слоями, которое содержит полиолефиновый слой и адгезивный слой, соседний с полиолефиновым слоем, который содержит указанную выше композицию полимерного адгезива по настоящему изобретению.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение также относится к металлической трубе с покрытием, содержащей полиолефиновый слой и слой полярного полимера, в частности, эпоксидный слой, где между указанными слоями присутствует адгезивный слой, который содержит композицию полимерного адгезива по любому из указанных выше вариантов осуществления настоящего изобретения. В частности, настоящее изобретение также относится к металлической трубе с трехслойным защитным покрытием, состоящим из внутреннего эпоксидного слоя, промежуточного адгезивного слоя, содержащего композицию полимерного адгезива по настоящему изобретению, и внешнего полиолефинового слоя, такого как полиэтиленовый или полипропиленовый слой.

Дополнительно, настоящее изобретение относится к применению указанной выше композиции полимерного адгезива для получения адгезивного слоя. Предпочтительно настоящее изобретение дополнительно относится к применению композиции адгезива для получения адгезивного слоя в изделии, таком как, например, труба, кабель, пленка, изделия, полученные экструзией, покрытия и изделия, имеющие техническое применение. В последнем случае композиция полимерного адгезива также может быть использована для обеспечения совместимости между различными слоями и частями.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение также относится к применению композиции полимерного адгезива для получения адгезивного слоя трубы. В частности, настоящее изобретение также относится к применению композиции полимерного адгезива для получения адгезивного слоя покрытия металлической трубы с указанным выше трехслойным защитным покрытием.

При получении металлической трубы с покрытием, имеющей трехслойное защитное покрытие, предпочтительно эпоксидный слой получают сначала распылением эпоксидной смолы в порошкообразной или жидкой форме, в одно или двух компонентной форме, на нагретую внешнюю поверхность металлической стенки. Следовательно, эпоксидная смола образует тонкий слой, который прочно сцепляется с металлической поверхностью. Далее на эпоксидный слой коэкструдировывают адгезив и внешний полиолефиновый слой, который предпочтительно представляет полиэтиленовый или полипропиленовый слой. Адгезив также может быть нанесен распылением его в порошкообразной форме на эпоксидный слой.

Методы.

Индекс расплава.

Скорость течения расплава (MFR) определяют при нагрузке 2,16 кг при температуре 190°C, согласно ISO 1133-1 method B, и указывают ее в г/10 мин.

Средняя молекулярная масса и распределение молекулярной массы (M_n , M_w , M_z , MWD).

Средние молекулярные массы (M_z , M_w and M_n), распределение молекулярной массы (MWD) и их широту распределения, описанную через их молекулярно-массовую дисперсность, $D_M = M_w/M_n$ (где M_n представляет среднечисловую молекулярную массу, и M_w представляет среднемассовую молекулярную массу), определили при использовании гелипроникающей хроматографии (GPC), согласно ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-12 при использовании следующих формул:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)} \quad (3)$$

Для постоянного интервала элюирующего объема ΔV_i , где A_i и M_i представляют площадь сечения хроматографического пика и молекулярную массу полиолефина (MW), соответственно, связанную с элюирующим объемом V_i , где N равно количеству точек данных, полученных из хроматограммы между

пределами интегрирования. Интегрирование пика было выполнено согласно ISO 16017-1:2003, что означает, что пики масла и антиоксиданта ниже 1000 г/моль и не включены в расчет MWD.

Использовали устройство для высокотемпературной GPC, снабженное либо инфракрасным (IR) детектором (IR4 или IR5) от PolymerChar (Valencia, Spain), либо дифференциальным рефрактометром (RI) от Agilent Technologies, снабженное 3x Agilent-PL gel Olexis и 1x Agilent-PL gel Olexis предохранительными колонками. В качестве растворителя и подвижной фазы использовали 1,2,4-трихлорбензол (ТХБ), стабилизированный 250 мг/л 2,6-дитретбутил-4-метилфенолом. Хроматографическая система работала при температуре 160°C и постоянной скорости потока 1 мл/мин. Для анализа ввели 200 μ л раствора образца. Собранные данные обработали при использовании программного обеспечения PolymerChar GPCone software.

Набор колонок калибровали при использовании универсальной калибровки (согласно ISO 16014-2:2003) по меньшей мере с 19 полистирольными (ПС) стандартами с узким ММР в диапазоне от 0,5 до 11500 кг/моль. PS стандарты растворяли при комнатной температуре в течение нескольких часов. Преобразование пика молекулярной массы полистирола в молекулярные массы полиолефина провели при использовании уравнения Марка Хоуинка (Mark Houwink) и следующих постоянных Марка Хоуинка:

$$K_{PS}=19 \times 10^{-3} \text{ мл/г}, \alpha_{PS}=0,655,$$

$$K_{PE}=39 \times 10^{-3} \text{ мл/г}, \alpha_{PE}=0,725,$$

$$K_{PP}=19 \times 10^{-3} \text{ мл/г}, \alpha_{PP}=0,725.$$

Для согласования калибровочных данных использовали полином третьего порядка.

Все образцы получили в интервале концентрации 0,5-1 мг/мл и растворяли при температуре 160°C в течение 2,5 ч для PP при непрерывном легком встряхивании.

Плотность.

Плотность полимера измеряют согласно ISO 1183-1 Method A при использовании образцов, полученных литьем в форме с прессованием.

Определение содержания 1-бутена в PE при использовании инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR).

FTIR используют для определения содержания 1-бутена в полиэтилене. Измерение FTIR провели при использовании Perkin Elmer Spectrum One. Общее поглощение метила при 1377-1379 см^{-1} используют для анализа и пик поглощения PE около 2635 см^{-1} используют для нормализации. Три пленки каждого образца прессовали в гидравлическом прессе. Анализ провели при использовании этих тонких пленок толщиной 0,080-0,100 мм. Для металлических пластин вместо майларовой (полиэтилентерафталат) пленки использовали тефлоновую пленку с тесненной поверхностью во избежание чрезмерно блестящих пленок, что мешает анализу. Устройство работало с настройками по умолчанию (согласно стандартным параметрам) за исключением разрешения (2 см^{-1}) и числа сканов (4).

Уровень 1-бутен в образце рассчитали согласно:

$$\text{мас. \% 1-бутен} = 5,78 [(abs\ 1377/abs\ 2635) - 0,175],$$

где abs 1377=поглощение метиловых групп при около 1377-1379 см^{-1} (высота) и

abs 2635=PE поглощение max при около 2635 см^{-1} - min около 2445 см^{-1} .

Температура размягчения Vicat.

Температуру размягчения Vicat полимера измерили согласно ISO 306 method A 50. Пластины отлили в форме с прессованием (толщина 4 мм) и нарезали из пластин образцы (10×10×4 мм).

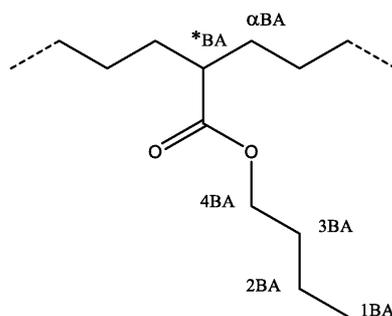
Количественное определение содержания бутилакрилата при использовании спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР).

Для определения содержания бутилакрилата (BA) в полимерах проводят количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР).

Количественный анализ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектра записывают в состоянии расплава при использовании ЯМР спектрометра Bruker Advance III 500, работающего на частотах в пределах от 500,13 до 125,76 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно. Весь спектр записывают при использовании ^{13}C оптимизированного 7 мм датчика измерения линейных величин под магическим углом вращения (MAS) при температуре 180°C при использовании во всей пневматике газообразного азота. Около 200 мг материала помещают в циркониевый MAS ротор с внешним диаметром 7 мм и скручивают при 4,5 кГц. Такая схема была выбрана главным образом в виду ее высокой чувствительности, необходимой для быстрого определения и точного количественного описания {klimke06, parkinson07, castignolles09}. Создали стандартное одноимпульсное возбуждение 1 секундной задержкой повтора цикла {pollard04, klimke06}. Всего для спектра потребовалось 6144 (6k) импульсов.

Количественные $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры обработали при использовании интегралов с определением на их основе количественных свойств. Все химические сдвиги внутренне привязаны к сигналу объемного этилена и метилена при 1,33 чнм. Встраивание бутилакрилата (BA) {brandolini01}:

042290



Встраивание бутилакрилата (BA) количественно определяют при использовании интеграла сигнала при 4,06 чнм, относящегося к 4BA сайтам, с учетом количества соответствующих зародышей на сомономер

$$BA = I_{4BA} / 2.$$

Содержание этилена определяют при использовании интеграла сигнала объемных алифатических соединений (I_{bulk}) 0,00-3,00 чнм. Этот интеграл включает 1BA (3), 2BA (2), 3BA (2), *BA (1) и α BA (2) сайты встраивания изолированного бутилакрилата наряду с сайтами последовательностей полиэтилена. Общее содержание этилена рассчитали на основе объемного интеграла и корректировки указанных выше BA сайтов

$$E = (1/4) * [I_{bulk} - 10 * BA].$$

Общие молярные фракции бутилакрилата (BA) в полимере рассчитали, как

$$f_{BA} = BA / (E + BA).$$

Общее встраивание сомономера бутилакрилата (BA) в молярных процентах рассчитали стандартно по молярным фракциям

$$BA_{[мол.\%]} = 100 * f_{BA}.$$

Общее встраивание сомономера бутилакрилата (BA) в массовых процентах рассчитали стандартно по молярным фракциям и молярной массе мономеров

$$BA_{[мас.\%]} = 100 * (f_{BA} * 128,17) / ((f_{BA} * 128,17) + ((1 - f_{BA}) * 28,05)).$$

klimke06.

Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207: 382.

parkinson07.

Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007; 208: 2128.

pollard04.

Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004; 37: 813.

castignolles09.

Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373.

brandolini01.

A. J. Brandolini, D.D. Hills, "NMR spectra of polymers and polymer additives", Marcel Dekker Inc., 2000.

Прочность на отслаивание.

Прочность на отслаивание означает относительную прочность соединения между эпоксидным слоем и адгезивным слоем. Прочность на отслаивание композиций покрытий измерили при температуре 23 градуса согласно ISO21809-1:2011 при использовании устройства для тестирования Zwick/Roell со следующими изменениями в методе: Прочность на отслаивание регистрировали в течение трех минут после чего рассчитывали среднее значение. Среднее значение соответствует заявленной прочности на отслаивание композиции.

Примеры

Примеры по настоящему изобретению IE1-IE4.

Получили полиэтилен средней плотности при использовании катализатора Циглера-Натта.

Получение катализатора.

Оксид кремния кальцинировали при 600°C в течение 6 ч и использовали в качестве материала-носителя. 5 г оксида кремния использовали для синтеза. На грамм оксида кремния добавили 1,1 ммоль 25% гептанового раствора этил-алюминий-ди-хлорида (EADC). Провели реакцию EADC с оксидом кремния при температуре от 30 до 40°C в течение 1 ч. Затем на грамм оксида кремния добавили 1,0 ммоль Mg-спиртового раствора. Раствор Mg получили добавлением 2-этил-гексанола в раствор октил-бутил-Mg (BOMAG) в молярном соотношении 1,83 к 1. Провели реакцию Mg реагента с EADC в течение 1/4 ч при температуре от 30 до 40°C. Для получения суспензии добавили гептан. Температуру реакции во время получения поддерживали в пределах от 30 до 40°C. Затем медленно добавили 0,5 ммоль $TiCl_4$ на грамм оксида кремния в течение времени добавления 1/2 ч, после чего добавили 0,52 ммоль THF на грамм оксида кремния при температуре от 30 до 40°C в течение 20 мин (THF/Mg молярное соотношение 0,52).

Полимеризация.

Полимеризацию провели в газофазном реакторе. Температура составила 90°C, абсолютное давление 21 бар C_2 парциальное давление 5,5, Al/Ti соотношение 25 моль/моль, C_4/C_2 220 моль/кмоль и H_2/C_2 250 моль/кмоль.

Экструзия.

Полученный в результате порошкообразный полиэтилен имеет плотность 0,934 г/см³ и MFR₂ 3,7 г/10 мин. Полиэтилен (99,925 мас.%) компаундировали и гранулировали вместе с антиоксидантом (Irganox B215, 0,075 мас.%). Гранулированный полиэтилен имеет плотность 0,934 г/см³, MFR₂ 3,7 г/10 мин, содержание 1-бутена 2,8 мас.%, Mw 85 050 г/моль, Mp 17 900 г/моль, Mz 315 500 г/моль и MWD 4,7.

Композиции адгезивной смеси привили в двухшнековом экструдере Werner & Pfleiderer ZSK 30W со шнеками, вращающимися в одном направлении. Во всех примерах по настоящему изобретению использовали один и тот же гранулированный полиэтилен. Во всех примерах скорость подачи полиэтилена составила около 2000 кг/ч. Композиции адгезивной смеси и их свойства приведены в таблице ниже. Добавили в различных количествах эластомер этиленбутилакрилата с плотностью 0,926 г/см³, MFR₂ 4,5 г/10 мин и содержанием бутилакрилата 27 мас.%. В качестве стабилизатора добавили 1000 чм антиоксиданта (Irganox 1010) и провели прививку добавлением малеинового ангидрида. Перекисный инициатор (Perkadox 14S-fl, Akzo Nobel) растворили в изододекане с получением 30% раствора. Температура в экструдере повышается от 170°C при подаче до 210°C на матрице, и скорость вращения шнека составляет 350 об/мин.

Сравнительные примеры CE1 и CE2.

Сравнительные примеры повторили, как примеры по настоящему изобретению за исключением того, что в композициях более высокие количества этиленбутилакрилата.

	Единицы	IE1	IE2	IE3	IE4	CE1	CE2
Полиэтилен	масс.%	80,6	80,6	82,1	83,6	74,5	77,6
Этиленбутил-акрилат	масс.%	19,0	19,0	17,5	16,0	25,0	22,0
Малеиновый ангидрид	масс.%	0,20	0,18	0,19	0,19	0,20	0,18
Перекис в растворителе	масс.%	0,15	0,15	0,15	0,14	0,20	0,15
Антиоксидант	масс.%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Бутилакрилат	масс.%	4,7	4,9	4,3	4,8	6,3	6,3
MFR ₂	г/10 минут	1,3	1,4	1,4	1,4	1,2	1,2
Плотность	г/см ³	0,934	0,934	0,934	0,935	0,933	0,933
Температура размягчения Vicat	°C	102,0	100,6	101,8	104,0	96,0	98,0
Прочность на отслаивание 80 °C	Н/см	67	67	59	64	62	63
Прочность на отслаивание 90 °C	Н/см	36	35	34	40	36	38

Из результатов видно, что примеры по настоящему изобретению, то есть, композиции адгезива с более низкими количествами бутилакрилата имеют превосходные температуры размягчения Vicat по сравнению со сравнительными примерами. Показатели прочности на отслаивание примеров по настоящему изобретению при 80 и 90 °C сравнимы или немного выше, чем у сравнительных примеров.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция полимерного адгезива, содержащая:

- от 80,0 до 98,0 мас.% этиленового полимера,
- от 2,0 до 20,0 мас.% сополимера этилена-бутилакрилата, и
- до 4,0 мас.% добавок от общей массы композиции полимерного адгезива, где сополимер этилена-

бутилакрилата содержит единицы, полученные из бутилакрилата, в количестве от 3,0 до 5,5 мас.% от общей массы композиции полимерного адгезива, и этиленовый полимер или этиленовый полимер и сополимер этилена-бутилакрилата привиты при использовании кислотного прививающего агента.

2. Композиция полимерного адгезива по п.1, где этиленовый полимер представляет сополимер этилена с одним или более альфа-олефиновым сомономером с 3-8 атомами углерода.

3. Композиция полимерного адгезива по любому из предшествующих пунктов, где этиленовый полимер получен при использовании способа с использованием катализатора Циглера-Натта.

4. Композиция полимерного адгезива по любому из предшествующих пунктов, где этиленовый полимер присутствует в количестве от 80,5 до 97,0 мас.% от общей массы композиции полимерного адгезива.

5. Композиция полимерного адгезива по любому из предшествующих пунктов, где этиленовый полимер до прививки имеет показатель MFR₂ при нагрузке 2,16 кг при 190°C, согласно ISO 1133-1 метод В, от 1 до 20 г/10 мин.

6. Композиция полимерного адгезива по любому из предшествующих пунктов, где этиленовый полимер до прививки имеет плотность от 0,920 до 0,950 г/см³.

7. Композиция полимерного адгезива по любому из предшествующих пунктов, где композиция полимерного адгезива имеет показатель MFR₂ при нагрузке 2,16 кг при 190°C, согласно ISO 1133-1 метод В, от 0,1 до 10 г/10 мин.

8. Композиция полимерного адгезива по любому из предшествующих пунктов, где композиция полимерного адгезива имеет плотность от 0,920 до 0,970 г/см³.

9. Композиция полимерного адгезива по любому из предшествующих пунктов, где композиция полимерного адгезива имеет температуру размягчения Vicat, измеренную согласно ISO 306 метод А 50, от 100,0 до 106,0°C.

10. Композиция полимерного адгезива по любому из предшествующих пунктов, где кислотный прививающий агент представляет ненасыщенную карбоновую кислоту или ангидрид, сложный эфир или соль.

11. Композиция полимерного адгезива по любому из предшествующих пунктов, где единицы, полученные из кислотного прививающего агента, присутствуют в количестве от 0,01 до 3,0 частей по массе от общей массы композиции полимерного адгезива.

12. Композиция полимерного адгезива по любому из предшествующих пунктов, где сополимер этилена-бутилакрилата содержит единицы, полученные из бутилакрилата, в количестве от 3,2 до 5,0 мас.% от общей массы композиции полимерного адгезива.

13. Композиция полимерного адгезива по любому из предшествующих пунктов, где добавки содержат антиоксидант в количестве максимум 10000 чм от общей массы композиции полимерного адгезива.

14. Изделие, содержащее адгезивный слой, который содержит композицию полимерного адгезива по любому из предшествующих пунктов, при этом изделие выбрано из трубы, кабеля, пленки, изделия, полученного нанесением покрытия экструзионным методом, и изделия, имеющего техническое применение.

15. Применение композиции полимерного адгезива по любому из пп.1-13 для получения адгезивного слоя многослойной структуры трубы.

