

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045506**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|---|--|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.11.29</p> <p>(21) Номер заявки
202192040</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2020.01.27</p> | <p>(51) Int. Cl. C09J 151/06 (2006.01)
C09J 151/00 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
B29C 48/405 (2019.01)
B29C 48/875 (2019.01)</p> |
|---|--|

(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

- | | |
|--|--|
| <p>(31) 19153953.5</p> <p>(32) 2019.01.28</p> <p>(33) EP</p> <p>(43) 2021.11.02</p> <p>(86) PCT/EP2020/051900</p> <p>(87) WO 2020/156989 2020.08.06</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БОРЕАЛИС АГ (AT)</p> <p>(72) Изобретатель:
Йамисон Йон, Рускеениemi Йари-Йусси (FI), Прадес Флоран (AT), Айеллал Нуреддин, Сундхолм Туа, Пурмонен Йуни (FI), Леграс Анжелика Майолле Дельфин, Климке Катья, Альбрехт Андреас (AT)</p> <p>(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)</p> | <p>(56) EP-A1-2570195
EP-A1-3409739
WO-A2-2009103516
EP-A1-1316598
WO-A1-9509191</p> |
|--|--|

- (57) Настоящее изобретение относится к многослойной структуре, включающей один слой, содержащий адгезивную полимерную композицию, которая содержит: (A) от 60 до 90 мас.% неэластомерного полиэтилена; (B) от 9,0 до 38 мас.% эластомера; где компонент (A) или компоненты (A) и (B) были привиты кислотным прививочным агентом (C) в количестве от 0,01 до 3,0 мас.% от общей массы полимерной композиции, и где полимерная композиция имеет два отдельных пика и впадину между указанными пиками на кривой гель-проникающей хроматографии (GPC), и значение Z, определенное по площадям ниже двух пиков кривой гель-проникающей хроматографии (GPC), по меньшей мере -0,3, где значение Z определено по формуле (I): $Z = s / \text{Abs}(B-A)$, где $\text{Abs}(B-A)$ - абсолютное значение (B-A); A= площадь между касательной, параллельной оси MW, проходящей через $\log M$ (Min), и сигналом LS15, от $\log M$, равного 5,1, до значения $\log M$, где LS-сигнал является минимальным, $\log M$ (Min), в пределах $\log M$ от 5,1 до 6; B= площадь между касательной, параллельной оси MW, проходящей через $\log M$ (Min), и сигналом LS15, от $\log M$ (Min) до точки, где снова пересекается с LS-сигналом; и s - наклон между двумя пиками кривой гель-проникающей хроматографии (GPC), определенный при $\log M$, равном 5,1 и 6, где кривая гель-проникающей хроматографии (GPC) определяется как нормализованный по концентрации сигнал LS15 по молекулярной массе стандартной гель-проникающей хроматографии (GPC), полученной при проведении GPC-VISC-LS анализа.

045506 B1**045506 B1**

Настоящее изобретение относится к полимерной композиции, многослойному покрытию, содержащему один слой, содержащий указанную полимерную композицию, и применению указанной полимерной композиции в качестве адгезивной полимерной композиции и для получения многослойной структуры, такой как адгезивный слой трехслойного покрытия металлических труб, с улучшенным сопротивлением отслаиванию.

Предшествующий уровень

Известно множество применений многослойных структур, содержащих два, три, четыре или более слоев. В этих многослойных структурах различные слои чаще всего состоят из различных материалов, которые соответственно имеют различные физические и химические свойства.

В результате это приводит к проблеме, состоящей в том, что соседние слои не сцепляются друг с другом или сцепляются только в недостаточной степени. Следовательно, общеизвестно создание многослойных структур с промежуточными адгезивными слоями для улучшения адгезии соседних слоев, состоящих из разных материалов, и, таким образом, предотвращения расслоения.

Ярким примером многослойной структуры являются покрытия для металлических труб. Как правило, на наружную поверхность металлических труб наносят трехслойное покрытие для защиты трубы от механических повреждений и коррозии. Трехслойное покрытие, как правило, состоит из эпоксидного слоя, который предназначен для прочной адгезии с внешней поверхностью металлической стенки трубы, промежуточного адгезивного слоя и внешнего полиолефинового защитного слоя, который, как правило, представляет собой полиэтилен высокой плотности, поперечно сшитый полиэтилен или полипропилен. Трехслойная структура демонстрирует улучшенные свойства по сравнению с ранее известными однослойными покрытиями. С одной стороны, эпоксидный слой демонстрирует улучшенное сцепление с металлической стенкой, предотвращает катодное расслоение и обеспечивает меньшее проникновение кислорода, тогда как с другой стороны внешний полиолефиновый защитный слой обеспечивает хорошую механическую защиту и меньшее проникновение воды. Однако во избежание отслоения полиолефинового защитного слоя и эпоксидного слоя, которое может привести к повреждению многослойного покрытия, необходим адгезивный слой между обоими слоями.

Адгезивные композиции и способы получения таких адгезивных композиций известны из EP 1316598 A1. Эта адгезивная композиция включает смесь неэластомерного полиэтилена, полимеризованного в присутствии катализатора с единым центром полимеризации на металле, и эластомера, в котором либо неэластомерный полиэтилен, либо смесь, привитая кислотным прививочным агентом. Покрытие, содержащее адгезивный слой, содержащий указанную адгезивную композицию, показало хорошие адгезивные свойства в виде хорошего сопротивления отслаиванию.

Для трехслойного покрытия труб ISO 21809-1: 2011 определяет минимальные требования по сопротивлению отслаиванию не менее 100 Н/см при температуре 23°C для покрытий класса А, не менее 150 Н/см при температуре 23°C для покрытий класса В и не менее 250 Н/см при температуре 23°C для покрытий класса С, и не менее 20 Н/см при температуре 60°C для покрытий класса А, не менее 30 Н/см при температуре 80°C для покрытий класса В, и не менее 40 Н/см при температуре 90°C для покрытий класса С.

Изменение технологии на рынке покрытий для металлических труб, особенно на рынке покрытий для стальных труб, происходит в сторону более высоких скоростей производственной линии и более толстых стальных труб, что приводит к более короткому времени водяного охлаждения и имеет тенденцию ограничивать охлаждающую способность, доступную для покрытия. Используемые в настоящее время адгезивные композиции, такие как, например, описанные в EP 1316598 A1, демонстрируют чувствительность к этим условиям и часто не соответствуют требованиям сопротивления отслаиванию.

Следовательно, продолжает существовать потребность в адгезивных композициях, подходящих для многослойных структур, таких как трехслойное покрытие для металлических труб, которые улучшают сопротивление отслаиванию покрытий, которые имеют более короткое время водяного охлаждения.

Неожиданно было установлено, что адгезивные композиции, содержащие смесь неэластомерного полиэтилена и эластомера, которая была привита кислотным прививочным агентом, показали два пика кривых гель-проникающей хроматографии (GPC), определяемые как нормализованный сигнал LS 15 через logM стандартной гель-проникающей хроматографии (GPC), полученных при проведении GPC-VISC-LS анализа, при этом второй пик выше, чем первый пик, они показывают улучшенные адгезивные свойства, такие как достаточно высокое сопротивление отслаиванию, также когда используются в покрытиях, которые имеют более короткое время водяного охлаждения.

Краткое описание

Настоящее изобретение относится к полимерной композиции, содержащей:

(А) от 60 до 90 мас.% неэластомерного полиэтилена;

(В) от 9,0 до 38 мас.% эластомера;

где компонент (А) или компоненты (А) и (В) были привиты кислотным прививочным агентом (С) в количестве от 0,01 до 3,0 мас.% от общей массы полимерной композиции, и

где полимерная композиция имеет два отдельных пика и впадину между указанными пиками на кривой гель-проникающей хроматографии (GPC), и значение Z определено по площадям ниже двух пиков кривой гель-проникающей хроматографии (GPC), по меньшей мере -0,3, где значение Z определен по

формуле (I)

$$Z = s / \text{Abs}(B-A) \quad (I),$$

где

Abs(B-A) - абсолютное значение (B-A);

A = площадь между касательной, параллельной оси MW, проходящей через logM (Min) и сигнал LS15, от logM, равного 5,1, до значения logM, где LS-сигнал является минимальным, logM (Min), в пределах logM от 5,1 до 6;

B = площадь между касательной, параллельной оси MW, проходящей через logM (Min) и сигнал LS15, от logM (Min) до точки, где снова пересекается с LS-сигналом; и

s - наклон между двумя пиками кривой гель-проникающей хроматографии (GPC), определенный при logM, равном 5,1 и 6,

где кривая гель-проникающей хроматографии (GPC) определяется как нормализованный по концентрации сигнал LS15 по молекулярной массе стандартной гель-проникающей хроматографии (GPC), полученной при проведении GPC-VISC-LS анализа.

Дополнительно настоящее изобретение относится к многослойной структуре, содержащей один слой, содержащий указанную выше или ниже полимерную композицию.

Дополнительно настоящее изобретение относится к применению указанной выше или ниже полимерной композиции для получения многослойной структуры.

Дополнительно настоящее изобретение относится к применению указанной выше или ниже полимерной композиции в качестве адгезивной полимерной композиции.

Определения

Полиэтилен представляет полимер, где молярная масса мономерных единиц составляет в сумме по меньшей мере 50 мол.% этиленовых мономерных единиц от всех мономерных единиц.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гомополимер этилена" относится к полимеру, по существу состоящему из этиленовых мономерных единиц. В связи с требованиями промышленной полимеризации может быть возможным содержание в гомополимере этилена незначительных количеств сомономерных единиц, которое, как правило, составляют менее 0,1 мол.%, предпочтительно менее 0,05% мол.%, наиболее предпочтительно менее 0,01 мол.% гомополимера этилена.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "сополимер этилена" относится к полимеру, в случае, когда полимер получен из этиленовых мономерных единиц и по меньшей мере одного альфа-олефинового сомономера. Альфа-олефиновый сомономер предпочтительно выбирают из альфа-олефиновых сомономеров с от 4 до 12 атомов углерода, более предпочтительно от 4 до 10 атомов углерода и наиболее предпочтительно от 4 до 8 атомов углерода. Подходящими типами альфа-олефиновых сомономеров являются 1-бутен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен или их смеси. Предпочтительными являются 1-гексен и 1-октен.

Полимер, содержащий более одной фракции, отличающихся друг от друга по меньшей мере одним свойством, таким как среднемассовая молекулярная масса или содержание сомономера, называется "мультимодальный". Если мультимодальный полимер содержит две разные фракции, он называется "бимодальным" и, соответственно, если он включает три разные фракции, он называется "тримодальным". Форма кривой молекулярно-массового распределения, то есть внешний вид графика массовой доли полимера, как функции от его молекулярной массы, такого мультимодального полимера будет показывать два или более максимума в зависимости от модальности или, по меньшей мере, будет заметно расширяться по сравнению с кривыми отдельных фракций.

В противоположность мультимодальному полимеру, унимодальный полимер демонстрирует только один максимум на кривой молекулярно-массового распределения. Унимодальный полимер содержит только одну фракцию полимера, которая не отличается по среднемассовой молекулярной массе или содержанию сомономера.

Эластомер представляет собой полимер с вязкоупругостью (т.е. как вязкостью, так и эластичностью) и очень слабыми межмолекулярными силами, и, как правило, низким модулем Юнга и высокой деформацией разрушения по сравнению с другими материалами. Эластомеры представляют аморфные полимеры, температура которых поддерживается выше их температуры стеклования.

Эластомеры представляют аморфные полимеры, выдерживающие температуры выше температуры их стеклования.

Кислотный прививочный агент представляет компонент, содержащий функциональную группу на основе кислоты, которая привита к основной цепи полимера. Подходящие методы прививки включают химическую обработку, фотооблучение или высокоэнергетическое излучение, посредством которого радикал образуется на основной цепи полимера. Затем кислотный прививочный агент вступает в реакцию с радикалом и образует связь с основной цепью полимера. Наиболее предпочтительной является химическая обработка, инициированная органической перекисью.

Экструдеры - это транспортировочные устройства, которые в соответствии с принципом работы архимедова винта равномерно прессуют твердое вещество в вязкие массы через формовочное отверстие под высоким давлением и высокой температурой. Экструдер по существу состоит из вала шнека, также

называемого шнеком. Он находится в так называемом цилиндре. Номинальный диаметр канала цилиндра равен внешнему диаметру винта. На нижнем конце цилиндра находится формовочное выпускное отверстие, как правило, называемое плитой матрицы. На нижнем конце цилиндра находится привод, в большинстве случаев электродвигатель с редуктором (редуктор экструдера), который обеспечивает вращение шнека. Сам шнек, как правило, делится на три секции, которые выполняют разные задачи. В нижней части цилиндра находится так называемая питающая секция. В секции подачи экструдированный материал подается в экструдер через бункер ("питание"). Затем следует секция прессования, в которой материал транспортируется, расплавляется и уплотняется. Далее вниз по потоку в секции прессования материал дополнительно спрессовывается за счет уменьшенной глубины резьбы шнека и, таким образом, создается давление, необходимое для выгрузки из механизма. Наконец, выпускная секция обеспечивает однородный поток материала к плите матрицы. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "секция цилиндра" относится к частям цилиндра, которые окружают секцию прессования и секцию выгрузки шнека выше по технологической линии от секции подачи и ниже по технологической линии от плиты матрицы. Секция цилиндра нагревается. Нагрев секции цилиндра можно независимо контролировать в так называемых "зонах контроля". В настоящем изобретении так называемая "первая зона контроля" представляет первую зону контроля в секции цилиндра ниже по технологической линии зоны подачи, в которой материал, как правило, компоненты (А) и/или (В) и необязательно компонент (С) начинают плавиться. Следовательно, температуру первой зоны контроля устанавливают в пределах от выше 85°C до 180°C.

Если явно не указано иное, то далее количества приведены в массовых процентах (мас.%).

Фигуры

Фиг. 1 - сравнение кривой гель-проникающей хроматографии (GPC) на графике нормализованной концентрации LS15 по $\log M$ Примеров CE1, EE1 и IE2.

Фиг. 2 - площади А и В на указанной кривой гель-проникающей хроматографии (GPC) Примера EE1 для расчета Z-показателя в формуле (I).

Подробное описание

Полимерная композиция содержит:

(А) от 60 до 90 мас.%, предпочтительно от 65 до 85 мас.%, наиболее предпочтительно от 70 до 80 мас.% неэластомерного полиэтилена;

(В) от 9,0 до 38 мас.%, предпочтительно от 15 до 35 мас.%, и наиболее предпочтительно от 20 до 30 мас.% эластомера;

где компонент (А) или компоненты (А) и (В) были привиты кислотным прививочным агентом (С) в количестве от 0,01 до 3,0 мас.%, предпочтительно от 0,03 до 1,5 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,05 до 1,0 мас.% от общей массы полимерной композиции.

Неэластомерный полиэтилен (А).

Неэластомерный полиэтилен (А) предпочтительно представляет гомополимер этилена или сополимер этилена с одним или более альфа-олефиновым сомономером(ами). Также возможно неэластомерный полиэтилен (А) представляет смесь гомо- и сополимера этилена. В случае, когда сополимер этилена образует часть неэластомерного полиэтилена (А), предпочтительно сомономер(ы) содержит(ат) альфа-олефины с от 4 до 12 атомов углерода, более предпочтительно с от 4 до 10 атомов углерода и наиболее предпочтительно с от 4 до 8 атомов углерода.

Примеры альфа-олефиновых сомономеров включают, например, 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, 4-метил-1-пентен и 1-октен.

Наиболее предпочтительными альфа-олефиновыми сомономерами являются 1-гексен и 1-октен.

Как правило, количество сомономера в сополимере составляет вплоть до 30,0 мас.% от общей массы сополимера, более предпочтительно составляет вплоть до 10,0 мас.% от общей массы сополимера и наиболее предпочтительно составляет вплоть до 6,0 мас.% от общей массы сополимера.

Нижние пределы количества сомономера в сополимере, как правило, составляет 0,5 мас.% от общей массы сополимера, более предпочтительно составляет 1,0 мас.% от общей массы сополимера.

Неэластомерный полиэтилен (А) предпочтительно присутствует в полимерной композиции в количестве от 60 до 90 мас.%, предпочтительно от 65 до 85 мас.%, и в частности от 70 до 80 мас.% от общей массы полимерной композиции.

Дополнительно предпочтительно неэластомерный полиэтилен (А) перед прививкой имеет скорость течения расплава MFR_2 от 1,0 до 10,0 г/10 мин, более предпочтительно от 3,0 до 8,0 г/10 мин.

MFR_2 измеряют согласно ISO 1133 при температуре 190°C при нагрузке 2,16 кг.

Плотность неэластомерного полиэтилена (А) предпочтительно составляет от 900 до 960 кг/м³, более предпочтительно от 920 до 950 кг/м³, и наиболее предпочтительно от 925 до 945 кг/м³.

Дополнительно неэластомерный полиэтилен (А) предпочтительно имеет полидисперсность (PD), определенную, как соотношение среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой молекулярной массе, M_w/M_n , от 1,5 до 6,0, более предпочтительно от 1,7 до 5,5 и наиболее предпочтительно от 1,9 до 5,0, как определено по стандартным кривым гель-проникающей хроматографии (GPC).

В случае, когда полимеризацию проводят при использовании катализатора с единым центром полимеризации на металле, неэластомерный полиэтилен (А) предпочтительно имеет более узкую полидисперсность (PD), Mw/Mn, по существу от 1,5 до 4,0, более предпочтительно от 1,7 до 3,5.

В случае, когда полимеризацию проводят при использовании катализатора Циглера-Натта, неэластомерный полиэтилен (А) предпочтительно имеет более широкую полидисперсность (PD), Mw/Mn, по существу от 2,5 до 6,0, более предпочтительно от 2,7 до 5,5 и наиболее предпочтительно от 3,0 до 5,0.

Неэластомерный полиэтилен (А) полимерной композиции может быть получен при использовании способа, включающего катализатор с единым центром полимеризации на металле или катализатор Циглера-Натта.

Следовательно, неэластомерный полиэтилен (А) может быть получен при использовании способа многостадийной полимеризации с использованием, например, суспензионных и/или газофазных реакторов или с использованием процесса однофазной полимеризации, такой как процесс полимеризации в растворе.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения неэластомерный полиэтилен (А) полимеризуют при использовании способа многостадийной полимеризации с использованием катализатора с единым центром полимеризации на металле.

Предпочтительно в указанном варианте осуществления настоящего изобретения неэластомерный полиэтилен (А) получают при использовании способа, включающего металлоценовый катализатор. Дополнительно предпочтительно катализатор содержит металлоценовый компонент на пористой подложке и алюмоксановый компонент.

Предпочтительными катализаторами являются таковые, описанные в EP 0678103, WO 97/28170, WO 98/56831 и/или WO 00/34341.

Предпочтительно неэластомерный полиэтилен (А) получают при использовании способа, описанного в EP 0678103, который характеризуется тем, что этилен полимеризуют в суспензии с использованием олефинового катализатора полимеризации на подложке, полученного:

(1) обеспечением пористой подложки, которая представляет неорганический оксид элемента, выбранного из групп 2-4и13-14 Периодической таблицы элементов, предпочтительно оксид алюминия или оксид кремния,

(2) обеспечением раствора, содержащего (2,1) продукт реакции,

(2.1.1) металлоцен с формулой (1)



где Cp - незамещенный или замещенный и/или слитый гомо- или гетероциклопентадиенил, R представляет группу из 1-4 атомов, соединенных двумя Cp кольцами, M представляет переходный металл группы 4, 5 или 6 Периодической таблицы элементов, предпочтительно цирконий или гафний, R' представляет гидрокарбильную группу или гидроксикарбоксылную группу с 1-20 атомами углерода, и X представляет атом галогена, в таком случае m = 1-3, n = 0 или 1, o = 0-3, p = 0-3 и сумма m+n+p = тоже, что и степень окисления M, и

(2.1.2) алюмоксан с формулой (2) R"-(AlO)_xAlR"₂ (2),

где формула (II) описывает линейное соединение, и/или с формулой (3) (AlO)_y,

R" (3),

где формула (III) описывает циклическое соединение, и где в формулах (2) и (3) x представляет 1-40, предпочтительно 10-20, y представляет 3-40, предпочтительно 3-20, и R" представляет алкильную группу с 1-20 атомами углерода, и

(2.2) растворитель, способный растворять указанный продукт реакции,

(3) пропиткой пористой подложки объемом раствора, не превышающим общий объем пор пористой подложки, и

(4) извлечением пропитанной пористой подложки, поры которой заполнены указанным раствором.

Предпочтительные варианты осуществления получения катализатора приведены в EP 0678103, которые также являются предпочтительными для получения неэластомерного полиэтилена (А).

Другие предпочтительные катализаторы с единым центром полимеризации на металле представляют описанные в EP 688794, EP 949274, WO 95/12622, WO 00/34341 и WO 00/40620. Наиболее предпочтительный катализатор описан в WO 95/12622 и его предпочтительные варианты осуществления, как описано в этом документе.

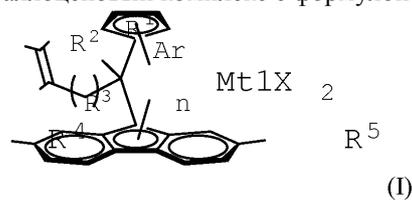
В другом варианте осуществления настоящего изобретения неэластомерный полиэтилен (А) полимеризуют с использованием процесса однофазной полимеризации с использованием катализатора с единым центром полимеризации на металле.

Предпочтительно в указанном варианте осуществления настоящего изобретения неэластомерный полиэтилен (А) получают при использовании способа, включающего металлоценовый катализатор.

Следовательно, каталитическая система для полимеризации может представлять металлоценовый катализатор, как описано в WO-A-1993025590, US-A-5001205, WO-A1987003604 и US-A-5001244, или это может быть их комбинация. Также могут быть использованы другие подходящие катализаторы, такие как катализаторы переходных металлов, стоящих в конце ряда Периодической таблицы элементов.

Предпочтительно каталитическая система для полимеризации содержит металлоценовый катализатор. Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, каталитическая система для полимеризации содержит:

(i) по меньшей мере один металлоценовый комплекс с формулой (I)



где

Mt1 представляет Hf,

X представляет сигма-донорный лиганд,

R^1 , R^2 , R^3 представляют идентичные или отличающиеся и могут представлять водород или насыщенный линейный или разветвленный C_1 - C_{10} алкил, при этом алкильная группа может необязательно содержать вплоть до 2 гетероатомов, принадлежащих к группам 14-16 Периодической таблицы, или R^1 и R^2 или R^2 и R^3 могут образовывать кольцо с 4-6 C-атомами и 1-3 двойными связями,

R^4 и R^5 представляют идентичные или отличающиеся и могут представлять насыщенные линейные или разветвленные C_1 - C_{10} алкильные, C_5 - C_{10} арильные, C_6 - C_{20} алкиларильные или C_6 - C_{20} арилалкильные группы, которые необязательно могут содержать вплоть до 2 гетероатомов, принадлежащих к группам 14-16 Периодической таблицы,

n может представлять 1-5,

Ar представляет C_6 - C_{20} -арильную или -гетероарильную группу, которая может представлять ненасыщенную или насыщенную 1-5 линейную или разветвленную C_1 - C_{10} алкильную группу(ы),

и

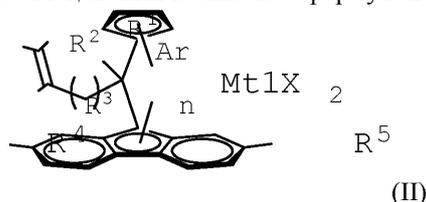
(ii) алюмоксановый сокатализатор и

(iii) необязательно соединение алкилалюминия $Al(R^7)_3$, где R^7 представляет линейную или разветвленную C_2 - C_8 -алкильную группу.

Этот тип катализатора описан более подробно в документе WO 2018/178151 A1, содержание которого введено здесь ссылкой.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, каталитическая система для полимеризации содержит:

(i) по меньшей мере один металлоценовый комплекс с формулой (II)



где

Mt1 представляет Hf,

X представляет сигма-донорный лиганд,

R^1 , R^2 , R^3 представляют идентичные или отличающиеся и могут представлять водород или насыщенный линейный или разветвленный C_1 - C_{10} алкил, при этом алкильная группа может необязательно содержать вплоть до 2 гетероатомов, принадлежащих к группам 14-16 Периодической таблицы, или R^1 и R^2 или R^2 и R^3 могут образовывать кольцо с 4-6 C-атомами и 1-3 двойными связями,

R^4 и R^5 представляют идентичные или отличающиеся и могут представлять насыщенные линейные или разветвленные C_1 - C_{10} алкильную, C_5 - C_{10} арильную, C_6 - C_{20} алкиларильную или C_6 - C_{20} арилалкильные группы, которые необязательно могут содержать вплоть до 2 гетероатомов, принадлежащих к группам 14-16 Периодической таблицы,

n может представлять 1-5,

Ar представляет C_6 - C_{20} -арильную или -гетероарильную группу, которая может представлять ненасыщенную или насыщенную 1-5 линейную или разветвленную C_1 - C_{10} алкильную группу(ы),

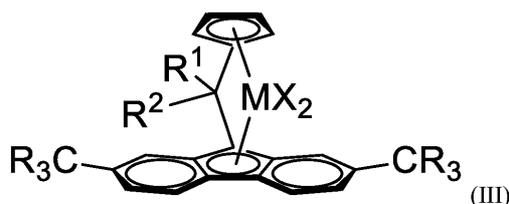
и

(ii) катализатор, содержащий бор.

Этот тип катализатора описан более подробно в документе WO 2018/178152 A1, содержание которого введено здесь ссылкой.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, каталитическая система для полимеризации содержит:

(i) металлоценовый комплекс с формулой (III)



где

M представляет Hf или смесь с Zr, при условии, что более, чем 50% по молям комплекса с формулой I имеет M = Hf,

X представляет сигма-лиганд,

R представляет идентичный или отличающийся и может представлять насыщенную линейную или разветвленную C₁-C₁₀ алкильную, C₅-C₁₀ арильную, C₆-C₂₀ алкиларильную или C₆-C₂₀ арилалкильные группы, которые могут необязательно содержать вплоть до 2 гетероатомов или атомов кремния,

R¹ представляет C₆-C₂₀-арил, который может представлять незамещенный или замещенный одной или вплоть до 5 линейных или разветвленных C₁-C₁₀ алкильных групп,

R² представляет насыщенную линейную или циклическую C₃-C₂₀ алкильную группу или разветвленную CR₃R₄R₅ группу, где R₃ представляет водород или C₁-C₂₀ алкильную группу и R₄ и R₅ представляют идентичные или отличающиеся и могут представлять C₁-C₂₀ алкильную группу

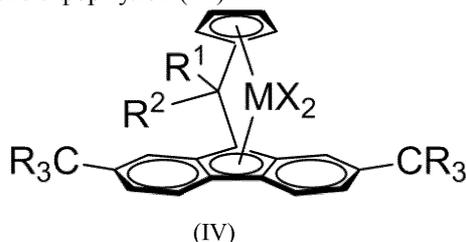
и

(ii) катализатор, содержащий бор.

Этот тип катализатора описан более подробно в документе WO 2018/108917 A1, содержание которого введено здесь ссылкой.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, каталитическая система для полимеризации содержит

(i) металлоценовый комплекс с формулой (IV)



где

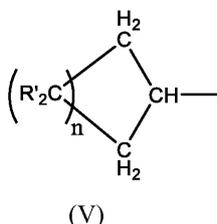
M представляет Hf или смесь с Zr, при условии, что более, чем 50% по молям комплекса с формулой I имеет M = Hf,

X представляет сигма-лиганд,

R представляет идентичный или отличающийся и может представлять насыщенную линейную или разветвленную C₁-C₁₀ алкильную, C₆-C₁₀ арильную, C₄-C₁₀ гетероарильную, C₆-C₂₀ алкиларильную или C₆-C₂₀ арилалкильные группы, которые могут необязательно содержать вплоть до 2 гетероатомов или атомов кремния,

R₁ представляет C₆-C₁₀ арильную или C₆-C₂₀ алкиларильную группу необязательно содержащую вплоть до 2 гетероатомов или атомов кремния, или C₄-C₁₀ гетероарильную группу,

R₂ представляет C₄-C₂₀ циклоалкильную группу, необязательно несущую алкильные заместители в бета-положении, с формулой (V)



в которой R' может представлять идентичный или отличающийся и может представлять водород или определяется, как R, и n представляет 1-17, и

(ii) катализатор, содержащий бор.

Этот тип катализатора описан более подробно в документе WO 2018/108918 A1, содержание которого введено здесь ссылкой.

Другие подходящие металлоценовые катализаторы описаны в WO 2015/158790 A1 и WO 2015/158791 A1.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения неэластомерный полиэтилен (A) полимеризуют при использовании способа многостадийной полимеризации с использованием катализатора

Циглера-Натта.

Подходящие катализаторы Циглера-Натта в указанном варианте осуществления настоящего изобретения предпочтительно содержат соединение магния, соединение алюминия и соединение титана, нанесенное на подложку в форме частиц.

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

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

Соединение магния представляет продукт реакции диалкилмагния и спирта. Спирт представляет линейный или разветвленный алифатический моноспирт. Предпочтительно спирт имеет от 6 до 16 атомов углерода. По существу предпочтительными являются разветвленные спирты, и 2-этил-1-гексанол представляет один из примеров предпочтительных спиртов. Диалкилмагния может представлять любое соединение магния, связанного с двумя алкильными группами, которые могут представлять аналогичные или отличающиеся. Бутил-алкил магния является одним из примеров предпочтительных соединений диалкилмагния.

Соединение алюминия представляет хлорсодержащий алкилалюминия. По существу предпочтительными соединениями являются дихлориды алкилалюминия и сесквихлориды алкилалюминия.

Соединение титана представляет галогенсодержащее соединение титана, предпочтительно хлорсодержащее соединение титана. По существу предпочтительное соединение титана представляет тетрахлорид титана.

Катализатор получают последовательным контактированием носителя с указанными выше соединениями, как указано в EP-A-688794 или WO-A-99/51646. В качестве альтернативы, он может быть получен сначала получением раствора из компонентов и последующим контактированием раствора с носителем, как указано в WO-A-01/55230.

Другая, по существу предпочтительная группа подходящих катализаторов Циглера-Натта содержит соединение титана с соединением галогенида магния без инертной подложки. Следовательно, катализатор содержит соединение титана на дигалогениде магния, таком как дихлорид магния. Такие катализаторы описаны, например, в WO-A-2005/118655 и EP-A-810235.

Катализаторы Циглера-Натта используют вместе с активатором. Подходящими активаторами являются соединения металл-алкила и, в частности, соединения алкилалюминия. Эти соединения включают галогениды алкилалюминия, такие как дихлорид этилалюминия, диэтилалюминий, сесквихлорид этилалюминия, хлорид диметилалюминия и аналогичное им. Они также включают соединения триалкилалюминия, такие как триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, тригексилалюминий и три-*n*-октилалюминий. Дополнительно они могут включать оксисоединения алкилалюминия, такие как метилалюмоксан, гексаизобутилалюмоксан и тетраизобутилалюмоксан. Также могут быть использованы другие соединения алкилалюминия, такие как изопренилалюминий. По существу предпочтительными активаторами являются соединения триалкилалюминия, из которых, в частности, используют триэтилалюминий, триметилалюминий и триизобутилалюминий.

Количество, в котором используют активатор, зависит от конкретного катализатора и активатора. Как правило, триэтилалюминий используют в таких количествах, что молярное соотношение алюминия к переходному металлу, такое как Al/Ti, составляет от 1 до 1000, предпочтительно от 3 до 100, и в частности от около 5 до около 30 моль/моль.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения неэластомерный полиэтилен (А) полимеризуют с использованием процесса однофазной полимеризации с использованием катализатора Циглера-Натта.

Подходящие катализаторы полимеризации Циглера-Натта в указанном варианте осуществления настоящего изобретения могут быть выбраны из катализаторов Циглера-Натта, как описано, например, в EP 0721474 A1 и EP 0769027 A1.

При получении неэластомерного полиэтилена (А) при использовании многостадийного способа получения в присутствии катализатора с единым центром полимеризации на металле или катализатора Циглера-Натта, как указано выше, неэластомерный полиэтилен (А) предпочтительно представляет полученный при использовании многостадийного способа в результате многостадийной последовательной реакции, такой как описано в WO 92/12182. В этом способе на первой стадии этилен полимеризуют в циркуляционном реакторе в жидкой фазе инертной низкокипящей углеводородной среды. Затем реакционную смесь после полимеризации выгружают из циркуляционного реактора, и по меньшей мере значительная часть инертного углеводорода отделяется от полимера. Далее полимер перемещают на вторую или последующую стадию в один или несколько газофазных реакторов, где продолжается полимериза-

ция в присутствии газообразного этилена. Полимер, полученный этим способом, имеет превосходную гомогенность в отношении распределения различных фракций полимера, что, например, не может быть получено смешиванием полимеров.

При получении неэластомерного полиэтилена (А) при использовании одностадийного способа получения в присутствии катализатора с единым центром полимеризации на металле или катализатора Циглера-Натта, как указано выше, неэластомерный полиэтилен (А) предпочтительно представляет полученный при использовании способа полимеризации в растворе, например, как описано в WO 2017/108951 A1 или WO 2017/108969 A1. Следовательно, раствор, содержащий компоненты катализатора, этиленовый мономер, сомономер и водород, как правило, подают в реактор полимеризации, работающий при температуре в пределах от 120°C до 250°C, такой как от 140°C до 220°C, наиболее предпочтительно от 150°C до 200°C, в зависимости от содержания сомономерных единиц в полимере, и давлении в пределах от 50 до 300 бар, предпочтительно от 60 до 250 бар и более предпочтительно от 70 до 200 бар.

Неэластомерный полиэтилен (А) может представлять унимодальный полиэтилен или мультимодальный полиэтилен.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения неэластомерный полиэтилен (А) может представлять мультимодальный полиэтилен. Дополнительно предпочтительно мультимодальный полиэтилен представляет бимодальный полиэтилен.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "модальность полимера" относится к форме кривой распределения молекулярной массы (MWD), то есть, внешний вид графика массовой доли полимера, как функции от его молекулярной массы. В случае, когда полимер получают при использовании способа с последовательной стадией, например при использовании реакторов, соединенных последовательно, и использовании различных условий в каждом реакторе, каждая фракция полимера, полученная в разных реакторах, будет иметь свое собственное молекулярно-массовое распределение, которое может значительно отличаться друг от друга. Кривая молекулярно-массового распределения полученного конечного полимера может рассматриваться как наложение кривых молекулярно-массового распределения полимерных фракций, которые, соответственно, будут демонстрировать два или более отдельных максимума или, по меньшей мере, будут значительно расширены по сравнению с кривыми отдельных фракций. Полимер, демонстрирующий такую кривую молекулярно-массового распределения, называется "бимодальным" или "мультимодальным", соответственно. Мультимодальные полимеры могут быть получены согласно нескольким способам, описанным, например, в WO 92/12182, WO 96/18662, WO 98/58001, WO 99/65949 и WO 2008/089978.

Мультимодальный полиэтилен предпочтительно содержит фракцию гомо- или сополимера этилена с низкой молекулярной массой (LMW) или сополимера этилена с высокой молекулярной массой (HMW).

В зависимости от того, является ли мультимодальный этиленовый полимер бимодальным или имеет более высокую модальность, фракция LMW и/или HMW может включать каждая только одну фракцию или две, или более субфракций.

Предпочтительно этиленовый полимер представляет собой бимодальный полимер, состоящий из одной фракции LMW и одной фракции HMW.

По меньшей мере одна фракция этиленового полимера предпочтительно представляет сополимер, который полимеризован C₃-C₁₂ альфа-олефинами, как указано выше. Предпочтительно количество сомономера в этиленовом полимере составляет 0,02 - 5,0 мол.%, более предпочтительно 0,05 - 2,0 мол.%.

Предпочтительно фракция HMW представляет сополимер этилена, предпочтительно сополимеризованный с одним из указанных выше сомономеров. Дополнительно, предпочтительно фракция LMW полиэтилена представляет гомополимер.

Дополнительно, предпочтительно, когда полиэтилен (А) получают при использовании указанного выше многостадийного способа, фракцию LMW получают в циркуляционном реакторе, и фракцию HMW - в газофазном реакторе.

Свойства мультимодального полиэтилена могут регулироваться соотношением низкомолекулярной фракции и высокомолекулярной фракции в мультимодальном полиэтилене.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения неэластомерный полиэтилен (А) представляет унимодальный полиэтилен.

В этом варианте осуществления настоящего изобретения унимодальный полиэтилен, такой как сополимер этилена, и сомомеры, выбранные из альфа-олефинов с от 3 до 12 атомов углерода, как указано выше, как правило, полимеризуют в одном реакторе полимеризации.

Унимодальный полиэтилен также может быть полимеризован в двух или более реакторах полимеризации при использовании условий полимеризации фракций полиэтилена, имеющих в основном те же свойства.

Эластомер (В).

Эластомер (В) предпочтительно выбирают из сополимеров этилена с полярными сомономерными единицами, полиолефиновых пластомеров, полиолефиновых эластомеров, олефиновых блок-сополимеров или их смесей, более предпочтительно из сополимеров этилена с полярными сомономерными единицами.

Эластомер (В) может представлять олефиновый блок-сополимер, такой как пропиленовый блок-

сополимер или этиленовый блок-сополимер, например блок-сополимер пропилена и одного или более альфа-олефинового сомономера, который выбирают из этилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-октена, 4-метил-1-пентена, 1,4-бутадиена и 1,4-гексадиена или блок-сополимер этилена и одного или более альфа-олефинового сомономера, который выбирают из пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-октена, 4-метил-1-пентена, 1,4-бутадиена, 1,4-гексадиена и норборнадиена. Примеры таких эластомеров включают этиленпропиленовый каучук, этиленпропилендиеновый каучук (EPDM) и этиленпропиленнорборнадиеновый каучук.

Более предпочтительно эластомер (B) представляет эластомерный сополимер этилена с одной или более полярной сомономерной единицей. Полярные сомономерные единицы предпочтительно выбирают из алкилакрилатов, алкилметакрилатов и алкилацетатов. Предпочтительными примерами таких эластомеров являются этилен-алкилакрилаты, этилен-алкилметакрилаты и этилен-алкилацетаты. Дополнительно предпочтительно сомономер имеет полярную группу с формулой $-O(CO)C_1-C_6$ -алкил или $-C(O)-OC_1-C_6$ -алкил.

По существу предпочтительно эластомеры представляют этиленвинилацетат (EVA), этилен-неметилакрилат (EMA), этиленметилметакрилат (EMMA), этилен-пропилакрилат и этиленбутилакрилат (EBA), в частности EBA.

Количество полярных сомономерных единиц в эластомере (B) предпочтительно составляет в пределах от 15 до 40 мас.%, более предпочтительно от 17 до 35 мас.%, наиболее предпочтительно от 20 до 30 мас.%.

Эластомер (B) может дополнительно содержать по меньшей мере один сомономер, представляющий альфа-олефин, который выбирают из группы: пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-октена, 4-метил-1-пентена, 1,4-бутадиена и 1,4-гексадиена.

Эластомер (B) может быть получен при использовании любого подходящего способа, известного из предшествующего уровня техники.

Предпочтительно эластомер (B) присутствует в полимерной композиции в количестве от 9,0 до 38 мас.%, более предпочтительно от 15 до 35 мас.% и наиболее предпочтительно от 20 до 30 мас.% от общей массы полимерной композиции.

Кислотный прививочный агент (C).

В качестве кислотного прививочного агента может быть использован любой такой агент, который, как известно специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение, подходит для этой цели.

Предпочтительно кислотный прививочный агент представляет ненасыщенную карбоновую кислоту или ее производное, такое как ангидрид, сложный эфир и соли (такие, как соли металлов, так и соли неметаллов). Предпочтительно ненасыщенная группа находится в соединении с карбоксильной группой.

Примеры таких прививочных 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 прививочными агентами являются малеиновая кислота и ее производные, такие как малеиновый ангидрид и, в частности, малеиновый ангидрид.

Предпочтительно кислотный прививочный агент (C) присутствует в полимерной композиции в количестве от 0,01 до 3,0 мас.%, более предпочтительно от 0,03 до 1,5 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,05 до 1,0 мас.% от общей массы полимерной композиции.

Компонент (D).

Прививка может быть проведена в присутствии или в отсутствие радикального инициатора (D), но предпочтительно проводится в присутствии радикального инициатора (D), такого как органическая перекись, сложный органический перекисный эфир или органическая гидроперекись.

Наиболее предпочтительно радикальный инициатор (D) выбирают из органических перекисей.

Предпочтительно радикальный инициатор (D), более предпочтительно органическую перекись растворяют в растворителе перед подачей в питающую зону экструдера.

Подходящая органическая перекись может быть выбрана из диалкильных перекисей, таких как, например, перекись лауроила, перекись дидеканоила, перекись трет-бутилкумила, 2,5-бис(2-этилгексаноилперокси)-2,5-диметилгексан, 2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексан, перекись трет-бутилкумила, трет-бутилпероксипивалат, ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензол и их смеси, предпочтительно 2,5-бис(2-этилгексаноилперокси)-2,5-диметилгексан, 2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексан, ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензол и их смеси. Твердые радикальные инициаторы (D) могут быть растворены в растворителе, таком как изододекан.

Количество радикального инициатора предпочтительно представляет от 0 до 0,50 мас.%, более предпочтительно от 0,001 до 0,40 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,01 до 0,25 мас.% от общей массы полимерной композиции.

Добавки.

Полимерная композиция может содержать дополнительные добавки.

Подходящими добавками являются, как правило, добавки, используемые для использования с по-

лиолефинами, такие как стабилизаторы (например, антиоксидантные агенты), поглотители металлов и/или УФ-стабилизаторы, антистатические агенты и агенты, способствующие технологической обработке (такие как технологические агенты). Предпочтительно добавки выбирают такие, которые неспособны реагировать с радикальным инициатором (D) в условиях процесса получения полимерной композиции изобретения, как указано выше или ниже.

Количество добавки предпочтительно составляет от 0 до 1 мас.%, более предпочтительно от 0,001 до 0,8 мас.% от общей массы полимерной композиции.

Полимерная композиция.

Полимерная композиция содержит неэластомерный полиэтилен (A) и эластомер (B), на который привит кислотный прививочный агент (C). Компоненты (A), (B) и (C) полимерной композиции предпочтительно представляют указанные выше или ниже.

Полимерная композиция может дополнительно содержать добавки, как указано выше или ниже.

Полимерная композиция предпочтительно имеет показатель MFR₂ конечной композиции (после прививки) от 0,1 до 10,0 г/10 мин, более предпочтительно от 0,8 до 6,0 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 1,0 до 5,0 г/10 мин.

Полимерная композиция предпочтительно имеет плотность от 900 до 960 кг/м³, более предпочтительно от 920 до 950 кг/м³ и наиболее предпочтительно от 925 до 945 кг/м³.

Полимерная композиция имеет два отдельных пика и впадину между указанными пиками на кривой гель-проникающей хроматографии (GPC). Следовательно, кривая гель-проникающей хроматографии (GPC) определяется ниже в методах измерения, как нормализованный по концентрации сигнал LS15 по молекулярной массе стандартной гель-проникающей хроматографии (GPC), полученной при проведении GPC-VISC-LS анализа

Значение Z может быть рассчитано по площадям ниже указанных двух пиков кривой гель-проникающей хроматографии (GPC) по формуле (I)

$$Z = s / \text{Abs}(B-A) \quad (I),$$

где

Abs(B-A) - абсолютное значение (B-A);

A = площадь между касательной, параллельной оси MW, проходящей через logM (Min) и сигналом LS15, от logM, равного 5,1, до значения logM, где LS-сигнал является минимальным, logM (Min), в пределах logM от 5,1 до 6;

B = площадь между касательной, параллельной оси MW, проходящей через logM (Min), и сигналом LS15, от logM (Min) до точки, где снова пересекается с LS-сигналом; и

s - наклон между двумя пиками кривой GPC, определенный при logM в пределах от 5,1 до 6.

Два пика кривой GPC определены, как нормализованный по концентрации сигнал LS15 при logM(conv) ((стандарт)) 5,1 и нормализованный по концентрации сигнал LS15 при logM(conv) (стандарт) 6.

Площади A и B приведены на фиг. 2.

Полимерная композиция имеет Z-значение по меньшей мере -0,3, более предпочтительно по меньшей мере -0,2 и наиболее предпочтительно по меньшей мере -0,1.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения полимерная композиция предпочтительно имеет Z-значение по меньшей мере 2, более предпочтительно по меньшей мере 3.

Z-значение может представлять вплоть до 50, предпочтительно вплоть до 20, более предпочтительно вплоть до 10.

Наклон s между двумя пиками кривой гель-проникающей хроматографии (GPC) полимерной композиции предпочтительно составляет по меньшей мере 0,02, более предпочтительно по меньшей мере 0,05, еще более предпочтительно по меньшей мере 0,25 и наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,5.

Наклон s между двумя пиками кривой гель-проникающей хроматографии (GPC) может составлять вплоть до 2,0 предпочтительно вплоть до 1,0.

Определение Значения z приведено на фиг. 2. Как показано выше, Z-значение может быть определено из площадей A и B и наклона s. На кривой гель-проникающей хроматографии (GPC) композиции видны два отчетливых пика с впадиной между ними. Левый пик соответствует полимеру с более низкой молекулярной массой, а правый пик - полимеру с более высокой молекулярной массой.

Площадь A представляет площадь под кривой распределения молекулярной массы и выше касательной, проведенной в точке минимума между двумя пиками, параллельными оси MW, от точки максимума левого пика до точки минимума между двумя пиками.

Площадь B представляет площадь под кривой молекулярно-массового распределения и выше касательной, проведенной в точке минимума между двумя пиками, параллельными оси MW, от точки минимума между двумя пиками до точки пересечения касательной кривой молекулярно-массового распределения вправо от точки минимума.

Наклон s представляет наклон линии, соединяющей точку максимума левого пика с точкой максимума правого пика.

Значение Z указывает на то, что наклон между двумя пиками на кривой гель-проникающей хроматографии (GPC), определяемый, как нормализованный по концентрации сигнал LS15, полученный при

проведении GPC-VISC-LS анализа, полимерной композиции изобретения находится в определенных пределах. Из части "Примеры" видно, что полимерная композиция Сравнительных примеров демонстрирует более низкое значение Z, которое может быть представлено на кривой гель-проникающей хроматографии (GPC), как более низкий второй пик с правой стороны. Это указывает на то, что в процессе компаундирования по настоящему изобретению получают более высокую фракцию высокомолекулярного соединения в полимерной композиции. Считается, что эта более высокая фракция соединения с более высокой молекулярной массой является результатом увеличения сильно разветвленных полимерных структур, полученных в результате реакции прививки.

Способ.

Полимерная композиция по настоящему изобретению, как указано выше или ниже, предпочтительно получена при использовании способа, включающего стадии:

подачи компонентов (A), (B) и (C) в экструдер, включающий питающую секцию, секцию цилиндра и плиту матрицы, где секция цилиндра экструдера ниже по технологической линии питающей секции и выше по технологической линии плиты матрицы разделена множеством зон контроля, и первая зона контроля представляет первую зону контроля в секции цилиндра ниже по технологической линии питающей зоны, в которую подан компонент(ы) (A) и/или (B) для начала плавления;

компаундирования компонентов (A) и (B) для получения полимерной композиции; и

прививки компонента (A) или компонентов (A) и (B) компонентом (C) во время стадии компаундирования;

характеризующийся тем, что способ дополнительно включает стадию:

независимого контроля температуры каждой зоны контроля множества зон контроля секции цилиндра экструдера, как таковой

а) температура в первой зоне контроля секции цилиндра ниже по технологической линии питающей секции составляет в пределах от более чем 85 до 180°C,

б) температура зоны контроля секции цилиндра от первой зоны контроля секции цилиндра ниже по технологической линии питающей секции в зону контроля в средней секции цилиндра повышается по длине секции цилиндра на двух или более стадиях таким образом, что температура зоны контроля в средней секции цилиндра составляет от 105 до 145% температуры в первой зоне контроля секции цилиндра ниже по технологической линии питающей секции; и

с) температура зоны контроля секции цилиндра от зоны контроля в средней секции цилиндра в зону контроля секции цилиндра непосредственно выше по технологической линии плиты матрицы поддерживается такой же или повышается до температуры не более чем 120% температуры зоны контроля в средней секции цилиндра.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения компоненты (A), (B) и (C) предпочтительно подают вместе в питающую секцию экструдера.

Предпочтительно компоненты (A), (B) и (C) смешивают с получением смеси компонентов (A), (B) и (C). Указанную смесь подают в питающую секцию экструдера.

Предпочтительно компоненты (A), (B) и (C), предпочтительно смесь компонентов (A), (B) и (C) подают в питающую секцию экструдера через питатель.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения компоненты (A) и (B) предпочтительно подают в питающую секцию экструдера. Затем компонент (C) также может быть подан в питающую секцию, но также в секцию цилиндра, предпочтительно в зоне контроля секции цилиндра устанавливают температуру 180°C или ниже.

Предпочтительно компоненты (A) и (B) подают в питающую секцию экструдера и компонент (C) подают в секцию цилиндра, предпочтительно в зоне контроля секции цилиндра устанавливают температуру 180°C или ниже.

Необязательно в экструдер могут быть поданы дополнительные добавки, как указано выше или ниже. Предпочтительно дополнительные добавки подают в секцию цилиндра экструдера. Эти дополнительные добавки или другие полимерные компоненты также могут быть поданы вместе с компонентом (C) в зону контроля секции цилиндра, где устанавливают температуру 180°C или ниже. Однако предпочтительно эти дополнительные добавки или другие полимерные компоненты подают в одну из ниже по технологической линии зону контроля секции цилиндра экструдера, предпочтительно в зону контроля секции цилиндра, где устанавливают температуру более чем 180°C.

Температура в питающей секции предпочтительно составляет ниже 100°C, такая как от 20 до 70°C, более предпочтительно от 20 до 60°C, еще более предпочтительно от 25 до 60°C, еще более предпочтительно от 30 до 60°C и наиболее предпочтительно от 35 до 50°C.

Предпочтительно реакцию прививки инициируют подачей радикального инициатора (D) в экструдер. Радикальный инициатор (D) может быть подан в питающую секцию экструдера отдельно от компонентов (A), (B) и (C) через боковой питатель. Радикальный инициатор (D) также может быть подан в секцию цилиндра экструдера вместе с компонентом (C), в такую как зона контроля, где устанавливают температуру 180°C или ниже.

Экструдер предпочтительно представляет двухшнековый экструдер, более предпочтительно двух-

шнековый экструдер со шнеками, вращающимися в одном направлении.

Экструдер может представлять, например, любой традиционно используемый экструдер. В качестве примера экструдера для стадии компаундирования по настоящему изобретению могут быть использованы таковые, поставляемые Japan Steel Works or Corelion, например, ZSK двухшнековый экструдер со шнеками, вращающимися в одном направлении, с разными диаметрами шнеков.

Экструдер, подходящий для способа по настоящему изобретению, может представлять лабораторный экструдер или промышленный экструдер.

В лабораторном экструдере стадию экструзии, как правило, проводят при скоростях подачи от 1 до 100 кг/ч, более предпочтительно от 5 кг/ч до 50 кг/ч. В промышленном экструдере скорость подачи составляет, как правило, от 1 до 50 т/ч, более предпочтительно от 1,5 до 10 т/ч.

Скорость вращения шнеков экструдера предпочтительно составляет от 170 до 550 об/мин, более предпочтительно от 200 до 500 об/мин.

Предпочтительно на указанной стадии экструзии SEI (удельная потребляемая энергия) экструдера может составлять от 150 до 350 кВт*ч/т, более предпочтительно от 170 до 300 кВт*ч/т, при этом SEI рассчитывается непосредственно на основе потребляемой экструдером энергии, игнорируя по существу ограниченную эффективность.

Температура экструдера в районе плиты матрицы предпочтительно составляет в пределах от 180°C до 250°C, более предпочтительно от 185°C до 230°C, наиболее предпочтительно от 195°C до 230°C.

Секция цилиндра экструдера предпочтительно имеет по меньшей мере 5 зон контроля, в каждой из которых температура независимо контролируется. По существу секция цилиндра имеет от 5 до 15 зон контроля, предпочтительно от 6 до 12 зон контроля.

На стадии компаундирования способа по настоящему изобретению температура зоны контроля секции цилиндра от первой зоны контроля секции цилиндра ниже по технологической линии питающей секции в зону контроля в средней секции цилиндра повышается по длине секции цилиндра на 2 или более стадиях.

Это означает, что для секции цилиндра, которая имеет 5 или 6 зон контроля, температура зон контроля 1-3 повышается.

Для секции цилиндра, которая имеет 7 или 8 зон контроля, температура зон контроля 1-4 повышается.

Для секции цилиндра, которая имеет 9 или 10 зон контроля, температура зон контроля 1-5 повышается.

Для секции цилиндра, которая имеет 11 или 12 зон контроля, температура зон контроля 1-6 повышается.

Для секции цилиндра, которая имеет 13 или 14 зон контроля, температура зон контроля 1-7 повышается.

Для секции цилиндра, которая имеет 15 зон контроля, температура зон контроля 1-8 повышается.

Повышение температуры на двух или более стадиях означает, что по длине секции цилиндра от первой зоны контроля секции ниже по технологической линии питающей секции в зону контроля в средней секции цилиндра температура двух или более цилиндров, таких как, от двух цилиндров до пяти цилиндров, предпочтительно двух цилиндров или трех цилиндров, наиболее предпочтительно двух цилиндров, устанавливается выше температуры цилиндра выше по технологической линии указанных двух или более цилиндров.

Температура зоны контроля секции цилиндра от первой зоны контроля секции цилиндра ниже по технологической линии питающей секции в зону контроля в средней секции цилиндра, как правило, повышается на от двух до пяти стадий, таких как две стадии, три стадии, четыре стадии или пять стадий, предпочтительно от двух до четырех стадий и более предпочтительно двух или трех стадий. В большинстве экструдированных устройств две стадии повышения температуры являются достаточными для указанного выше или ниже способа.

Повышение температуры на указанных двух или более стадиях повышения температуры предпочтительно составляет в пределах от 5 до 30°C, более предпочтительно от 7,5 до 25°C, наиболее предпочтительно от 10 до 20°C на каждой стадии независимо.

Температура зоны контроля секции цилиндра от первой зоны контроля секции цилиндра ниже по технологической линии питающей секции в зону контроля в средней секции цилиндра повышается на двух или более стадиях таким образом, что температура зоны контроля в средней секции цилиндра составляет от 105 до 145%, более предпочтительно от 110 до 140% и наиболее предпочтительно от 110% до 135% температуры в первой зоне контроля секции цилиндра ниже по технологической линии питающей секции.

Температура первой зоны контроля секции цилиндра ниже по технологической линии питающей секции составляет в пределах от более чем 85 до 180°C, предпочтительно от 120 до 180°C, более предпочтительно от 130 до 175°C и наиболее предпочтительно от 140 до 170°C.

Температура зоны контроля в средней секции цилиндра предпочтительно составляет на от 15 до 60°C выше, более предпочтительно на от 20 до 40°C выше, чем температура в первой зоне контроля секции цилиндра.

Предпочтительно температура зоны контроля повышается от первой зоны контроля секции цилиндра в зону контроля в средней секции цилиндра с шагом приращения от 5 до 20°C от зоны контроля к зоне, граничащей с зоной контроля.

Температура зоны контроля секции цилиндра от зоны контроля в средней секции цилиндра в зону контроля секции цилиндра непосредственно выше по технологической линии плиты матрицы поддерживается такой же или повышается до температуры не более чем 120%, более предпочтительно не более чем 115%, еще более предпочтительно не более чем 110% температуры зоны контроля в средней секции цилиндра.

Это означает, что для секции цилиндра, которая имеет 5 или 6 зон контроля, температура зон контроля 3-5 или 6 поддерживается такой же или повышается до температуры не более чем 120% температуры зоны контроля 3.

Для секции цилиндра, которая имеет 7 или 8 зон контроля, температура зон контроля 4-7 или 8 поддерживается такой же или повышается до температуры не более чем 120% температуры зоны контроля 4.

Для секции цилиндра, которая имеет 9 или 10 зон контроля, температура зон контроля 5-9 или 10 поддерживается такой же или повышается до температуры не более чем 120% температуры зоны контроля 5.

Для секции цилиндра, которая имеет 11 или 12 зон контроля, температура зон контроля 6-11 или 12 поддерживается такой же или повышается до температуры не более чем 120% температуры зоны контроля 5.

Для секции цилиндра, которая имеет 13 или 14 зон контроля, температура зон контроля 7-13 или 14 поддерживается такой же или повышается до температуры не более чем 120% температуры зоны контроля 5.

Для секции цилиндра, которая имеет 15 зон контроля, температура зон контроля 8-15 поддерживается такой же или повышается до температуры не более чем 120% температуры зоны контроля 5.

При повышении температуры последней зоны контроля секции цилиндра, она предпочтительно составляет на от 5°C до 30°C выше, более предпочтительно на от 10°C до 20°C, чем температура в зоне контроля в средней секции цилиндра.

При поддержании температуры последней зоны контроля секции цилиндра, она является такой же, как температура в зоне контроля в средней секции цилиндра.

От первой до последней зоны контроля секции цилиндра температура предпочтительно повышается на от 115 до 150%, более предпочтительно на от 120 до 145% и наиболее предпочтительно на от 125 до 135% температуры первой зоны контроля секции цилиндра.

Температура последней зоны контроля секции цилиндра предпочтительно составляет на от 30 до 75°C, более предпочтительно на от 35 до 70°C и наиболее предпочтительно от на 40 до 60°C, выше чем температура первой зоны контроля секции цилиндра.

Температура последней зоны контроля секции цилиндра может составлять такую же, как температура плиты матрицы.

В одном по существу предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения секция цилиндра имеет 6 зон контроля, в которых температура независимо контролируется.

Температура питающей зоны предпочтительно установлена в пределах от 35 до 50°C.

Температура зоны контроля 1 предпочтительно установлена в пределах от 140 до 170°C.

Температура зоны контроля 2 предпочтительно установлена в пределах от 170 до 180°C.

Температура зоны контроля 3 предпочтительно установлена в пределах от 180 до 190°C.

Температура зоны контроля 4 предпочтительно установлена в пределах от 190 до 200°C.

Температура зоны контроля 5 предпочтительно установлена в пределах от 190 до 210°C.

Температура зоны контроля 6 предпочтительно установлена в пределах от 190 до 210°C.

Температура плиты матрицы предпочтительно установлена в пределах от 190 до 210°C.

Измеренная температура в зонах контроля может отличаться от установленных температур на $\pm 5^\circ\text{C}$, предпочтительно $\pm 4^\circ\text{C}$.

Полимерная композиция по настоящему изобретению по существу подходит в качестве адгезивной полимерной композиции, например, для получения адгезивного слоя в многослойных структурах, таких как, например, трехслойное покрытие для металлических труб, таких как стальные трубы.

По существу предпочтительно полимерная композиция по настоящему изобретению, как указано выше или ниже, представляет адгезивную полимерную композицию.

Многослойная структура

Дополнительно настоящее изобретение относится к многослойной структуре, содержащей один слой, содержащий указанную выше или ниже полимерную композицию.

Предпочтительно многослойная структура представляет покрытие для труб, такое как трехслойное покрытие для металлических труб. Наиболее предпочтительно многослойная структура представляет трехслойное покрытие для стальных труб.

Слой, содержащий указанную выше или ниже полимерную композицию, предпочтительно представляет адгезивный слой.

Предпочтительно многослойная структура, более предпочтительно покрытая покрытием металлическая труба, наиболее предпочтительно покрытая покрытием стальная труба, имеет сопротивление от-

слайванию при 23°C по меньшей мере 200 Н/см, более предпочтительно по меньшей мере 250 Н/см и наиболее предпочтительно по меньшей мере 300 Н/см.

Верхний предел сопротивления отслаиванию при 23°C, как правило, составляет не более чем 750 Н/см.

Дополнительно предпочтительно многослойная структура, более предпочтительно покрытая покрытием металлическая труба, наиболее предпочтительно покрытая покрытием стальная труба, имеет сопротивление отслаиванию при 80°C по меньшей мере 100 Н/см, более предпочтительно по меньшей мере 125 Н/см и наиболее предпочтительно по меньшей мере 150 Н/см.

Верхний предел сопротивления отслаиванию при 80°C, как правило, составляет не более чем 300 Н/см.

Предпочтительно многослойная структура, более предпочтительно покрытая покрытием металлическая труба, наиболее предпочтительно покрытая покрытием стальная труба имеет сопротивление отслаиванию в заявленном диапазоне независимо от способа охлаждения многослойной структуры или покрытой покрытием трубы, то есть при традиционных скоростях охлаждения и при более высоких скоростях охлаждения.

Трубы, предпочтительно металлические трубы и наиболее предпочтительно стальные трубы покрывают трехслойным покрытием, как правило, согласно следующей процедуре:

Предпочтительно соответствующим образом подготавливают поверхность трубы перед нанесением покрытия, как это известно в области техники, к которой относится настоящее изобретение. Поверхность трубы, как правило, проверяют на наличие ржавчины, грязи, дефектов, разрывов, дефектов металла. Все лишние материалы необходимо удалить с поверхности трубы, чтобы убедиться, что покрытие правильно адгезируется с трубой. Подходящие методы очистки включают очистку воздухом и водой под высоким давлением, пескоструйную или дробеструйную обработку и механическую чистку щеткой. Также иногда используют промывку кислотой и предварительную обработку грунтовкой металлической поверхности антикоррозийным составом.

Как правило, трубы нагревают индукционным нагревом до около от 200 до 220°C. Температура регулируется в зависимости от скорости линии и материала, используемого в антикоррозийном слое. В случае, когда используют эпоксидную смолу Teknos Infralit EP8054, стальные трубы предпочтительно нагревают до 190°C. Температуру немного снижают во время нанесения покрытия.

В случае, когда используют порошкообразную эпоксидную смолу (при 23°C), его, как правило, распыляют пистолетом для распыления эпоксидной смолы, при этом скорость вращения трубы составляет около 9 м/мин. Толщина эпоксидной смолы и других материалов покрытия устанавливается в соответствии с требованиями конечного использования. Нормальное значение толщины эпоксидного слоя (установка и использование на суше) составляет от 70 до 200 мкм, такую как 135 до 160 мкм.

Материалами, которые могут быть использованы в коррозионнозащитном слое, являются, например, эпоксидные смолы и кремнийорганические соединения. Примерами подходящих эпоксидных смол являются эпоксидные смолы на основе фенола и эпоксидные смолы на основе амина. Эти виды эпоксидных смол доступны, среди прочих, под торговыми марками Infralit EP8054 (от Teknos), Scotchkote 6233P (от 3M) и PE50-7191 (от BASF). Подходящие кремнийорганические соединения описаны в EP-A-1859926.

Экструзия адгезивного слоя и верхнего слоя покрытия может быть проведена, например, двумя одношнековыми экструдерами. Они могут иметь диаметр, например, от 30 до 100 мм, такой как 60 мм, и длину от 15 до 50 L/D, такую как 30 L/D. Температуру, как правило, контролируют в нескольких зонах, а температура PE адгезива и слоя покрытия после плиты матрицы составляет от 190 до 300°C, такую как от 210 до 250°C, соответственно. Ширина плиты матрицы составляет от 50 до 300 мм, такую как от 80 и 200 мм для адгезивного слоя, соответственно. Оба, как адгезивный слой, так и слой покрытия, как правило, плотно накатывают на трубу силиконовым прижимным роликом. Толщина адгезивного слоя, как правило, составляет от 200 до 600 мкм, от 250 до 500 мкм. Толщина слоя покрытия, как правило, составляет от 1 до 6 мм, предпочтительно от 2 до 5 мм.

Адгезивный слой предпочтительно содержит полимерную композицию, предпочтительно адгезивную полимерную композицию по настоящему изобретению.

Верхний слой покрытия предпочтительно содержит полиэтиленовую смолу, такую как HDPE смолу, или сшитую полипропиленовую смолу.

После нанесения покрытия трубу с покрытием охлаждают, например, потоком чистой воды по поверхности трубы с покрытием.

Примеры

1) Методы измерения.

а) Скорость течения расплава.

Скорость течения расплава (MFR) определяют согласно ISO 1133-1, method B и указывают в г/10 мин. MFR является показателем текучести и, следовательно, технологичности полимера. Чем выше скорость течения расплава, тем ниже вязкость полимера. MFR₂ полиэтилена измеряют при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг.

b) Плотность.

Плотность полимера измеряют согласно ISO 1183-1:2004 Method A при использовании полученного литьем под давлением образца согласно EN ISO 1872-2 (Feb 2007), и приведена в кг/м³.

c) Сопротивление отслаиванию.

Сопротивление отслаиванию показывает относительную прочность связывания слоя эпоксидной смолы и адгезивного слоя. Сопротивление отслаиванию покрытий измеряют при 23°C и 80°C согласно ISO 21809-1:2011 при использовании устройства для тестирования Zwick Roell со следующими изменениями метода: Сопротивление отслаиванию регистрируют в течение трех минут, по истечении которых вычисляют среднее значение сопротивления отслаиванию, зарегистрированное за эти три минуты. Среднее значение соответствует заявленному сопротивлению отслаиванию композиции.

d) Температура плавления T_m.

Температуру плавления T_m, температуру кристаллизации T_c и степень кристаллизации измеряют согласно ISO 11357 при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) при использовании Mettler TA820 на образцах в пределах от 5 до 10 мг, как правило, 8±0,5 мг. Обе кривые, и кристаллизации и плавления, получают при показателе 10°C/минуту на сканограммах нагревания и охлаждения в пределах от 30°C до 225°C. Температуры плавления и кристаллизации выбирают, как пики эндотерм и экзотерм.

e) Измерение гель-проникающей хроматографии GPC.

Используют устройство PL 220 (Agilent) GPC, снабженное инфракрасным детектором (IR4 (PolymerChar, Испания)), он-лайн четырех капиллярным вискозиметром (PL-BV 400-HT) и детектором двойного светорассеяния (PL-LS 15/90 детектор светорассеяния) под углом 15° и 90°. В качестве неподвижной фазы используют колонки 3x Olexis и 1x Olexis Guard от Polymer Laboratories, а в качестве подвижной фазы 1,2,4-трихлорбензол (TCB, стабилизированный 250 мг/л 2,6-ди третбутил-4-метил-фенолом) в качестве растворителя при температуре 160°C и постоянной скорости потока 1 мл/минуту. Для анализа инжестируют 200 µл образца раствора.

Все образцы получили в концентрации в пределах 1,0-1,25 мг/мл и растворили в 1,2,4-трихлорбензоле (TCB, стабилизированным 250 мг/л 2,6-ди трет бутил-4-метил-фенол) при 160°C в течение 3 ч в условиях осторожного встряхивания. Инжестированная концентрация полимерного раствора при 160°C (°160°C) была скорректирована для увеличения объема при 160°C по сравнению с 25°C следующим образом.

$$c_{160^{\circ}\text{C}} = \frac{W_{25}}{V_{25}} * 0,8772$$

c: W₂₅ (масса полимера) и V₂₅ (объем TCB при 25°C).

Средние значения молекулярных масс, полидисперсность (M_n, M_w, M_z, MWD) определяют при использовании стандартного анализа гель-проникающей хроматографии (GPC-conventional analysis (GPC_{conv})).

Для стандартного анализа гель-проникающей хроматографии (GPC conventional) (GPC_{conv}) использовали набор колонок, калиброванных при использовании универсальной калибровки (согласно ISO 16014-2:2003) по меньшей мере с 19 полистирольными стандартами (PS(ПС)) с узким MWD в диапазоне от 0,5 кг/моль до 11500 кг/моль. PS стандарты растворяли при 160°C в течение 15 минут и в качестве альтернативы при комнатной температуре при концентрации 0,2 мг/мл для молекулярной массы выше и равной 899 кг/моль и при концентрации 1 мг/мл для молекулярной массы 899 кг/моль. Преобразование пика молекулярной массы полистирола в молекулярные массы полиэтилена проводят при использовании уравнения Марка Хоуинка (Mark Houwink) и следующих постоянных Марка Хоуинка:

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

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

Для согласования калибровочных данных использовали полином третьего порядка.

Средние значения молекулярных масс (M_z, M_w и M_n), распределение молекулярной массы (MWD) и их широту распределения, описанную через индекс полидисперсности, PD= M_w/M_n (где M_n представляет среднечисловую молекулярную массу, и M_w представляет среднемассовую молекулярную массу) определили при использовании следующих формул:

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

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

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

GPC-VISC-LS анализ.

Для метода гель-проникающей хроматографии (GPC) с детектором светорассеяния (GPCLS) объемы задержки между детекторами определяют при использовании узкого стандарта PS (MWD = 1,01) с молярной массой 130000 г/моль. Соответствующие константы детекторов для детектора светорассеяния и онлайн-вискозиметра определяют при использовании широкого стандарта NIST1475A (Mw = 52000 г/моль и IV = 1,01 дл/г). Соответствующее используемое dn/dc для используемого стандарта PE в TCB составило 0,094 см³/г. Расчет проводят при использовании программного обеспечения Multi-Offline SEC-Software Version 3.2 (Agilent).

Молярную массу каждого профиля элюирования рассчитали при использовании угла рассеяния света 15°. Сбор данных, обработку данных и расчет провели при использовании программного обеспечения Cirrus Multi SEC-Software Version 3.2.

Молекулярную массу рассчитали при использовании опции "use LS15 angle" ("использовать угол LS15") в поле "sample calculation options subfield slice MW data from" ("параметры расчета образца, данные из подполя профиля MW") в программном обеспечении Cirrus software. В качестве dn/dc, используемого для определения молекулярной массы, используют значение 0,094.

Молекулярную массу каждого профиля рассчитали способом, описанным С. Jackson and H. G. Barth (С. Jackson and H. G. Barth, "Molecular Weight Sensitive Detectors" в: Handbook of Size Exclusion Chromatography and related techniques, С.-S. Wu, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 2004, стр.103) под малым углом. Для низкомолекулярной и высокомолекулярной области, в которой было достигнуто меньшее значение сигнала детектора LS или детектора RI, соответственно, для корреляции элюирующего объема с соответствующей молекулярной массой используют подбор прямой (линейное приближение). В зависимости от образца область подбора прямой корректируют.

Средние значения молекулярной массы (Mz(LS), Mw(LS) и Mn(LS)), распределение молекулярной массы (MWD) и его широта, описываемая полидисперсность, PD(LS) = Mw(LS)/Mn(LS) (где Mn(LS) - среднечисловая молекулярная масса и Mw(LS) - средняя молекулярная масса, полученная из GPC-LS), были рассчитаны методом гель-проникающей хроматографии (GPC) при использовании следующих формул:

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

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

$$M_z(LS) = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_{i(LS)}^2)}{\sum (A_i/M_{i(LS)})} \quad (3)$$

При постоянном интервале элюирующего объема ΔV_i , где A_i и $M_{i(LS)}$ представляют площадь хроматографического пика профиля, молекулярную массу (MW) полиолефина определяют при использовании GPCLS (ГПХСР) анализа.

При средних значениях молекулярной массы Mz, Mw и Mn, молекулярную массу полиолефина (MW) определяют при использовании стандартной гель-проникающей хроматографии GPC_{conv}, где Mz(LS), Mw(LS) и Mn(LS) означает, что эти средние значения молекулярной массы получают при использовании GPCLS анализа.

Расчет значения наклона (z), исходя из наклон(ов) LS15 и площадей A и B.

Анализ наклона и площадей нормализованного по концентрации сигнала под углом 15°, полученного при использовании детектора светорассеяния по молекулярной массе, определенной при использовании стандартной гель-проникающей хроматографии GPC_{conv}, является полезным инструментом для

дифференцирования различных производственных параметров получения и составов, и определения в частности структурных различий в области с высокой молекулярной массой.

Для определения наклона LS15 и площадей A и B на первом этапе необходимо построить график нормализованного по концентрации сигнала под углом 15°, полученного при использовании детектора светорассеяния по молекулярной массе, определенной при использовании стандартной гель-проникающей хроматографии (GPC). Полученный нормализованный по концентрации сигнал LS15 затем может быть использован для расчета наклонов и площадей A и B с применением следующих 4 этапов.

Первым этапом является создание хроматограммы нормализованного по концентрации LS. Следовательно, отклик детектора сигнала LS15 в мВ должен быть нормализован по концентрации анализируемого полимерного раствора, что означает, что сигнал детектора делится на концентрацию полимерного раствора в мг/мл, полученного от детектора концентрации. Затем нормализованный сигнал LS15 наносится на график в зависимости от логарифмических значений молекулярных масс в г/моль, полученных при использовании стандартной гель-проникающей хроматографии (GPC).

Вторым этапом является расчет наклона между нормализованным по концентрации сигналом LS15 при $\log M(\text{conv})$ 5,1 и максимумом пика 2-го пика сигнала LS15 при высокомолекулярной массе ($\log M(\text{conv})$ при 6).

Третьим этапом является определение линии (l)

Для этого линию определяют следующим образом:

Параллельная линия к оси MW определяется значением y , которое совпадает со значением, при котором сигнал LS15 показывает минимум в пределах $\log M(\text{conv})$ от 5,1 до 6. Соответствующий $\log M(\text{conv})$ этой точки определяется как $\log M(\text{min})$. Значение x составляет от 5,1 до значения $\log(\text{conv})$, при котором линия пересекала бы нормальную концентрацию LS15 ($\log M(\text{CP})$), где CP обозначает точку пересечения.

Четвертым этапом является определение площадей A и B (смотрите, фиг. 2).

Площадь A + B определяется, как область между линией l и сигналом LS, нормализованным по концентрации. Область A - это область в диапазоне от $\log M(\text{conv})$ 5,1 до $\log M(\text{conv})$ значения $\log M(\text{min})$, где площадь B - это область от $\log M(\text{min})$ до $\log M(\text{CP})$.

Пятым этапом является расчет значения z наклона LS, которое определяют как:

$$Z = s / \text{Abs}(B - A)$$

где

$\text{Abs}(B - A)$ = абсолютное значение (B - A);

A = площадь между касательной, параллельной оси MW, проходящей через $\log M(\text{Min})$, и сигналом LS15 от $\log M$, равного 5,1, до значения $\log M$, где LS-сигнал является минимальным, $\log M(\text{Min})$, в пределах $\log M$ от 5,1 до 6;

B = площадь между касательной, параллельной оси MW, проходящей через $\log M(\text{Min})$, и сигналом LS15, от $\log M(\text{Min})$ до точки, где снова пересекается с LS-сигналом; и

s - наклон между двумя пиками кривой GPC, определенный при $\log M$ в пределах от 5,1 до 6.

2. Компоненты полимерной композиции.

Для получения полимерных композиций примеров использовали следующие компоненты.

PE1. Сополимер этилена и 1-октена, полимеризованный при использовании полимеризации в растворе с использованием катализатора Циглера-Натта, как описано в примере III WO 95/09191 A. В качестве катализатора/донора внутри реактора (среднее) используют BOMAG, SEAC, TBT. В качестве катализатора/донора внутри реактора (среднее) используют BOMAG, SEAC, TBT, 2-хлорбутан и TEA в качестве активатора. Полученный сополимер имеет плотность 935 кг/м³, MFR₂ 7,3 г/10 мин и температуру плавления, T_m, 124°C.

Условия полимеризации и свойства полимера приведены в табл. 1 ниже.

PE2. Сополимер этилена и 1-октена, полимеризованный при использовании полимеризации в растворе с использованием катализатора Циглера-Натта, как описано в примере III WO 95/09191 A. В качестве катализатора/донора внутри реактора (среднее) используют BOMAG, SEAC, TBT. В качестве катализатора/донора внутри реактора (среднее) используют BOMAG, SEAC, TBT, 2-хлорбутан и TEA в качестве активатора. Полученный сополимер имеет плотность 936 кг/м³, MFR₂ 4,5 г/10 мин и температуру плавления, T_m, 125°C.

Условия полимеризации и свойства полимера приведены в табл. 1 ниже.

ЕВА: в качестве эластомера используют этиленбутилакрилатный эластомер с содержанием бутилакрилата 27% по массе, плотностью 927 кг/м³ и значением MFR₂ 4 г/10 мин.

МАН: в качестве кислотного прививочного агента используют малеиновый ангидрид

РОХ: в качестве радикального инициатора используют Perkadox 14S-fl, доступный от Akzo Nobel (10 мас.% растворенный в изододекане).

Таблица 1

Условия полимеризации и свойства PE1 и PE2

	PE1	PE2
Условия полимеризации:		
Соотношение C(8-1)/C2 (кг/кг)	0,25	0,25
Температура реактора (°C)	200,0	201,0
Соотношение H2/C2 (Нм ³ /тонна)	0,75	1,00
Преобразование C2 (%)	95,00	99,50
Температура на выходе глубокого охлаждения (°C)	-30,0	-32,50
Коэффициент поглощения C6/C2 (кг/кг)	4,6	4,20
iPCl концен. В потоке мономеров (мг/л)	2,5	2,5
Свойства полимера:		
Плотность (г/см ³)	0,935	0,936
MFR(190/2,16)	7,25	4,47
Mn [г/моль]	17000	18000
Mw [г/моль]	62000	64000
Mw/Mn	3,7	3,6
%C8 [мол.%]	1,0	1,00
%C8 [масс.%]	4,1	4,00
Tm [°C]	124	125

Следующие исходные составы указанных выше компонентов, приведенные в табл. 2, используют для получения компонентов адгезивного полимера примеров:

Таблица 2

Исходные составы для получения полимерной композиции примеров

	CE1	IE1	IE2	IE3
PE1 [масс.%]	77,8	75,8	75,8	---
PE2 [масс.%]	---	---	---	75,8
EVA [масс.%]	22,0	24,0	24,0	24,0
МАН [масс.%]	0,2	0,2	0,2	0,2
POX раствор исходного состава [г/минуту]	0,54	0,54	0,51	0,54

3. Компаундирование и прививка полимерных композиций примеров.

Полимерную композицию примеров компаундируют и прививают при использовании двухшнекового экструдера со шнеками, вращающимися в одном направлении Werner & Pfleiderer ZSK 30 с L/D 38 с 12 цилиндрами. Контроль температуры цилиндров экструдера разделен на следующие 6 контрольных секций. Следовательно, цилиндр 1 представляет питающую секцию, и цилиндры 2-12 представляют секции цилиндра.

Цилиндр 1 - питающая секция.

Цилиндры 2 и 3 - скомбинированы с контрольной секцией 1.

Цилиндр 4 - контрольная секция 2.

Цилиндры 5 и 6 - скомбинированы с контрольной секцией 3.

Цилиндры 7 и 8 - скомбинированы с контрольной секцией 4.

Цилиндры 9 и 10 - скомбинированы с контрольной секцией 5.

Цилиндры 11 и 12 - скомбинированы с контрольной секцией 6.

Цилиндры нагревают электрическими нагревателями и охлаждают циркуляцией в замкнутой системе вода-гликоль, если требуется, или не охлаждают (при нормальной работе, как правило, охлаждение не требуется). Дополнительно к измерениям температуры цилиндров также измеряют температуру плавления и давление плиты матрицы.

В примерах использовались следующие температуры различных зон экструдера, как указано ниже в табл. 3.

Таблица 3

Целевые температуры для зон экструдера

	CE1	IE1	IE2	IE3
Температура Питающей зоны [°C]	<40	<40	<40	<40
Температура зоны контроля 1 [°C]	180	160	160	160
Температура зоны контроля 2 [°C]	200	170	170	170
Температура зоны контроля 3 [°C]	200	190	180	180
Температура зоны контроля 4 [°C]	200	200	200	200
Температура зоны контроля 5 [°C]	200	200	200	200
Температура зоны контроля 6 [°C]	200	210	210	210
Температура плиты матрицы [°C]	200	210	210	210

Из табл. 3 видно, что композиция Сравнительного способа CE1 составлена с использованием вплоть до температурного профиля 200°C над зонами контроля 2-6 и плиты матрицы, начиная с температуры 180°C в зоне контроля 1. Сравнительный Способ CE1 отражает профиль рабочих температур предшествующего уровня техники.

Композицию способа по настоящему изобретению EE1 компаундируют при использовании процесса, начинающегося при температуре ниже температуры 160°C в зоне контроля 1 и при постепенном повышении температуры вплоть до 200°C в зоне контроля 4. Затем температуру немного повышают в следующей зоне контроля до температуры 210°C в зоне контроля 6 и плите матрицы.

Композиции способа по настоящему изобретению IE2 и IE3 компаундируют при использовании процесса, начинающегося с температуры 160°C в зоне контроля 1 и при постепенном повышении температуры вплоть до 180°C в зоне контроля 3 по сравнению с вплоть до 190°C в процессе компаундирования композиции EE1. Температурный профиль зон контроля 4-6 и плиты матрицы идентичен таковому процессу компаундирования композиции EE1.

Композиции IE2 и IE3 отличаются использованием различных неэластомерных полиэтиленов PE1 или PE2.

Сухую смесь PE (PE1 для CE1, IE1 и IE2 и PE2 для IE3), EVA и МАН подают через питатель в питающую секцию экструдера. РОХ раствор подают через боковой питатель в питающую секцию экструдера.

Следующие условия компаундирования, приведенные ниже в табл. 4, применили во время процедуры компаундирования и прививки примеров.

Условия компаундирования и прививки

	CE1	IE1	IE2	IE3
Крутящий момент [%]	73	82-83	84-85	84-86
Температура питающей зоны [°C]	<40	<40	<40	<40
Температура зоны контроля 1 [°C]	176	160	160	160
Температура зоны контроля 2 [°C]	199	170	170	170
Температура зоны контроля 3 [°C]	198	191	180	180
Производительность [кг/час]	8	8	8	8
Скорость шнека [оборотов в минуту]	200	200	200	200
Температура плавления (плита матрицы) [°C]	203	224	225	225
Давление плавления (плита матрицы) [бар]	20	19-20	18-20	20-22
Температура зоны контроля 4 [°C]	199	200	200	200
Температура зоны контроля 5 [°C]	202	200	200	199
Температура зоны контроля 6 [°C]	197	210	211	210
Температура плита матрицы [°C]	196	210	210	210
MFR ₂ (компаундированная композиция) [г/10 минут]	1,22	1,19	1,17	1,06

Полимерные композиции примеров CE1, IE1 и IE2 все показывают значение MFR₂ около 1,2 г/10 мин, при этом полимерная композиция Примера IE3 показывает значение MFR₂ около 1,1 г/10 мин в виду применения PE2 вместо PE1.

Были проведены измерения гель-проникающей хроматографии (GPC) и GPC-VISC-LS анализ полученных выше полимерных композиции примеров CE1, IE1, и IE2. На фиг. 1 показан сигнал LS15, полученный при проведении GPC-VISC-LS анализа примеров CE1, IE1-а и IE2.

На фиг. 1 можно видеть, что Примеры по настоящему изобретению IE1 и IE2 показывают более высокий второй пик с правой стороны с увеличенной площадью В под указанным вторым пиком по сравнению с соответствующим Сравнительным примером, тогда как первые пики на левой стороне имеют сравнимую высоту и площадь А. Считается, что эти различия являются результатом более высокой фракции высокомолекулярного соединения в полимерной композиции Примеров по настоящему изобретению.

Из сигнала LS15, полученного при проведении GPC-VISC-LS анализа примеров CE1, IE1 и IE2, Значения z рассчитывают путем определения площадей А и В и наклона s между первым и вторым пиками сигнала LS15, полученного при проведении GPC-VISC-LS анализа, как показано на фиг. 2. Значения z приведены в табл. 5 ниже.

Таблица 5

Значения Z и наклон s полимерных композиций

	CE1	IE1	IE2
Значение Z	-25,2	5,0	5,5
Наклон s	-0,55	0,81	0,73

Покрытие для труб.

Полимерные композиции полученные, как указано выше, использовали в качестве адгезивных полимерных композиций в адгезивных слоях в трехслойном покрытии для труб.

Сначала стальные трубы диаметром 114,3 мм и толщиной стенок 5 мм нагревают при использовании линии получения стальных труб с ротационным механизмом со скоростью линии 9 м/мин, при температуре 200-220°C и напыляют порошкообразную эпоксидную смолу в качестве защиты от коррозии.

Затем полученную выше полимерную композицию и обычный полиэтилен с высокой плотностью совместно экструдуют на слой эпоксидной смолы в качестве адгезивного слоя и внешнего защитного слоя. Коэкструзию выполняют при использовании одношнекового экструдера КМ-45 для верхнего покрытия из полиэтилена высокой плотности и одношнекового экструдера Extron 50 для полученной выше полимерной композиции. Температура плиты матрицы, используемой для экструзии полимерных композиций, составляет 215°C. Температура плиты матрицы, используемой для экструзии композиции полиэтилена высокой плотности, составляет 215°C.

Были получены следующие толщины слоев:

слой эпоксидной смолы: 150 мкм,

адгезивный слой: 480 мкм,

внешний защитный слой: 4,2 мм.

Оба, и адгезивный слой, и внешний защитный слой были плотно накатаны на трубу силиконовым прижимным роликом.

Покрытые покрытием трубы были подвергнуты двум различным процедурам охлаждения, как описано ниже в табл. 6.

Таблица 6

Процедуры охлаждения

	Обычное охлаждение	Короткое охлаждение
Слой эпоксидной смолы на горячих стальных трубах	190°C	190°C
Адгезивный слой на слое эпоксидной смолы	225°C	225°C
Внешний слой на адгезивный слой	250°C	250°C
Водное охлаждение	вплоть до 40°C	вплоть до 85°C
Охлаждение воздухом комнатной температуры	вплоть до 23°C	вплоть до 23°C

В обеих процедурах охлаждения покрытые покрытием трубы подвергают стадии водяного охлаждения, на которой трубу охлаждают в распылительной камере с водяной завесой до достижения целевой температуры около 40°C для нормального охлаждения и около 85°C для короткого охлаждения. По сравнению с обычной процедурой охлаждения, в короткой при короткой процедуре охлаждения стадия водяного охлаждения значительно сокращается до тех пор, пока температура трубы не достигнет примерно 85°C вместо примерно 40°C, как при обычной процедуре охлаждения, чтобы имитировать более высокие скорости линии через ванну охлаждения. Вместо этого трубу с покрытием удаляют из распылительной камеры с водяной завесой и оставляют охлаждаться от около 80°C до около 23°C воздухом окружающей среды, что занимает около 90-120 минут. На стадии обычного охлаждения трубу, которая охлаждается на стадии водяного охлаждения до температуры около 40°C, также удаляют из распылительной камеры с водяной завесой и оставляют для охлаждения от около 40°C до около 23°C воздухом окружающей среды.

После охлаждения покрытые покрытием трубы подвергают тесту на сопротивление отслаиванию при температуре 23°C и 80°C. Результаты приведены ниже в табл. 7.

Сопротивление отслаиванию покрытой покрытием трубы

	Сопротивление отслаиванию (23°C), обычное охлаждение [Н/см]	Сопротивление отслаиванию (23°C), короткое охлаждение [Н/см]	Сопротивление отслаиванию (80°C), обычное охлаждение [Н/см]	Сопротивление отслаиванию (80°C), короткое охлаждение [Н/см]
CE1	381	203	138	75
IE1	495	334	173	158
IE2	363	346	174	157
IE3	464	501	185	193

Можно видеть, что покрытия, содержащие адгезивные слои, полученные из полимерной композиции, полученной процедурой компаундирования по настоящему изобретению, показывают более высокое сопротивление отслаиванию после короткой процедуры охлаждения по сравнению с покрытиями, содержащими адгезивные слои, полученные из полимерной композиции, полученной по сравнительным процедурам компаундирования.

Следовательно, полимерная композиция, полученная процедурой компаундирования по настоящему изобретению, отвечает требованиям ISO 21809-1:2011 Class C по сопротивлению отслаиванию, как измерено при 23°C и ISO 21809-1:2011 Class B по сопротивлению отслаиванию, как измерено при 80°C также после короткой процедуры охлаждения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Многослойная структура, включающая один слой, содержащий адгезивную полимерную композицию, которая содержит:

(A) от 60 до 90 мас.% неэластомерного полиэтилена;

(B) от 9,0 до 38 мас.% эластомера;

где компоненты (A) или компоненты (A) и (B) были привиты кислотным прививочным агентом (C) в количестве от 0,01 до 3,0 мас.%, от общей массы полимерной композиции, и

где полимерная композиция имеет два отдельных пика и впадину между указанными пиками на кривой гель-проникающей хроматографии (GPC) и значение Z, определенное по площадям ниже двух пиков кривой гель-проникающей хроматографии (GPC), по меньшей мере -0,3, где значение Z определено по формуле (I)

$$Z = s / \text{Abs}(B-A) \quad (I),$$

где

Abs(B-A) - абсолютное значение (B-A);

A = площадь между касательной, параллельной оси MW, проходящей через logM (Min), и сигналом LS15, от logM, равного 5,1, до значения logM, где LS-сигнал является минимальным logM (Min), в пределах logM от 5,1 до 6;

B = площадь между касательной, параллельной оси MW, проходящей через logM (Min), и сигналом LS15, от logM (Min) до точки, где снова пересекается с LS-сигналом; и

s - наклон между двумя пиками кривой гель-проникающей хроматографии (GPC), определенный при logM, равном 5,1 и 6,

где кривая гель-проникающей хроматографии (GPC) определяется как нормализованный по концентрации сигнал LS15, который представляет собой угол рассеяния света 15°, полученный в результате GPC-VISC-LS анализа, по log M, которые представляют собой логарифмические значения молекулярной массы стандартной гель-проникающей хроматографии (GPC), полученной при проведении стандартного анализа GPC согласно ISO 16014-2:2003, при использовании устройства PL 220 (Agilent) GPC, снабженного инфракрасным детектором (IR4 (PolymerChar, Испания)), онлайн четырехкапиллярным вискозиметром (PL-BV 400-HT) и детектором двойного светорассеяния (PL-LS 15/90 детектор светорассеяния) под углом 15° и 90° для обоих анализов.

2. Многослойная структура по п.1, где неэластомерный полиэтилен (A) представляет сополимер этилена и одного или более сомономеров, выбранных из альфа-олефинов с от 4 до 12 атомов углерода.

3. Многослойная структура по п.1 или 2, где неэластомерный полиэтилен (A) имеет плотность от 900 до 960 кг/м³.

4. Многослойная структура по любому из предшествующих пунктов, где неэластомерный полиэтилен (A) перед прививкой имеет скорость течения расплава MFR₂ (190°C, 2,16 кг) от 1,0 до 10,0 г/10 мин.

5. Многослойная структура по любому из предшествующих пунктов, где неэластомерный полиэтилен (A) имеет полидисперсность (PD), Mw/Mn, от 1,5 до 6,0.

6. Многослойная структура по любому из предшествующих пунктов, где эластомер (B) выбирают

из сополимеров этилена с полярными сомономерными единицами, полиолефиновых пластимеров, полиолефиновых эластомеров, олефиновых блок-сополимеров или их смесей.

7. Многослойная структура по любому из предшествующих пунктов, где эластомер (В) представляет сополимер этилена с полярными сомономерными единицами с количеством полярных сомономерных единиц в пределах от 15 до 40 мас. %.

8. Многослойная структура по любому из предшествующих пунктов, где эластомер (В) имеет скорость течения расплава MFR_2 (190°C, 2,16 кг) от 1,0 до 10,0 г/10 мин.

9. Многослойная структура по любому из предшествующих пунктов, где кислотный прививочный агент (С) выбирают из ненасыщенных карбоновых кислот или их производных, таких как ангидриды, сложные эфиры и соли металла или неметалла.

10. Многослойная структура по любому из предшествующих пунктов, где полимерная композиция имеет скорость течения расплава MFR_2 (190°C, 2,16 кг) от 0,1 до 10,0 г/10 мин и/или плотность от 900 до 960 кг/м³.

11. Многослойная структура по любому из предшествующих пунктов, где полимерная композиция получена способом, включающим стадии:

подача компонентов (А), (В) и (С) в питающую секцию экструдера, включающего питающую секцию, секцию цилиндра и плиту матрицы, где секция цилиндра экструдера ниже по технологической линии питающей секции и выше по технологической линии плиты матрицы разделена на множество зон контроля, и первая зона контроля представляет первую зону контроля в секции цилиндра ниже по технологической линии питающей зоны, в которую подан компонент(ы) (А) и/или (В) для начала плавления;

компаундирование компонентов (А) и (В) для получения полимерной композиции; и

прививка компонента (А) или компонентов (А) и (В) компонентом (С) во время стадии компаундирования;

характеризующимся тем, что способ дополнительно включает стадию:

независимый контроль температуры каждой зоны контроля множества зон контроля секции цилиндра экструдера так, что

а) температура в первой зоне контроля секции цилиндра ниже по технологической линии питающей секции составляет в пределах от более чем 85 до 180°C,

б) температура зон контроля секции цилиндра от первой зоны контроля секции цилиндра ниже по технологической линии питающей секции до зоны контроля в середине секции цилиндра повышается по длине секции цилиндра на двух или более стадиях таким образом, что температура зоны контроля в середине секции цилиндра составляет от 105 до 145% температуры в первой зоне контроля секции цилиндра ниже по технологической линии питающей секции; и

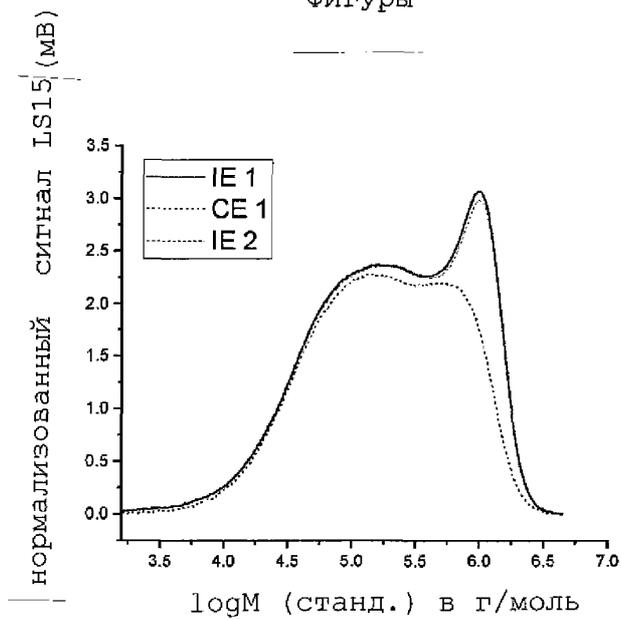
с) температура зон контроля секции цилиндра от зоны контроля в середине секции цилиндра до зоны контроля секции цилиндра непосредственно выше по технологической линии плиты матрицы поддерживается такой же или повышается до температуры не более чем 120% температуры зоны контроля в середине секции цилиндра.

12. Многослойная структура по любому из предшествующих пунктов, представляющая трехслойное покрытие для металлических труб.

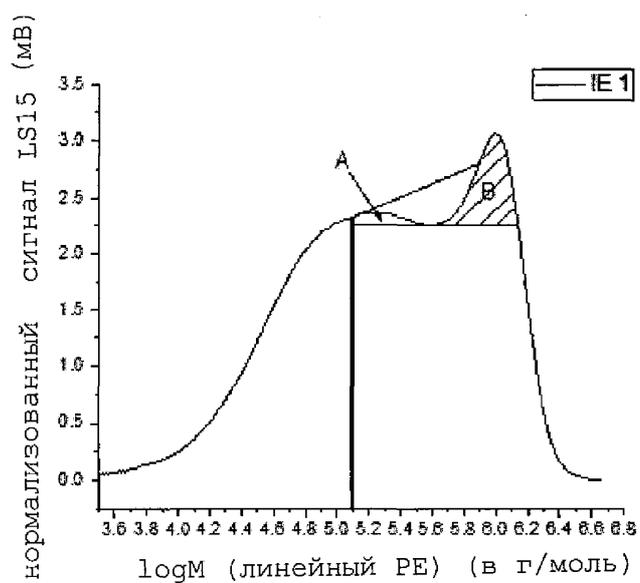
13. Многослойная структура по любому из предшествующих пунктов с сопротивлением отслаиванию при 23°C по меньшей мере 200 Н/см и/или сопротивлением отслаиванию при 80°C по меньшей мере 100 Н/см.

14. Многослойная структура по любому из предшествующих пунктов, где по меньшей мере один слой является адгезивным.

Фигуры



Фиг. 1



Фиг. 2

