



(51) МПК

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

C09D 123/06 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2007122283/05, 17.11.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.11.2005

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.11.2004 DE 102004055588.5
08.12.2004 US 60/634,706

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2008 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 10.01.2011 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: DE 19945980 A1, 29.03.2001. SU 1141000 A,
23.02.1985. WO 2004/058876 A, 15.06.2004. WO
2004/058878 A, 15.06.2004. WO 2004/058877 A,
15.06.2004. WO 2004/056921 A, 08.07.2004. US
4336352 A, 22.06.1982. US 4536550 A,
20.08.1985.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 18.06.2007(86) Заявка РСТ:
EP 2005/012306 (17.11.2005)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2006/053741 (26.05.2006)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

БЕРТХОЛЬД Йоахим (DE),
БЕМ Людвиг (DE),
ФОГТ Хайнц (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE)

(54) ПОЛИЭТИЛЕНОВАЯ ФОРМОВОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ СТАЛЬНЫХ ТРУБ С
ПОКРЫТИЕМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полиэтиленовой
формовочной композиции для получения
защитных покрытий на трубах. Композиция с
мультимодальным распределением молярных
масс имеет плотность в диапазоне от 0,94
до 0,95 г/см³ при 23°C и значения показателя
текучести расплава (MFI_{190/5}), в соответствии

с ISO 1133, в диапазоне от 1,2 до 2,1 дг/мин.
Она включает от 45 до 55 мас.%
низкомолекулярного гомополимера А этилена,
от 30 до 40 мас.% высокомолекулярного
сополимера В этилена и другого олефина,
содержащего от 4 до 8 атомов углерода, и от 10
до 20 мас.% ультравысокомолекулярного
сополимера С этилена и другого олефина,

содержащего от 4 до 8 атомов углерода. Композиция имеет высокую технологичность и устойчивость к механическим нагрузкам и разрушению, в особенности при температурах

ниже 0°С. Изготовленное из нее бездефектное покрытие стальных труб обладает свойствами механической прочности в комбинации с высокой жесткостью. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 4 0 8 6 2 0 C 2

RU 2 4 0 8 6 2 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08L 23/06 (2006.01)*C08L 23/08* (2006.01)*C08F 297/08* (2006.01)*C09D 123/06* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2007122283/05**, 17.11.2005(24) Effective date for property rights:
17.11.2005

Priority:

(30) Priority:

18.11.2004 DE 102004055588.5**08.12.2004 US 60/634,706**(43) Application published: **27.12.2008 Bull. 36**(45) Date of publication: **10.01.2011 Bull. 1**(85) Commencement of national phase: **18.06.2007**

(86) PCT application:

EP 2005/012306 (17.11.2005)

(87) PCT publication:

WO 2006/053741 (26.05.2006)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

BERTKhOL'D Joakhim (DE),**BEM Ljudvig (DE),****FOGT Khajnts (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)**(54) POLYETHYLENE MOULDING COMPOSITION FOR COATED STEEL PIPES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: composition with multimodal distribution of molecular weight has density between 0.94 and 0.95 g/cm³ at 23°C and melt flow index (MFI_{190/5}) between 1.2-2.1 dg/min in accordance with ISO 1133. The composition contains 45-55 wt % low molecular weight homopolymer A of ethylene, 30-40 wt % high molecular weight copolymer B of ethylene and another olefin containing 4-8 carbon

atoms, and 10-20 wt % ultrahigh molecular weight copolymer C of ethylene and another olefin containing 4-8 carbon atoms. The composition has high processibility and resistance to mechanical loads and breaking, especially at temperatures below 0°C.

EFFECT: flawless coating for steel pipes has mechanical strength properties combined with high hardness.

10 cl, 1 tbl, 1 ex

Настоящее изобретение относится к полиэтиленовой формовочной, композиции с мультимодальным распределением молярных масс, которая особенно подходит для получения защитных покрытий на трубах, а также к способу получения такой
5 формовочной композиции в присутствии каталитической системы, содержащей катализатор Циглера и сокатализатор, посредством многостадийной последовательности реакций, включающей последовательные этапы полимеризации.

Полиэтилен широко применяется в промышленности, в случаях когда для обеспечения долгого времени жизни даже при повышенных температурах
10 использования требуется материал с высокой механической прочностью и высокой устойчивостью к термоокислительной деградации. Для такого применения является преимуществом, если полиэтиленовая формовочная композиция обладает низкой проницаемостью для паров воды и кислорода, поскольку в этом случае стальные трубы затем эффективно защищены от коррозии при контакте с влагой и воздухом.
15 Кроме того, особенными преимуществами полиэтилена являются хорошая химическая устойчивость, низкая собственная масса и то, что этот материал легко обрабатывать в расплаве.

В WO 97/03139 описана основанная на полиэтилене композиция покрытия, имеющая бимодальное распределение молярных масс, подходящая для получения
20 покрытий на металлических трубах и придающая покрытому субстрату повышенную стойкость по отношению к коррозии, окислительному старению, влиянию погодных условий всех типов и механическому напряжению.

Известные полиэтиленовые формовочные композиции с унимодальным распределением молярных масс характеризуются недостатками в области их технологичности, устойчивости к разрушению при воздействии окружающей среды и механической прочности. Формовочные композиции с бимодальным распределением
25 молярных масс представляют собой техническое усовершенствование по отношению к композициям с унимодальным распределением. Они легче обрабатываются и обладают (на что указывает плотность) повышенным соотношением жесткости/устойчивости к разрушению при действии окружающей среды.
30

Таким образом, задача настоящего изобретения заключалась в разработке полиэтиленовой формовочной композиции, сохраняющей высокую технологичность,
35 но характеризующейся значительными преимуществами относительно устойчивости к разрушению под действием окружающей среды и устойчивости к механическим нагрузкам, в особенности при температурах ниже 0°C.

Эта задача решается посредством упомянутой в начале формовочной композиции общего типа, отличительной характеристикой которой является то, что она содержит:
40 от 45 до 55 мас.% низкомолекулярного гомополимера этилена А, от 30 до 40 мас.% высокомолекулярного сополимера В этилена и другого олефина, содержащего от 4 до 8 атомов углерода, и от 10 до 20 мас.% ультравысокомолекулярного сополимера этилена С, где все процентные содержания приведены по отношению к общей массе
45 формовочной композиции.

Также изобретение обеспечивает способ получения такой формовочной композиции в процессе каскадной суспензионной полимеризации и бездефектное покрытие
50 стальных труб при помощи этой композиции, обладающее замечательными свойствами механической прочности в комбинации с высокой жесткостью.

Полиэтиленовая формовочная композиция по изобретению характеризуется плотностью в диапазоне от 0,94 до 0,95 г/см³ при 23°C и широким тримодальным распределением масс. Высокомолекулярный сополимер В содержит пропорцию

дополнительных единиц олефинового мономера, содержащего от 4 до 8 атомов углерода, а именно - от 5 до 8 мас.%. Примерами таких сомономеров являются 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-октен и 4-метил-1-пентен. Ультравысокомолекулярный сополимер этилена С подобным образом содержит один или более из упомянутых
 5 выше сомономеров в количестве в диапазоне от 7 до 11 мас.%.

Кроме того, формовочная композиция по изобретению имеет показатель текучести расплава в соответствии с ISO 1133, выражаемый как $MFI_{190/5}$, в пределах от 1,2 до 2,1 дг/мин и число вязкости $VN_{overall}$, измеряемое в соответствии с ISO/R 1191 в декалине
 10 при температуре 135°C, в пределах от 260 до 340 см³/г, в частности от 280 до 320 см³/г.

Тримодальность как меру положения центров тяжести трех индивидуальных распределений молярных масс можно описать с помощью числа вязкости VN в соответствии с ISO/R 1191 полимеров, образованных на стадиях последовательной полимеризации. Ширина полос полимеров, образованных на отдельных стадиях
 15 реакции, следующая:

Число вязкости VN_1 , измеренное для полимера после первой стадии полимеризации, идентично числу вязкости VN_A низкомолекулярного полиэтилена А и согласно изобретению составляет от 70 до 90 см³/г.

Число вязкости VN_2 , измеренное для полимера после второй стадии полимеризации, не соответствует VN_B относительно высокомолекулярного полиэтилена В, образованного на второй стадии полимеризации, которое может быть вычислено только математически, но зато соответствует числу вязкости смеси полимера А и
 20 полимера В. Согласно изобретению VN_2 находится в пределах от 150 до 180 см³/г.

Число вязкости VN_3 , измеренное для полимера после третьей стадии полимеризации, не соответствует VN_C ультравысокомолекулярного сополимера С, образованного на третьей стадии полимеризации, которое аналогично может быть вычислено только математически, но зато соответствует числу вязкости смеси
 25 полимера А, полимера В и полимера С. Согласно изобретению VN_3 находится в пределах от 260 до 340 см³/г, в частности от 280 до 320 см³/г.

Полиэтилен получают полимеризацией мономеров в суспензии при температурах в пределах от 70 до 90°C, предпочтительно - от 80 до 90°C, давлении в пределах от 2
 35 до 10 бар и в присутствии высокоактивного катализатора Циглера, состоящего из соединения переходного металла и алюмоорганического соединения. Полимеризация является трехстадийной, т.е. она проводится в три последовательных этапа, причем на каждом этапе молярная масса регулируется добавлением водорода.

Помимо полиэтилена полиэтиленовая формовочная композиция по изобретению может далее содержать дополнительные добавки. К ним относятся, например, термостабилизаторы, антиоксиданты, поглотители УФ, светостабилизаторы, дезактиваторы металла, соединения, разлагающие пероксид, основные
 40 составители, в количестве от 0 до 10 мас.%, предпочтительно - от 0 до 5 мас.%, а также наполнители, упрочняющие материалы, пластификаторы, смазочные вещества, эмульгаторы, пигменты, оптические отбеливатели, ингибиторы горения, антистатики, пенообразователи, или комбинации этих соединений, в общем количестве от 0 до 50 мас.% по отношению к общей массе смеси.

Формовочная композиция по изобретению особенно применима для получения покрытий на металлических трубах путем экструзии, когда полиэтиленовая формовочная композиция сначала пластифицируется в экструдере при температуре в пределах от 200 до 250°C, а затем экструдирована через подходящее выходное
 50

отверстие на поверхность трубы и там охлаждается.

Формовочную композицию по изобретению для получения покрытий можно обрабатывать особенно хорошо путем процесса экструзии потому, что она характеризуется ударной вязкостью образца с надрезом (ISO) в пределах от 8 до 14 кДж/м² и устойчивостью к растрескиванию при воздействии окружающей среды (ESCR) в пределах >200 ч.

Ударную вязкость образца с надрезом ISO измеряют при -30°C в соответствии с ISO 179-1/leA/DIN 53453. Размер образца составляет 10×4×80 мм, и он имеет V-образный надрез с углом 45°, глубиной 2 мм и радиусом в основании надреза 0,25 мм.

Устойчивость к растрескиванию при воздействии окружающей среды (ESCR) для формовочной композиции по изобретению определяют методом измерения внутреннего состояния и выражают в часах (ч). Этот лабораторный метод описан в M.Fleißner in Kunststoffe 77 (1987), p.45 ff, и соответствует ISO/CD 16770, который действителен в настоящее время. В публикации сообщается, что существует взаимоотношение между определением медленного роста трещин в испытании на ползучесть на тестируемых стержнях с кольцеобразным надрезом и исследованием хрупкости в анализе внутреннего давления согласно ISO 1167. Сокращение времени до разрушения достигается сокращением времени зарождения трещины путем нанесения надреза (лезвием 1,6 мм) в этиленгликоле в качестве среды, индуцирующей растрескивание при воздействии окружающей среды, при температуре 80°C и напряжении при растяжении 3,5 МПа. Получение образцов осуществляют выпиливанием трех исследуемых образцов размером 10×10×90 мм из прессованной плиты толщиной 10 мм. На центры исследуемых образцов по очереди наносят надрезы при использовании лезвия в аппарате, созданном собственными силами для этой цели (Фиг.5 в публикации). Глубина надреза 1,6 мм.

Пример 1

Полимеризацию этилена осуществляют постоянным процессом в трех последовательно соединенных реакторах. В первый реактор загружают катализатор Циглера, полученный способом, описанным в WO 91/18934, примере 2, обозначенный в указанной заявке 2.2., в количестве 0,08 ммоль/ч, а также достаточное количество среды для суспензии (гексана), триэтилалюминий в качестве сокатализатора в количестве 0,08 ммоль/ч, этилен и водород. Количество этилена (65 кг/ч) и количество водорода (68 г/ч) выбирают таким образом, чтобы пропорции в газовом пространстве первого реактора составляли от 25 до 26 об.% этилена и 65 об.% водорода; остаток составляет смесь азота и испаряющейся суспензионной среды.

Полимеризацию в первом реакторе проводят при температуре 84°C.

Затем суспензию из первого реактора направляют во второй реактор, в котором пропорция водорода в газовом пространстве снижена до 7-9 об.%, и в который был добавлен этилен в количестве 48,1 кг/ч и 1-бутен в количестве 2940 г/ч. Снижение количества водорода достигается путем промежуточной разгерметизации H₂.

Концентрации в газовом пространстве второго реактора составляют 73 об.% для этилена, 8 об.% для водорода и 0,82 об.% для 1-бутена; остаток составляет смесь азота и испаряющейся суспензионной среды. Дополнительно вводят суспензионную среду и триэтилалюминий.

Полимеризацию во втором реакторе проводят при температуре 83°C.

Суспензию из второго реактора направляют в третий реактор через следующую промежуточную разгерметизацию H₂, посредством чего количество водорода в газовом пространстве третьего реактора составляет 2,5 об.%.

В третий реактор вводят этилен в количестве 16,9 кг/ч и 1-бутен в количестве 1500 г/ч. В газовом пространстве третьего реактора пропорции составляют 87 об.% для этилена, 2,5 об.% для водорода и 1,2 об.% для 1-бутена, остаток составляет смесь азота и испаряющейся суспензионной среды. Дополнительно вводят суспензионную среду и триэтилалюминий.

Полимеризацию в третьем реакторе проводят при температуре 83°C.

Долговременную активность катализатора полимеризации, необходимую для описанного выше каскадного способа реакции, обеспечивают специально разработанным катализатором Циглера, состав которого описан в заявке WO, упомянутой в начале. Мерой применимости этого катализатора является его необычно чрезвычайно высокий ответ на водород и его высокая активность, остающаяся постоянной в течение длительного периода от 1 до 8 часов.

Суспензионную среду отделяют от полимерной суспензии, выходящей из третьего реактора, порошок высушивают и отправляют на гранулирование.

Числа вязкости и пропорции W_A , W_B и W_C полимеров А, В и С для полиэтиленовой формовочной композиции, полученной согласно примеру 1, приведены ниже в таблице 1.

Пример	1
W_A [мас. %]	50
W_B [мас. %]	37
W_C [мас. %]	13
VN_1 [см ³ /г]	80
VN_2 [см ³ /г]	165
$VN_{overall}$ [см ³ /г]	304
FNCT [ч]	220
AFM (-30°C)	3,8 кДж/м ²
ACN (+23°C)	13 кДж/м ²

Аббревиатуры физических свойств из таблицы 1 имеют следующие значения:

FNCT - устойчивость к растрескиванию при воздействии окружающей среды (Full Notch Creep Test, испытание на ползучесть с полным надрезом) определенная методом измерения внутреннего состояния, описанным M.Fleißner, в [ч], условия: 95°C, 3,5 МПа, вода/2% Arkopal.

AFM (-30°C) - ударная вязкость образца с надрезом, определенная согласно ISO 179-1/IEA/DIN 53453 в [кДж/м²] при -30°C.

ACN (+23°C) - ударная вязкость образца с надрезом, определенная согласно ISO 179-1/IEA/DIN 53453 в [кДж/м²] при +23°C.

Формула изобретения

1. Полиэтиленовая формовочная композиция, предназначенная для изготовления защитных покрытий на трубах, которая имеет мультимодальное распределение молярных масс и плотность при температуре 23°C в пределах от 0,94 до 0,95 г/см³ и значение показателя текучести расплава ($MFI_{190/5}$), в соответствии с ISO 1133, в пределах от 1,2 до 2,1 дг/мин, и содержит от 45 до 55 мас.% низкомолекулярного гомополимера А этилена, от 30 до 40 мас.% высокомолекулярного сополимера В этилена и другого олефина, содержащего от 4 до 8 атомов углерода, и от 10 до 20 мас.% ультравысокомолекулярного сополимера С этилена и другого олефина, содержащего от 4 до 8 атомов углерода, причем все процентные содержания

приведены по отношению к общей массе формовочной композиции.

2. Полиэтиленовая формовочная композиция по п.1, причем высокомолекулярный сополимер В содержит сомономеры, содержащие от 4 до 8 атомов углерода, в количестве от 5 до 8 мас.% по отношению к массе сополимера В, а ультравысокомолекулярный сополимер С этилена содержит сомомеры в количестве от 7 до 11 мас.% по отношению к массе сополимера С.

3. Полиэтиленовая формовочная композиция по п.1, в которой в качестве сомономеров присутствуют 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 4-метил-1-пентен или их смеси.

4. Полиэтиленовая формовочная композиция по п.1, которая имеет число вязкости $VN_{overall}$, измеряемое в соответствии с ISO/R 1191 в декалине при температуре 135°C, в пределах от 260 до 340 см³/г, предпочтительно от 280 до 320 см³/г.

5. Полиэтиленовая формовочная композиция по любому из пп.1-4, которая имеет ударную вязкость образца с надрезом AFM (-30°C) в пределах от 3,5 до 4,5 кДж/м² и ударную вязкость образца с надрезом ACN (+23°C) в пределах от 12 до 16 кДж/м² и устойчивость к растрескиванию при воздействии окружающей среды (FNCT) в пределах от 150 до 250 ч.

6. Способ получения полиэтиленовой формовочной композиции по любому из пп.1-5, в котором полимеризацию мономера и сомономеров осуществляют в суспензии при температурах в пределах от 20 до 120°C, давлении в пределах от 2 до 10 бар и в присутствии высокоактивного катализатора Циглера, состоящего из соединения переходного металла и алюминийорганического соединения, причем полимеризация представляет собой трехстадийную полимеризацию, когда молярная масса полиэтилена, образующегося на каждом этапе, регулируется в каждом случае посредством водорода.

7. Способ по п.6, в котором концентрация водорода на первом этапе полимеризации устанавливается таким образом, что число вязкости VN_1 низкомолекулярного гомополиэтилена А находится в пределах от 70 до 90 см³/г.

8. Способ по п.6, в котором концентрация водорода на втором этапе полимеризации устанавливается таким образом, что число вязкости VN_2 смеси гомополимера А и сополимера В находится в пределах от 150 до 180 см³/г.

9. Способ по любому из пп.6-8, в котором концентрация водорода на третьем этапе полимеризации устанавливается таким образом, что число вязкости VN_3 смеси гомополимера А, сополимера В и сополимера С находится в пределах от 260 до 340 см³/г, в частности от 280 до 320 см³/г.

10. Применение полиэтиленовой формовочной композиции по любому из пп.1-5 для получения защитных покрытий на стальных трубах, причем полиэтиленовую формовочную композицию сначала пластифицируют в экструдере при температурах в пределах от 200 до 250°C, а затем экструдуют через выходное отверстие на поверхность трубы и там охлаждают.