



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 377 461** (13) **C2**

(51) МПК

F16L 11/04 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007102682/06, 16.06.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.06.2005

(30) Конвенционный приоритет:
25.06.2004 EP 04015039.3
27.07.2004 US 60/591,573

(43) Дата публикации заявки: 27.07.2008

(45) Опубликовано: 27.12.2009 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: Каган Д.Ф. Трубопроводы из пластмасс.
Химия, 1980 с.28-29, 34, 370. WO 03/037981 A,
08.05.2003. EP 782587 A, 09.07.1997. US
6084047 A, 04.07.2000.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 25.01.2007

(86) Заявка РСТ:
EP 2005/006519 (16.06.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/002778 (12.01.2006)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

ДЕ ПАЛО Роберто (ИТ),
БЕККАРИНИ Энрико (ИТ),
МАРЦОЛЛА Роберта (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИН ИТАЛИЯ
С.Р.Л. (ИТ)

(54) ТРУБОПРОВОДНЫЕ СЕТИ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА И АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к трубопроводным сетям, изготовленным из поликристаллических статистических полимеров пропилена и α -олефина. В трубопроводных сетях, включающих, по меньшей мере, один слой, содержащий полукристаллический статистический полимер пропилена и от 0,2 до 5 мас.% 1-гексена и необязательно повторяющегося звена, выбираемого из этилена и C_4-C_{10} α -олефина, в количестве в

диапазоне от более 0 до 9 мол.% полимер демонстрирует широкое молекулярно-массовое распределение, выражаемое через соотношение между среднемассовой молекулярной массой и среднечисленной молекулярной массой, описываемое формулой (I), в диапазоне от 5 до 11, молекулярно-массовое распределение унимодального типа и уровень содержания гексена-1 во фракции, имеющей характеристическую вязкость, равную или большую 3,3 дл/г, который меньше уровня

содержания гексена-1 во фракции, имеющей
характеристическую вязкость, меньшую 3,3
дл/г. Изобретение также относится к способу
получения упомянутых трубопроводных сетей,

полукристаллическому статистическому
полимеру пропилена и 1-гексена, способу
получения упомянутого полимера. 4 н. и 8 з.п.
ф-лы, 3 табл.

RU 2 3 7 7 4 6 1 C 2

RU 2 3 7 7 4 6 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

F16L 11/04 (2006.01)*B32B 1/08* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007102682/06, 16.06.2005**(24) Effective date for property rights:
16.06.2005(30) Priority:
25.06.2004 EP 04015039.3
27.07.2004 US 60/591,573(43) Application published: **27.07.2008**(45) Date of publication: **27.12.2009 Bull. 36**(85) Commencement of national phase: **25.01.2007**(86) PCT application:
EP 2005/006519 (16.06.2005)(87) PCT publication:
WO 2006/002778 (12.01.2006)Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517

(72) Inventor(s):

DE PALO Roberto (IT),
BEKKARINI Ehnriko (IT),
MARTsOLLA Roberta (IT)

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFIN ITALIJa S.R.L. (IT)**(54) PIPING SYSTEM MANUFACTURED FROM STATISTICAL COPOLYMERS OF PROPYLENE AND ALPHA-OLEFINS**

(57) Abstract:

FIELD: machine building.

SUBSTANCE: invention relates to piping systems, manufactured from polycrystalline statistical polymers of propylene and α -olefines. In piping systems, including at least one layer containing polycrystalline statistical polymer of propylene and from 0.2 up to 5% wt. 1-hexen and not necessarily iterative link, selected from ethylene and C_4 - C_{10} α -olefine, in amount in the range from more than 0 up to 9% mole polymer demonstrates wide chain-length distribution, expressed through ratio between middle-mass molecular weight and

middle-numeral molecular weight, described by formula (I), in the range from 5 up to 11, chain-length distribution of unimodal type and level of hexen content-1 in fraction, allowing limiting viscosity index, equal or more than 3.3 dl/g, which is less than level of hexen content-1 in fraction, allowing limiting viscosity index, less than 3.3 dl/g.

EFFECT: development of method of receiving of piping systems manufactured from polycrystalline statistical polymers of propylene and α -olefine and method of receiving of polycrystalline statistical propylene and 1-hexen.

12 cl

Настоящее изобретение относится к трубопроводным сетям, изготовленным из полукристаллических статистических полимеров пропилена и α -олефина.

Под термином «трубопроводные сети» понимаются трубы, трубопроводы и фитинги.

Под термином «полимер» понимается каждый полимер, полученный с использованием одного или нескольких сомономеров, таких как сополимеры и терполимеры (тройные сополимеры).

Трубопроводные сети, соответствующие настоящему изобретению, являются в особенности подходящими для транспортирования текучих сред при высоком давлении и для прокладки наружной канализации и напорных трубопроводов.

В сферах применения напорных трубопроводов полипропилен высоко ценится в системах горячего водоснабжения внутри зданий и/или в случае необходимости в наличии высокой химической стойкости.

Трубы, в которых вместо используемых в настоящее время материалов пластиков используют материал полипропиленового пластика, до настоящего времени обычно не использовали, в частности, вследствие пониженного сопротивления ползучести или недостаточной ударной вязкости пропиленового материала.

В случае прокладки труб вне помещения очень важными параметрами долговечности труб являются стойкость к соударениям с камнями и сопротивление медленному распространению трещины. Чем больше будет сопротивление растрескиванию при напряжении, тем лучше будут данные эксплуатационные характеристики.

При обычной прокладке трубопроводов используют песчаную подушку, на которой располагается труба из пластика. Данная песчаная подушка предохраняет поверхность полиэтиленовой трубы от воздействия разрушающих механических сил, случайно оказываемого на нее, например, острыми камнями и булыжниками в окружающей почве. Использование специально подготовленного песка требует проведения дополнительной стадии прокладки, и, если принять во внимание затраты на транспортирование и приобретение песка, то совокупные затраты на использование песка будут увеличивать совокупные затраты на прокладку. Поэтому дополнительное преимущество настоящих полипропиленовых труб заключается в том, что они могут сделать возможным значительное уменьшение затрат на прокладку труб при одновременном обеспечении получения превосходных механических свойств.

Патент США 6330420 описывает сополимерную композицию, полученную из сополимеров пропилена и C_2-C_{12} α -олефина, характеризующихся высокой молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением в диапазоне от 6 до 15. Композиция представляет собой смесь первого сополимера, характеризующегося высокой молекулярной массой и уровнем содержания сомономера в диапазоне от 3 до 10 мас.% и второго сополимера, характеризующегося более низкой молекулярной массой, чем у первого сополимера, и уровнем содержания сомономера в диапазоне от 2 до 6 мас.%. Упомянутая сополимерная композиция является подходящей для применения в трубах и фитингах. Полученные таким образом трубы являются жесткими и демонстрируют характеристики медленного распространения трещины. Рабочие примеры описывают только статистические сополимеры пропилена-этилена с широким молекулярно-массовым распределением. Трубы, изготовленные из упомянутой сополимерной композиции, демонстрируют максимальное время наработки на отказ, превышающее 10000 часов при измерении,

проводимом в соответствии с методом по 1167 ISO при 95°C с приложением центробежного растягивающего напряжения на уровне 4,5 МПа.

Международная патентная заявка WO 03/37981 описывает трубы, изготовленные исключительно или в основном из кристаллического статистического сополимера пропилена с высшим α -олефином и, необязательно, этиленом; в качестве высшего α -олефина в описании упоминается и в рабочих примерах используется только бутен-1. Трубы демонстрируют хорошие характеристики разрушающего напряжения. Однако они подвергаются разрушению при температуре 95°C по истечении относительно короткого времени в сопоставлении с трубами, соответствующими настоящему изобретению. Например, в случае приложения центробежного растягивающего напряжения 4,2 МПа при 95°C трубы, соответствующие упомянутой патентной заявке, подвергаются разрушению по истечении приблизительно 1000 часов.

В настоящее время неожиданно было обнаружено, что трубы, в которых, по меньшей мере, один слой содержит полукристаллические статистические пропиленовые полимеры, содержащие повторяющиеся звенья, полученные из 1-гексена (здесь и далее в настоящем документе называемые полимером пропилена-гексена-1), демонстрируют хорошие механические свойства, в частности превосходное сопротивление разрывному внутреннему давлению (сопротивление ползучести) и жесткость.

Трубопроводные сети, соответствующие настоящему изобретению, также демонстрируют высокое сопротивление растрескиванию при напряжении, так что время наработки на отказ значительно увеличивается.

Трубопроводные сети, соответствующие настоящему изобретению, имеют стенки, характеризующиеся очень гладкой поверхностью и отсутствием эффекта «акульей шкуры».

Наконец, дополнительное преимущество трубопроводных сетей, соответствующих настоящему изобретению, заключается в том, что благодаря хорошей перерабатываемости полимеров их легко изготавливать.

В соответствии с настоящим изобретением предлагаются трубопроводные сети, включающие, по меньшей мере, один слой, содержащий полукристаллический статистический полимер пропилена и 1-гексена, а также, необязательно, дополнительного повторяющегося звена, полученного из олефинов, выбираемых из этилена и C_4 - C_{10} α -олефина, где упомянутый полимер содержит от 0,2 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.% повторяющихся звеньев, полученных из гексена-1. Полимер пропилена-гексена-1 демонстрирует широкое молекулярно-массовое распределение, выражаемое через соотношение между среднечисленной молекулярной массой и среднечисленной молекулярной массой ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$), в диапазоне от 5 до 11, а также молекулярно-массовое распределение унимодального типа.

Под «молекулярно-массовым распределением унимодального типа» в настоящем документе понимается то, что кривая молекулярно-массового распределения, полученная по методу ГПХ, демонстрирует одно значение максимума.

Упомянутый полимер пропилена-гексена-1 обычно обнаруживает уровень содержания гексена-1 во фракции, имеющей характеристическую вязкость, равную или большую 3,3 дл/г, который меньше уровня содержания гексена-1 во фракции, имеющей характеристическую вязкость, меньшую 3,3 дл/г. Например, полимер обнаруживает уровень содержания гексена-1, равный 1,5 мас.% или менее, во фракции с характеристической вязкостью, равной или большей 3,5 дл/г, и уровень содержания гексена-1, больший 1,5 мас.%, во фракции с характеристической вязкостью, меньшей

3,3 дл/г. Более часто уровень содержания гексена-1 во фракции с характеристической вязкостью, меньшей 3,3 дл/г, находится в диапазоне от более 1,5 до 6 мас.%, а уровень содержания гексена-1 во фракции с характеристической вязкостью, равной или
5 большей 3,3 дл/г, находится в диапазоне от 0,1 до 1,5%, при том условии, что совокупный уровень содержания гексена-1 в полимере находится в диапазоне от 0,2 до 5 мас.%.

Фракционирование полимера проводят с помощью способа фракционирования при элюировании в градиенте растворителя в условиях, указанных далее в настоящем
10 документе; характеристическую вязкость определяют так, как описывается далее.

Значения показателя полидисперсности ориентировочно находятся в диапазоне приблизительно от 3 до 10.

Упомянутые полимеры пропилена-гексена-1, используемые в настоящем изобретении, характеризуются наличием стереорегулярности изотактического типа в
15 отношении пропиленовых последовательностей.

В случае присутствия третьего сомономера им является олефин, выбираемый из этилена и линейных или разветвленных α -олефинов $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R представляет собой алкильный радикал, содержащий от 2 до 3 или от 5 до 6 атомов углерода.

Предпочтительными олефинами являются этилен и бутен-1. Количество третьего олефинового мономера находится в диапазоне от более 0 до 9 мол.%,
20 предпочтительно от 0,5 до 9 мол.%, более предпочтительно от 1 до 7 мол.%.

Полимеры пропилена-гексена-1 предпочтительно выбирают из сополимеров пропилена и 1-гексена и терполимеров пропилена, гексена-1 и этилена.

Обычно упомянутые полимеры пропилена-гексена-1 также демонстрируют наличие, по меньшей мере, одного из следующих далее признаков:

- температура плавления, равная или большая 135°C, предпочтительно равная или большая 140°C, как, например, в диапазоне от 140 до 155°C; и
- 30 - растворимость в ксилоле при температуре окружающей среды (т.е. приблизительно 25°C), меньшая 12 мас.%.

Вышеупомянутые полимеры обычно характеризуются индексом расплава в диапазоне от 0,01 до 2,5 дг/мин в соответствии с методом 1133 по ISO.

Полимеры пропилена-гексена-1, используемые в настоящем изобретении, в общем случае характеризуются малым количеством фракции полимера, растворимой в гексане. Обычно количество упомянутой фракции, растворимой в ксилоле,
35 составляет 5,5 мас.% или менее, предпочтительно 4 мас.% или менее.

Полимеры пропилена-гексена-1, предназначенные для изготовления труб, соответствующих настоящему изобретению, обычно характеризуются значениями предела текучести при растяжении, превышающими 25 МПа.

Обычно трубопроводные сети, соответствующие настоящему изобретению, демонстрируют сопротивление центробежному растягивающему напряжению по окружности, по меньшей мере, равное 14000 час при 95°C, и при приложении
45 центробежного растягивающего напряжения, равного 4,5 МПа, в соответствии с испытанием на воздействие внутреннего давления. Обычно они демонстрируют значение сопротивления ползучести для образца с полным надрезом, превышающее 7000 час, в соответствии с испытанием на ползучесть для образца с
50 полным надрезом.

Упомянутый полимер пропилена-гексена-1 также можно смешивать и с другими хорошо известными полимерами, такими как различные кристаллические олефиновые полимеры, эластомерные полимеры и этиленовые полимеры. Упомянутый

кристаллический олефиновый полимер предпочтительно выбирают из изотактического пропиленового гомополимера и полимера пропилена и сомономера, выбираемого из этилена и высшего α -олефина, в частности 1-бутена, или смеси упомянутых сомономеров. В полученной таким образом смеси полимеров полимер пропилена-гексена-1 предпочтительно присутствует в количестве в диапазоне от 10 до 99 мас.%, а упомянутый кристаллический олефиновый полимер присутствует в количестве в диапазоне от 1 до 90 мас.% от совокупной смеси полимеров.

В случае наличия эластомерного полиолефина он предпочтительно присутствует в количестве в диапазоне от 1 до 70 массовых частей при расчете на 100 массовых частей полимера пропилена-гексена-1. Эластомерный полиолефин можно выбирать из группы, состоящей из:

а) сополимера этилена с пропиленом и необязательно диеном, характеризующегося уровнем содержания этилена в диапазоне от 17 до 45 мас.% и уровнем содержания пропилена в диапазоне от 55 до 83 мас.%;

б) полимера этилена и C_3 - C_{10} α -олефина, характеризующегося массовым соотношением этилен/ C_3 - C_{10} α -олефин в диапазоне от 29 до 86 мас.% (анализ по методу ^{13}C -ЯМР) и характеризующегося соотношением среднечисловая молекулярная масса/среднечисленная молекулярная масса (M_w/M_n), меньшим 3,5.

В полученной таким образом смеси полимеров полимер этилена предпочтительно присутствует в количестве в диапазоне от 1 до 30 массовых частей при расчете на 100 массовых частей полимера пропилена-гексена-1. Полимер этилена предпочтительно демонстрирует температуру плавления, превышающую 120°C, и характеристическую вязкость в диапазоне от 2 до 6 дл/г.

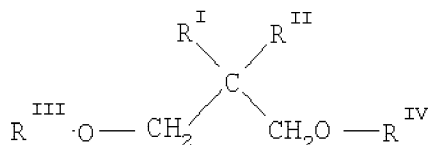
Полимеры пропилена-гексена-1, используемые в настоящем изобретении, можно получать в результате проведения полимеризации в одну или несколько стадий полимеризации. Такую полимеризацию можно проводить в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Существенным компонентом упомянутых катализаторов является твердый компонент катализатора, содержащий соединение титана, имеющее, по меньшей мере, одну связь титан-галоген, и электронодонорное соединение, при этом оба компонента наносят на носитель галогенид магния в активной форме. Еще одним существенным компонентом (сокатализатором) является алюминийорганическое соединение, такое как алюминийалкильное соединение.

Необязательно добавляют внешний донор.

Катализаторы, в общем случае используемые в способе изобретения, способны обеспечивать получение полипропилена, характеризующегося уровнем нерастворимости в ксилоле при температуре окружающей среды, превышающим 90%, предпочтительно превышающим 95%.

Катализаторы, демонстрирующие вышеупомянутые характеристики, хорошо известны в патентной литературе; в особенности выгодными являются катализаторы, описанные в патенте США 4399054 и европейском патенте 45977. Другие примеры можно обнаружить в патенте США 4472524.

Твердые компоненты катализатора, используемые в упомянутых катализаторах, в качестве доноров электронов (внутренних доноров) содержат соединения, выбираемые из группы, состоящей из простых эфиров, кетонов, лактонов, соединений, содержащих атомы N, P и/или S, и сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот. В особенности подходящими электронодонорными соединениями являются простые 1,3-диэфиры, описываемые формулой:



где R^{I} и R^{II} являются одинаковыми или различными и представляют собой C_1 - C_{18} алкильные, C_3 - C_{18} циклоалкильные или C_7 - C_{18} арильные радикалы; R^{III} и R^{IV} являются одинаковыми или различными и представляют собой C_1 - C_4 алкильные радикалы; или простые 1,3-диэфиры, у которых атом углерода в положении 2 входит в циклическую или полициклическую структуру, образованную из 5, 6 или 7 атомов углерода или из 5-n или 6-n' атомов углерода и соответственно n атомов азота и n' гетероатомов, выбираемых из группы, состоящей из N, O, S и Si, где n равен 1 или 2, а n' равен 1, 2 или 3, при этом упомянутая структура содержит две или три ненасыщенности (циклополиенильная структура) и необязательно является конденсированной с другими циклическими структурами или замещенной одним или несколькими заместителями, выбираемыми из группы, состоящей из линейных или разветвленных алкильных радикалов; циклоалкильных, арильных, аралкильных, алкарильных радикалов и галогенов, или является конденсированной с другими циклическими структурами и замещенной одним или несколькими представителями из вышеупомянутых заместителей, которые также могут быть связаны с конденсированными циклическими структурами; при этом один или несколько представителей из вышеупомянутых алкильных, циклоалкильных, арильных, аралкильных или алкарильных радикалов и конденсированных циклических структур необязательно содержат один или несколько гетероатом(ов) в качестве заместителей атомов углерода или водорода или атомов и углерода, и водорода.

Простые эфиры данного типа описываются в опубликованных европейских патентных заявках 361493 и 728769.

Представительными примерами упомянутых простых диэфиров являются 2-метил-2-изопропил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изоамил-1,3-диметоксипропан, 9,9-бис-(метоксиметил)флуорен.

Другими подходящими электронодонорными соединениями являются сложные эфиры фталевой кислоты, такие как диизобутил-, диоктил-, дифенил- и бензилбутилфталат.

Получение вышеупомянутых компонентов катализатора проводят в соответствии с различными способами.

Например, аддукт $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ (в частности, в виде сфероидальных частиц), где n в общем случае находится в диапазоне от 1 до 3, а ROH представляет собой этанол, бутанол или изобутанол, вводят в реакцию с избытком TiCl_4 , содержащим электронодонорное соединение. Температура реакции в общем случае находится в диапазоне от 80 до 120°C. После этого твердую фазу выделяют и еще раз вводят в реакцию с TiCl_4 в присутствии или в отсутствие электронодонорного соединения, после чего ее отделяют и промывают аликвотами углеводорода до тех пор, пока не исчезнут все ионы хлора.

В твердом компоненте катализатора соединение титана, в расчете на Ti, в общем случае присутствует в количестве в диапазоне от 0,5 до 10 мас.%. Количество электронодонорного соединения, которое остается зафиксированным на твердом компоненте катализатора, в общем случае находится в диапазоне от 5 до 20 мол.%

при расчете на диалогенид магния.

Соединениями титана, которые можно использовать при получении твердого компонента катализатора, являются галогениды и галогеналкоголяты титана.

Предпочтительным соединением является тетрахлорид титана.

5 Описанные выше реакции в результате приводят к получению галогенида магния в активной форме. В литературе известны и другие реакции, которые вызывают образование галогенида магния в активной форме из исходных соединений магния, отличных от галогенидов, таких как карбоксилаты магния.

10 Al-алкильные соединения, используемые в качестве сокатализаторов, включают Al-триалкилы, такие как Al-триэтил, Al-триизобутил, Al-три-н-бутил, и линейные или циклические Al-алкильные соединения, содержащие два или более атомов Al, связанных друг с другом при помощи атомов O или N или групп SO_4 или SO_3 .

15 Al-алкильное соединение в общем случае используют в таком количестве, чтобы соотношение Al/Ti находилось в диапазоне от 1 до 1000.

Электронодонорные соединения, которые можно использовать в качестве внешних доноров, включают сложные эфиры ароматических кислот, такие как алкилбензоаты, и, в особенности, соединения кремния, имеющие, по меньшей мере, одну связь Si-OR, где R представляет собой углеводородный радикал.

20 Примерами соединений кремния являются (трет-бутил) $_2Si(OCH_3)_2$, (циклогексил)(метил) $Si(OCH_3)_2$, (циклопентил) $_2Si(OCH_3)_2$, (фенил) $_2Si(OCH_3)_2$ и (1,1,2-триметилпропил) $Si(OCH_3)_3$.

25 С выгодой также можно использовать и простые 1,3-диэфиры, описываемые формулой, представленной выше. Если внутренним донором будет являться один из данных простых диэфиров, то тогда внешние доноры можно и не использовать.

В частности, хотя получение пропиленовых полимерных композиций, соответствующих настоящему изобретению, возможно и с помощью многих других комбинаций ранее упомянутых компонентов катализатора, статистические сополимеры предпочтительно получают при использовании катализаторов, содержащих фталат в качестве внутреннего донора и (циклопентил) $_2Si(OCH_3)_2$ в качестве внешнего донора или упомянутые простые 1,3-диэфиры в качестве внутренних доноров.

40 Упомянутые полимеры пропилена-гексена-1 обычно получают в соответствии с хорошо известным способом полимеризации. В соответствии с предпочтительным способом полимеризации такие полимеры получают при помощи процесса полимеризации, проводимого, по меньшей мере, в двух соединенных между собой зонах полимеризации.

Способ, соответствующий предпочтительному способу, проиллюстрирован в заявке EP 782587.

45 Говоря подробно, упомянутый способ включает подачу мономеров в упомянутые зоны полимеризации в присутствии катализатора в условиях проведения реакции и сбор полимерного продукта из упомянутых зон полимеризации. В упомянутом способе растущие полимерные частицы перетекают снизу вверх через одну (первую) из упомянутых зон полимеризации (реактор с восходящим потоком) в условиях быстрого псевдооживления, покидают упомянутый реактор с восходящим потоком и поступают в еще одну (вторую) зону полимеризации (реактор с нисходящим потоком), через который они перетекают сверху вниз в уплотненной форме под действием силы тяжести, покидают упомянутый реактор с нисходящим потоком и еще раз поступают

в реактор с восходящим потоком, таким образом, обеспечивая циркуляцию полимера между реактором с восходящим потоком и реактором с нисходящим потоком.

В реакторе с нисходящим потоком достигаются высокие значения плотности твердой фазы, которые приближаются к значению насыпной плотности полимера.

Таким образом, в направлении течения можно получить усиление по давлению, так что становится возможным повторное введение полимера в реактор с восходящим потоком без помощи специальных механических средств. Таким образом, формируется циркуляция по «контур», которая определяется балансом давлений между двумя зонами полимеризации и потерями напора, существующими в системе.

В общем случае условия быстрого псевдооживления в реакторе с восходящим потоком устанавливаются в результате подачи в упомянутый реактор с восходящим потоком газовой смеси, содержащей соответствующие мономеры. Предпочитается, чтобы подачу газовой смеси осуществляли ниже точки повторного ввода полимера в упомянутый реактор с восходящим потоком при использовании там, где это будет уместно, газораспределительных устройств. Скорость транспортирующего газа, подаваемого в реактор с восходящим потоком, превышает скорость транспортирования в рабочих условиях, предпочтительно находясь в диапазоне от 2 до 15 м/сек.

В общем случае полимер и газовая смесь, покидающие реактор с восходящим потоком, транспортируют в зону разделения твердой/газовой фаз. Разделение твердой/газовой фаз можно осуществить при использовании обычных средств разделения. Из зоны разделения полимер поступает в реактор с нисходящим потоком. Газовую смесь, покидающую зону разделения, сжимают, охлаждают и перепускают в реактор с восходящим потоком с добавлением там, где это будет уместно, компенсирующих расход мономеров и/или регуляторов степени полимеризации. Перепускание можно осуществить при использовании линии отправления на рецикл для газовой смеси.

Регулирование циркуляции полимера между двумя зонами полимеризации можно осуществить в результате дозирования количества полимера, покидающего реактор с нисходящим потоком, при использовании средств, подходящих для регулирования потока твердых частиц, таких как механические клапаны.

Рабочие параметры, такие как температура, являются теми же самыми, что и обычно в способе полимеризации олефинов, например, находящимися в диапазоне от 50 до 120°C.

Данный способ первой стадии можно реализовать при рабочих давлениях в диапазоне от 0,5 до 10 МПа, предпочтительно от 1,5 до 6 МПа.

В выгодном случае в зонах полимеризации выдерживают один или несколько инертных газов в таких количествах, чтобы сумма парциального давления инертных газов предпочтительно находилась бы в диапазоне от 5 до 80% от совокупного давления газов. Инертным газом могут являться, например, азот или пропан.

Различные катализаторы подают в реактор с восходящим потоком в любой точке упомянутого реактора с восходящим потоком. Однако их также можно подавать в любой точке реактора с нисходящим потоком. Катализатор может находиться в любом физическом состоянии, поэтому возможно использование катализаторов либо в твердом, либо в жидком состоянии.

Полимерный материал, т.е. вышеупомянутые полимеры пропилен-гексен-1 и смеси полимеров, можно смешивать с добавками, обычно используемыми на современном уровне техники, такими как антиоксиданты, светостабилизаторы,

термостабилизаторы, зародышеобразователи, красители и наполнители.

Трубопроводные сети, соответствующие настоящему изобретению, могут являться однослойными или многослойными, где слои могут иметь одинаковую или различную толщину. В многослойных трубах все слои могут быть образованы из одного и того же полимерного материала. В противном случае, по меньшей мере, один слой получают из полимера, описанного выше, а дополнительные слои (слои) получают из аморфного или кристаллического полимера $R-CH=CH_2$, где радикал R представляет собой водород или C_1-C_6 алкильный радикал, или их смесей, фторированных полимеров, таких как поливинилдифторид. Примерами упомянутых полимеров являются изотактические или в основном изотактические пропиленовые гомополимеры, полиэтилен, гетерофазные полиолефиновые композиции, которые содержат кристаллический пропиленовый полимер и эластомерный этиленовый полимер.

Трубопроводные сети, соответствующие настоящему изобретению, изготавливают по способу, самому по себе известному, такому как экструдирование или литьевое формование полимерного материала. Многослойные трубы также изготавливают по способу совместного экструдирования или по другим способам.

Следующие далее примеры приводятся для иллюстрирования настоящего изобретения, но не в целях ограничения.

Данные, относящиеся к полимерным материалам и трубам и листам из примеров, определяют в соответствии с методами, изложенными ниже.

- Температура плавления: определяют по методу дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Навеску 6 ± 1 мг нагревают до $220 \pm 1^\circ C$ со скоростью $20^\circ C/мин$ и выдерживают при $220 \pm 1^\circ C$ в течение 2 мин в потоке азота, а после этого ее охлаждают со скоростью $20^\circ C/мин$ до $40 \pm 2^\circ C$, таким образом обеспечивая выдержку при данной температуре в течение 2 мин для кристаллизации образца. После этого образец еще раз расплавляют при скорости увеличения температуры $20^\circ C/мин$ вплоть до $220^\circ C \pm 1$. Регистрируют сканирование плавления, получают термограмму, а из нее считывают температуры, соответствующие пикам.

- Скорость течения расплава: определяют в соответствии с методом 1133 по ISO($230^\circ C$, 5 кг).

- Растворимость в ксилоле: определяют следующим образом.

2,5 г полимера и 250 мл ксилола вводят в стеклянную колбу, оснащенную холодильником и магнитной мешалкой. Температуру увеличивают в течение 30 мин вплоть до температуры кипения растворителя. После этого полученный таким образом прозрачный раствор выдерживают при температуре кипения с обратным холодильником и перемешивании еще в течение 30 мин. Затем закрытую колбу выдерживают в течение 30 мин в бане со льдом и водой, а также в течение 30 мин в термостатированной водяной бане при $25^\circ C$. Полученную таким образом твердую фазу отфильтровывают на быстрофильтрующей фильтровальной бумаге. 100 мл отфильтрованной жидкости выливают в предварительно взвешенный алюминиевый контейнер, который нагревают на нагревательной плитке в потоке азота, чтобы удалить растворитель в результате выпаривания. После этого контейнер выдерживают в печи при $80^\circ C$ в вакууме до тех пор, пока не получают постоянной массы. Затем рассчитывают массовый процент полимера, растворимого в ксилоле при комнатной температуре.

- Характеристическая вязкость: определяют в тетрагидронафталине при $135^\circ C$.

- Уровень содержания 1-гексена и этилена: определяют по методу

ИК-спектроскопии в сополимерах; определяют по методу ^{13}C -ЯМР-спектроскопии в терполимерах.

- $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)$: измеряют по методу гельпроникающей хроматографии (ГПХ) в

1,2,4-трихлорбензоле.

- Показатель полидисперсности (PI): определяют при температуре 200°C с использованием пластометра с параллельными плитками модели RMS-800, представленного на рынке компанией RHEOMETRICS (США), действующего при частоте колебаний, которая увеличивается от 0,1 рад/сек до 100 рад/сек. PI можно

получить из модуля пересечения при использовании уравнения:

$$PI=10^5/G_c,$$

в котором G_c представляет собой модуль пересечения, который определяют как значение (выраженное в Па), при котором $G'=G''$, где G' представляет собой модуль накопления, а G'' представляет собой модуль потерь.

- Фракционирование в результате элюирования в градиенте растворителя: приблизительно 2 г полимера растворяли в течение 1 час при 145°C в 180 мл смеси пары растворитель/нерастворитель: тетралин/карбитол. Раствор полимера, стабилизированный при помощи 0,1 г/л Irganox 1010, после этого загружали в колонку с насадкой в виде стеклянных шариков и постепенно охлаждали от 145°C до 26°C. На данной стадии полимер высаживают из раствора и осаждают на материалах насадки в колонке. Первую фракцию получали при 26°C, в то время как другие фракции собирали после увеличения температуры колонки до 145°C и при варьировании состава элюирующей смеси таким образом, чтобы увеличить ее растворяющую способность (увеличение соотношения растворитель/нерастворитель в смеси). Фракции полимеров получали в результате осаждения под действием ацетона, их извлекали в результате фильтрования на фильтре из нержавеющей стали с размерами ячеек 0,5 мкм, высушивали в вакууме приблизительно при 70°C и, в заключение,

взвешивали.

- Испытание на воздействие внутреннего давления: в соответствии с методом 1167 по ISO испытания проводили при температуре 95°C и при воздействии напряжения, равного либо 3,5 МПа, либо 4,5 МПа.

- Испытание на ползучесть для образца с полным надрезом (FNCT): в соответствии с методом 16770 по ISO; испытание проводили при 80°C, а приложенное напряжение составляло 4,0 МПа.

Пример 1

Сополимер получают в результате проведения полимеризации пропилена и гексена-1 в присутствии катализатора в условиях непрерывного режима в установке, включающей полимеризационный аппарат.

Катализатор подают в полимеризационный аппарат, который включает два соединенных между собой цилиндрических реактора - реактор с восходящим потоком и реактор с нисходящим потоком. В реакторе с восходящим потоком под действием рециркулирующего газа из сепаратора газ-твердая фаза устанавливаются условия быстрого псевдооживления.

Способ дифференцирования состава газа в двух стояках реакторов заключается в «барьерной» подаче. Данным потоком является пропилен, подаваемый в более крупную верхнюю часть реактора с нисходящим потоком.

Используемый катализатор включает компонент катализатора, полученный по аналогии с примером 5 из документа EP-A-728769, но при использовании микросфероидального компонента $\text{MgCl}_2 \cdot 1,7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ вместо $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Такой

компонент катализатора используют вместе с дициклопентилдиметоксисиланом (DCPMS) в качестве внешнего донора и вместе с триэтилалюминием (TEA).

Сополимер демонстрирует широкое распределение молекулярных масс, полученное в результате использования жидкостного барьера. Высокомолекулярный фрагмент полимеризуют в реакторе с нисходящим потоком, в то время как низкомолекулярный фрагмент получают в реакторе с восходящим потоком.

Полимерные частицы, покидающие реактор, подвергают обработке водяным паром для удаления реакционно-способных мономеров и летучих веществ, а после этого высушивают. Полимерные частицы экструдируют в экструдере Maris при использовании обычного комплекта стабилизаторов. По истечении 7 дней получают характеристики полимерных частиц.

Таким образом полученные полимеры использовали для получения однослойной трубы в экструдере Bandera, действующем при следующих условиях:

- скорость вращения шнека: 132 об/мин;
- скорость экструдирования: 8,6 м/мин;
- температура в зоне плавления: 220°C;
- температура в зоне головки экструдера: 220°C.

Получающиеся в результате трубы имели наружный диаметр 32,8 мм и толщину стенки 5,35-5,8 мм. Труба, подвергнутая испытанию на воздействие внутреннего давления, демонстрировала время выдерживания давления, превышающее 14800 час.

Трубу также подвергали испытанию на ползучесть для образца с полным надрезом. Значение FNCT для однослойной напорной трубы превышает 7000 час в сопоставлении со значением FNCT, меньшим 500 час, для коммерчески доступных статистических сополимеров этилена-пропилена.

Пример 2

Повторяют пример 1 за исключением того, что вместе с 1-гексеном в полимеризационный реактор в качестве сомономера также подают и этилен. Таким образом, получают сополимер поли(пропилен-этилен-гексен-1). Основные рабочие условия и характеристики полученных полимеров указаны в таблицах 1 и 2. Свойства полимеров приведены в таблице 3.

Получали однослойную трубу, как и в примере 1, с единственным отличием, заключающимся в использовании вышеупомянутого терполимера.

Для труб проводили испытание на ползучесть для образца с полным надрезом. Значение FNCT для однослойной напорной трубы превышало 5000 час при отсутствии разрушений.

Сравнительный пример 1 (1 с)

Повторяли пример 1 за исключением того, что сополимер замещали кристаллическим статистическим сополимером пропилена и этилена.

Состав и свойства полимеров приведены в таблицах 2 и 3.

Сравнительный пример 2

Повторяли пример 1 за исключением того, что сополимер замещали кристаллическим статистическим сополимером пропилена и бутена-1, при этом последний присутствует в количестве 6,8 мас.%. Сополимер демонстрирует температуру плавления 148°C и значение скорости течения расплава 0,28 г/10 мин (определяют при 230°C и 2,16 кг).

Получающиеся в результате трубы имели наружный диаметр 32,4 мм и толщину стенки 5,6 мм.

Труба, подвергнутая испытанию на воздействие внутреннего давления, демонстрировала время выдерживания давления 928 час, при этом условия испытания представляют собой нижеследующее:

- температура: 95°C,
- приложенное разрушающее напряжение: 4,2 МПа.

Таблица 1

Примеры		1	2
TEA/твердый компонент катализатора, г/г		10	5
TEA/DCPMS, г/г		8	2
$C_6H_5(C_3H_5 + C_6H_5)$, мол./мол.	Реактор с восходящим потоком	0,026	0,012
	Реактор с нисходящим потоком	0,1-0,05	0,023
$C_2H_5(C_3H_5 + C_2H_5)$, мол./мол.	Реактор с восходящим потоком	0	0,008
	Реактор с нисходящим потоком	0	0,02

Таблица 2

Примеры и сравнительный пример	1	2	1 с
$\left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}\right)$	Приблизительно 6,8	8,9	8
Показатель полидисперсности	4,4	5,6	4,3
Уровень содержания 1-гексена, мас.%	2,1	1,3	0
Уровень содержания этилена, мас.%	0	3,3	4,2
Уровень содержания фракции, растворимой в ксилоле, мас.%	3	8,3	8
Характеристическая вязкость ($[\eta]$) фракции, растворимой в ксилоле, дл/г	1,77	-	-
Уровень содержания 1-гексена во фракции с $[\eta] \geq 3,3$ дл/г	$\leq 1,5$	≤ 1	-
Уровень содержания 1-гексена во фракции с $[\eta] < 3,3$ дл/г	$> 1,5$	> 1	-
Температура плавления, °C	145	141	144

Таблица 3

Примеры и сравнительный пример		1 ¹⁾	2 ²⁾	1 с	
				Получение характеристик по истечении	
				48 часов	7 дней
Скорость течения расплава, дг/мин		0,84	0,90	1,30	1,30
Модуль упругости при изгибе, МПа		1120	870	936	965
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²	при 23°C	8,2	N.B. ³⁾	N.B. ³⁾	N.B. ³⁾
	при 0°C	4,3	15,1	14,5	12,6
	при -20°C	2,8	4,7	3,6	3,3
Относительное удлинение при пределе текучести, %		-	13	14,3	14,6
Предел текучести при растяжении, МПа		30,4	26,3	33,8	31,9
Относительное удлинение при разрыве, %		229	365	440	440
Предел прочности при растяжении, МПа		24,6	32,4	33,8	31,9
Сопротивление воздействию внутреннего давления, часы	при 3,5 МПа	>17000	-	10000	
	при 4,5 МПа	>14800	>3353	2500	

¹⁾Получение характеристик по истечении 7 дней.
²⁾Получение характеристик по истечении 48 часов.
³⁾Отсутствие разрушения.

Формула изобретения

1. Трубопроводные сети, включающие, по меньшей мере, один слой, содержащий

полукристаллический статистический полимер пропилена и 1-гексена, где упомянутый полимер содержит от 0,2 до 5 мас.% повторяющихся звеньев, полученных из гексена-1; при этом полимер демонстрирует

а) широкое молекулярно-массовое распределение, выражаемое через соотношение между среднемассовой молекулярной массой и среднечисленной молекулярной массой ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$), в диапазоне от 5 до 11;

б) молекулярно-массовое распределение унимодального типа; и

с) уровень содержания гексена-1 во фракции, имеющей характеристическую вязкость, равную или большую 3,3 дл/г, который меньше уровня содержания гексена-1 во фракции, имеющей характеристическую вязкость, меньшую 3,3 дл/г.

2. Трубопроводные сети по п.1, где полимер по п.1 дополнительно содержит повторяющееся звено, полученное из олефинов, выбираемых из этилена и C_4 - C_{10}

α -олефина, в количестве в диапазоне от более 0 до 9 мол.%.

3. Трубопроводные сети по п.1 или 2, где, по меньшей мере, один слой содержит смесь полимеров, содержащую полимер по п.1 или 2 и эластомерный полиолефин.

4. Трубопроводные сети по п.3, где смесь содержит от 1 до 70 мас.ч. эластомерного полиолефина при расчете на 100 мас.ч. полимера пропилена и 1-гексена.

5. Трубопроводные сети по п.1 или 2, где, по меньшей мере, один слой содержит смесь полимеров, содержащую полимер по п.1 или 2 и полимер этилена.

6. Трубопроводные сети по п.5, где смесь содержит от 1 до 30 мас.ч. полимера этилена при расчете на 100 мас.ч. полимера пропилена и 1-гексена.

7. Трубопроводные сети по п.1 или 2, где, по меньшей мере, один слой содержит смесь полимеров, содержащую полимер по п.1 или 2 и кристаллический олефиновый полимер.

8. Трубопроводные сети по п.7, где смесь содержит от 10 до 99 мас.% полимера по п.1 или 2 и от 1 до 90 мас.% кристаллического олефинового полимера.

9. Способ получения трубопроводных сетей по пп.1-8, где полимерный материал подвергают экструдированию или литьевому формованию.

10. Полукристаллический статистический полимер пропилена и 1-гексена, где упомянутый полимер содержит от 0,2 до 5 мас.% повторяющихся звеньев, полученных из гексена-1, при этом полимер демонстрирует

а) широкое молекулярно-массовое распределение, выражаемое через соотношение между среднемассовой молекулярной массой и среднечисленной молекулярной массой ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$), имеющее значение в диапазоне от 5 до 11;

б) молекулярно-массовое распределение унимодального типа; и

с) уровень содержания гексена-1 во фракции, имеющей характеристическую вязкость, равную или большую 3,3 дл/г, который меньше уровня содержания гексена-1 во фракции, имеющей характеристическую вязкость, меньшую 3,3 дл/г.

11. Полимер по п.10, дополнительно содержащий повторяющееся звено, выбираемое из этилена и C_4 - C_{10} α -олефина, в количестве в диапазоне от более 0 до 9 мол.%.

12. Способ получения полимера по п.10 или 11, где пропилен и 1-гексен и, необязательно, этилен и/или C_4 - C_{10} α -олефин полимеризуют в присутствии

катализатора.

Приоритет по пунктам:

25.06.2004 по пп.1-12.