



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 280 656** (13) **C2**

(51) МПК

C08L 23/10 (2006.01) *F16L 9/133* (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01) *B32B 1/08* (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01) *B32B 37/04* (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)
C08K 5/3417 (2006.01)
C08K 5/3437 (2006.01)
F16L 9/127 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2003136749/04**, **21.05.2002**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.05.2002

(30) Конвенционный приоритет:
21.05.2001 EP 01112366.8

(43) Дата публикации заявки: **27.05.2005**

(45) Опубликовано: **27.07.2006 Бюл. № 21**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 99/24479 A1**, **20.05.1999. EP 0714923 A1**, **20.11.1995. EP 0177961 A2**, **10.10.1985. DE 29722949 U1**, **26.02.1998. WO 99/40151 A1**, **04.02.1998. DE 3610644 A1**, **02.10.1986. WO 97/13790 A1**, **17.04.1997. EP 0277514 A2**, **14.01.1988. AC 143226 A1**, **18.02.1961.**

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
22.12.2003

(86) Заявка РСТ:
EP 02/05549 (21.05.2002)

(87) Публикация РСТ:
WO 02/094895 (28.11.2002)

Адрес для переписки:
**129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**МАКГОЛДРИК Джеймс (АТ),
ЛИДАУЕР Зигфрид (АТ),
ЭК Карл-Густаф (СЕ)**

(73) Патентообладатель(и):

БОРЕАЛИС ТЕКНОЛОДЖИ ОЙ (FI)

(54) ТРУБЫ ИЗ ПРОПИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ТРУБОПРОВОДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии полимеров, а именно к однослойным или многослойным трубам и компонентам труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов с улучшенным сопротивлением быстрому распространению трещин, состоящим из пропиленового гомополимера с индексом течения расплава в диапазоне от 0,05 до 8 г/10 мин при 230 °С/2,16 кг или пропиленовых блок-сополимеров, содержащих от 90,0 до 99,9 мас.% звеньев пропилена и от 0,1 до 10,0 мас.%

звеньев α -олефинов с 2 или 4-18 атомами углерода, с индексом расплава в диапазоне от 0,05 до 8 г/10 мин при 230°С/2,16 кг, или их смесей, где пропиленовыми полимерами или пропиленовыми блок-сополимерами являются пропиленовые полимеры с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, где для пропиленовых гомополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме или для гомополимерного блока пропиленовых блок-сополимеров с зародышеобразователями кристаллизации

в β -форме $IR_{\tau} \geq 0,97$ и для труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов, изготовленных из пропиленовых гомополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, наблюдается быстрое распространение трещин, отличающееся критической температурой в диапазоне от -5 до +40 °С и критическим давлением ≥ 3 бар ниже критической температуры, а для труб из пропиленовых полимеров, изготовленных из пропиленовых блок-сополимеров с

зародышеобразователями кристаллизации в β -форме наблюдается быстрое распространение трещин, отличающееся критической температурой в диапазоне от -25 до 0 °С и критическим давлением ≥ 3 бар ниже критической температуры. Описан способ получения труб из пропиленовых гомополимеров или блок-сополимеров методом экструзии или литья под давлением. Трубы из пропиленовых сополимеров или гомополимеров пригодны для транспортировки текучих сред и текучих сред, находящихся под давлением. 3 н. и 7 з.ф-лы.

RU 2 2 8 0 6 5 6 С 2

RU 2 2 8 0 6 5 6 С 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08L 23/10 (2006.01) *F16L 9/133* (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01) *B32B 1/08* (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01) *B32B 37/04* (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)
C08K 5/3417 (2006.01)
C08K 5/3437 (2006.01)
F16L 9/127 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2003136749/04, 21.05.2002**(24) Effective date for property rights: **21.05.2002**(30) Priority:
21.05.2001 EP 01112366.8(43) Application published: **27.05.2005**(45) Date of publication: **27.07.2006 Bull. 21**(85) Commencement of national phase: **22.12.2003**(86) PCT application:
EP 02/05549 (21.05.2002)(87) PCT publication:
WO 02/094895 (28.11.2002)

Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3,
 OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
 Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):
**MAKGOLDRIK Dzhejms (AT),
 LIDAUER Zigfrid (AT),
 EhK Karl-Gustaf (SE)**

(73) Proprietor(s):
BOREALIS TEKNOLODZhi OJ (FI)

(54) **PIPES MADE OF PROPYLENE-BASED POLYMERS FOR PIPELINES**

(57) Abstract:

FIELD: polymer chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to mono- or multilayered pipes and parts thereof made of propylene-based polymers for pipelines comprising propylene homopolymer having flow melt index from 0.05-8 g/10 min at 230°C/2.16 kg or propylene block-copolymer containing 90.0-99.9 mass % of propylene units and 0.1-10.0 mass % of C₂- or C₄-C₁₈ α-olefin units having flow melt index from 0.05-8 g/10 min at 230°C/2.16 kg or mixtures thereof, wherein propylene polymers or propylene block-copolymers represent propylene polymers with crystal-nucleating agents in β-form having IR τ ≥ 0.97. Pipelines made of propylene

homopolymers with crystal-nucleating agents in β-form have fast crack spreading with critical temperature from -25 to 0°C and critical pressure of ≥ 3 bar below critical temperature; and pipelines made of propylene block-copolymers with crystal-nucleating agents in β-form have fast crack spreading with critical temperature from -5 to +40°C and critical pressure of ≥ 3 bar below critical temperature. Also disclosed is method for pipe production from propylene homopolymers or propylene block-copolymers by extrusion or injection molding. Pipelines of present invention are useful in conveyance of fluid media and fluid media under pressure.

EFFECT: pipes of improved cracking resistance.

4 ex, 3 cl

Область техники

Изобретение относится к однослойным или многослойным трубам из пропиленовых полимеров для трубопроводов с улучшенным сопротивлением быстрому распространению трещин, а также к способу их получения.

5 Известный уровень техники

Трубы из олефиновых полимеров, состоящие из этиленовых полимеров (Conference Papers "Plastic Pipeline Systems for the Millenium" Göteborg 1998, p. 841-842) или пропиленовых блок-сополимеров (Conference Papers "Plastic Pipeline Systems for the Millenium" Göteborg 1998, p. 611-620, 841-842) известны.

10 Недостаток трубопроводов, изготовленных из обычно используемых труб из полипропилена, заключается в недостаточном сопротивлении быстрому распространению трещин при приложении давления при комнатной температуре и ниже ее или даже ниже температур вплоть до 40°C. Любая возникшая небольшая трещина может распространиться на многие километры, вызывая полное разрушение трубопровода при очевидной опасности для населения. При рабочей температуре, например, 0°C

15 трубопроводы, изготовленные из обычно используемых труб из полипропилена, характеризуются критическим давлением, равным приблизительно 1 бар, что значительно ниже обычного рабочего давления.

Задача изобретения

20 Задачей настоящего изобретения является создание труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов и компонентов трубопроводов, таких как фитинги, фитинги для электросварки и клапаны, в том числе клапаны для электросварки, с улучшенным сопротивлением быстрому распространению трещин при приложениях давления при температурах ниже комнатной температуры и, в особенности, также ниже и температуры

25 замерзания.

Краткое описание изобретения

В соответствии с настоящим изобретением данная задача решается, когда получают трубы из пропиленовых полимеров для трубопроводов с улучшенным сопротивлением быстрому распространению трещин, состоящих из пропиленового гомополимера с

30 индексом расплава в диапазоне от 0,05 до 8 г/10 мин при 230°C/2,16 кг или пропиленовых блок-сополимеров, содержащих от 90,0 до 99,9 мас.% звеньев пропилена и от 0,1 до 10,0 мас.% звеньев α -олефинов с 2 или 4-18 атомами углерода с индексом расплава в диапазоне от 0,05 до 8 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, или их смесей, где пропиленовыми гомополимерами или пропиленовыми блок-сополимерами являются пропиленовые

35 полимеры с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, где для пропиленовых гомополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме или для гомополимерного блока пропиленовых блок-сополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме $IR_{\tau} \geq 0,97$ и для труб из пропиленовых полимеров для

40 трубопроводов, изготовленных из пропиленовых гомополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, наблюдается быстрое распространение трещин, отличающееся критической температурой в диапазоне от -5 до +40°C и критическим давлением ≥ 3 бар ниже критической температуры, а для труб из пропиленовых полимеров, изготовленных из пропиленовых блок-сополимеров с

45 зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, наблюдается быстрое распространение трещин, отличающееся критической температурой в диапазоне от - 25 до 0°C и критическим давлением ≥ 3 бар ниже критической температуры.

Подробное описание изобретения

50 Пропиленовые полимеры с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме представляют собой изотактические пропиленовые полимеры, состоящие из цепей в спиральной конформации 3_1 с внутренней микроструктурой сферолитов в β -форме, образованной радиальными последовательностями уложенных в стопки параллельных ламелей. Данную микроструктуру можно реализовать в результате добавления к расплаву

зародышеобразователей кристаллизации в β -форме и кристаллизации. Наличие β -формы можно выявить при использовании широкоугольной дифракции рентгеновских лучей (Moore, J., Polypropylene Handbook, p. 134-135, Hanser Publishers Munich 1996).

Критическая температура и критическое давление представляют собой важные
5 параметры безопасности для трубопроводов, работающих под давлением.

Критической температурой является температура, выше которой в трубопроводах, работающих под давлением, невозможно иметь быстрое распространение трещин. Критическую температуру можно определить в соответствии с испытанием S4 (маломасштабное испытание в стационарном состоянии), описанным в ISO 13477, 1997.

10 Критическим давлением является давление, при котором в трубопроводах, работающих под давлением, невозможно иметь быстрое распространение трещин (RCP). Критическое давление определяют при температуре ниже критической температуры в соответствии с описанием в ISO 13477, 1997.

В том случае если испытание для выявления RCP провести будет трудно (размер трубы
15 или конструкция компонентов трубы), то тогда необходимо будет провести испытание, соответствующее ISO 13477, для тестируемых труб с диаметром 110 мм и толщиной стенки 10 мм, изготовленных из того же самого материала. В альтернативном варианте трубы можно изготовить в результате измельчения трубы или компонента трубы и последующего экструдирования с получением тестируемых труб с диаметром 110 мм и толщиной стенки
20 10 мм, соответствующих описанию и испытанию согласно ISO 13477, 1997.

То есть, чем ниже будет критическая температура и чем выше будет критическое давление, тем более безопасным будет трубопровод.

У пропиленовых гомополимеров и пропиленовых сополимеров, соответствующих
25 настоящему изобретению, индексы расплава находятся в диапазоне от 0,05 до 8 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, предпочтительно от 0,1 до 3 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, наиболее предпочтительно от 0,2 до 3 г/10 мин при 230°C/2,16 кг.

Однослойные или многослойные трубы, изготовленные при использовании
30 пропиленовых гомополимеров настоящих изобретений, характеризуются критической температурой в диапазоне от -5 до +40°C, предпочтительно от -5 до +20°C, более предпочтительно от -5 до +10°C, наиболее предпочтительно от -5 до +5°C.

Однослойные или многослойные трубы, изготовленные при использовании
35 пропиленовых сополимеров настоящих изобретений, характеризуются критической температурой в диапазоне от -25 до 0°C, предпочтительно от -25 до -5°C, более предпочтительно от -25 до -10°C, наиболее предпочтительно от -25 до -15°C.

Однослойные или многослойные трубы, изготовленные при использовании
пропиленовых гомо- и/или сополимеров настоящих изобретений, характеризуются критическим давлением ≥ 3 бар, предпочтительно ≥ 4 бар, наиболее предпочтительно ≥ 5 бар ниже критической температуры.

40 Критическое давление предпочтительно определяют при температуре на 5°C ниже критической температуры.

В соответствии с предпочтительным вариантом реализации настоящего изобретения пропиленовыми полимерами с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, используемыми для изготовления однослойных или многослойных труб и компонентов
45 труб, являются пропиленовые гомополимеры с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме с $IR_{\tau} \geq 0,98$, модулем упругости при растяжении ≥ 1500 МПа и ударной вязкостью по Шарпи ≥ 3 кДж/м² при -20°C с надрезом или пропиленовые блок-сополимеры с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме с IR_{τ} пропиленового гомополимерного блока $\geq 0,98$, модулем упругости при растяжении ≥ 1100 МПа и ударной
50 вязкостью по Шарпи при -20°C ≥ 6 кДж/м² с надрезом.

IR_{τ} у пропиленовых полимеров измеряют и рассчитывают в соответствии с описанием в EP 0 277 514 A2 на странице 5 (во фрагменте от со столбца 7, строки 53 до столбца 8, строки 11).

В соответствии с предпочтительным вариантом реализации у пропиленовых гомополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме или у пропиленового гомополимерного блока в пропиленовых блок-сополимерах с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме имеет $IR_{\tau} \geq 0,985$. Различие

5 величиной в 0,005 для IR_{τ} , где IR_{τ} представляет собой меру изотактичности, включает в себе значительное улучшение механических свойств полимера, в особенности жесткости.

В соответствии с настоящим изобретением у пропиленовых гомополимеров модуль упругости при растяжении ≥ 1500 МПа, предпочтительно ≥ 1600 МПа, а у пропиленовых сополимеров модуль упругости при растяжении ≥ 1100 МПа, предпочтительно ≥ 1300 МПа,

10 а наиболее предпочтительно ≥ 1500 МПа.

У пропиленовых гомополимеров, соответствующих настоящему изобретению, ударная вязкость по Шарпи ≥ 3 кДж/м² при -20°C предпочтительно находится в диапазоне от 4 до 10 кДж/м² при -20°C, наиболее предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 10

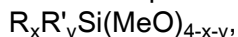
15 кДж/м² при -20°C.

У пропиленовых сополимеров, соответствующих настоящему изобретению, ударная вязкость по Шарпи ≥ 6 кДж/м² при -20°C, предпочтительно ≥ 9 кДж/м² при -20°C, наиболее предпочтительно ≥ 10 кДж/м² при -20°C. Для сополимеров, соответствующих настоящему изобретению, возможна ударная вязкость по Шарпи, по меньшей мере, вплоть до 60

20 кДж/м².

В соответствии с преимущественным признаком настоящего изобретения пропиленовые полимеры с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, используемые для изготовления однослойных или многослойных труб и компонентов труб, с $IR_{\tau} \geq 0,98$

25 представляют собой пропиленовые полимеры, полученные в результате полимеризации с использованием каталитической системы Циглера-Натта, включающей титансодержащие твердые компоненты, алюминийорганику, соединение магния или титана в качестве сокатализатора и внешний донор, соответствующий формуле



30 где R и R' одинаковые или различные и представляют собой разветвленные или циклические алифатические или ароматические углеводородные остатки, а y и x независимо друг от друга равны 0 или 1 при том условии, что x+y равно 1 или 2.

Примерами пропиленовых полимеров с высокой стереоспецифичностью (например, высокими значениями IR_{τ}), полученных в результате полимеризации с использованием каталитической системы Циглера-Натта, являются пропиленовые полимеры, описанные в

35 EP-A-0790262, WO 99/24478 и WO 99/16797. Предпочтительным внешним донором в каталитической системе Циглера-Натта, предназначенной для получения пропиленовых полимеров, подходящих в качестве изобретенного пропиленового полимера, используемого для изготовления труб и компонентов труб, является

40 дициклопентилдиметоксисилан.

В соответствии с предпочтительным вариантом реализации пропиленовый полимер с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме труб из изобретенного пропиленового полимера содержит от 0,01 до 2,0 мас.%, в каждом случае в расчете на использованные пропиленовые полимеры,

45 - диамидных соединений, являющихся производными двухосновных карбоновых кислот, полученных из C₅-C₈-циклоалкильных моноаминов или C₆-C₁₂-ароматических моноаминов и C₅-C₈-алифатических, C₅-C₈-циклоалифатических или C₆-C₁₂-ароматических двухосновных карбоновых кислот, предпочтительно

N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкил-2,6-нафталиндикарбоксамидных соединений,

50 N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкил-4,4-бифенилдикарбоксамидных соединений,

N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкилтерефталамидных соединений,

N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкил-1,4-циклогександикарбоксамидных соединений и/или

N,N'-ди-C₆-C₁₂-арил-C₅-C₈-диамидных соединений; и/или

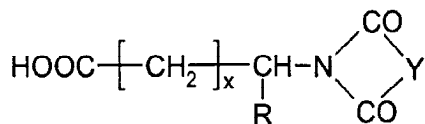
- диамидных соединений, являющихся производными диаминов, полученных из C₅-C₈-циклоалкильных одноосновных карбоновых кислот или C₆-C₁₂-ароматических одноосновных карбоновых кислот и C₅-C₈-циклоалифатических или C₆-C₁₂-ароматических диаминов, предпочтительно

- 5 N,N'-C₆-C₁₂-арилен-бис-бензамидных соединений,
N,N'-C₅-C₈-циклоалкил-бис-бензамидных соединений,
N,N'-п-C₆-C₁₂-арилен-бис-C₅-C₈-циклоалкилкарбоксамидных соединений и/или
N,N'-C₅-C₈-циклоалкил-бис-циклогексанкарбоксамидных соединений; и/или
- диамидных соединений, являющихся производными аминокислот диамидных
- 10 соединений, полученных в результате реакции амидирования C₅-C₈-алкил-,
C₅-C₈-циклоалкил- или C₆-C₁₂-ариламинокислот,
хлорангидридов C₅-C₈-алкильных, C₅-C₈-циклоалкильных или C₆-C₁₂-ароматических
одноосновных карбоновых кислот и C₅-C₈-алкил-, C₅-C₈-циклоалкил-
или C₆-C₁₂-ароматических моноаминов, предпочтительно
- 15 N-фенил-5-(N-бензоиламино)пентанамида и/или
N-циклогексил-4-(N-циклогексилкарбониламино)бензамида,
в качестве зародышеобразователя кристаллизации в β-форме.
Примерами N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкил-2,6-нафталиндикарбоксамидных соединений
являются
- 20 N,N'-дициклогексил-2,6-нафталиндикарбоксамид и
N,N'-дициклооктил-2,6-нафталиндикарбоксамид.
Примерами N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкил-4,4-бифенилдикарбоксамидных соединений
являются
- 25 N,N'-дициклогексил-4,4-бифенилдикарбоксамид и
N,N'-дициклопентил-4,4-бифенилдикарбоксамид.
Примерами N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкилтеререфталамидных соединений являются N,N'-
дициклогексилтеререфталамид и
N,N'-дициклопентилтеререфталамид.
Примерами N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкил-1,4-циклогександикарбоксамидных соединений
- 30 являются
- N,N'-дициклогексил-1,4-циклогександикарбоксамид и
N,N'-дициклогексил-1,4-циклопентандикарбоксамид.
Примерами N,N'-ди-C₆-C₁₂-арил-C₅-C₈-диамидных соединений являются
- 35 N,N'-бис(п-метилфенил)гександиамид,
N,N'-бис(4-циклогексилфенил)гександиамид,
N,N'-дифенилгександиамид,
N,N'-дифенилоктандиамид и
N,N'-бис(п-этилфенил)гександиамид.
Примерами N,N'-C₆-C₁₂-арилен-бис-бензамидных соединений являются
- 40 N,N'-п-фенилен-бис-бензамид и
N,N'-1,5-нафталин-бис-бензамид.
Примерами N,N'-C₅-C₈-циклоалкил-бис-бензамидных соединений являются
- N,N'-1,4-циклопентан-бис-бензамид и
N,N'-1,4-циклогексан-бис-бензамид.
Примерами N,N'-п-C₆-C₁₂-арилен-бис-C₅-C₈-циклоалкилкарбоксамидных соединений
- 45 являются
- N,N'-1,5-нафталин-бис-циклогексанкарбоксамид и
N,N'-1,4-фенилен-бис-циклогексанкарбоксамид.
Примерами N,N'-C₅-C₈-циклоалкил-бис-циклогексанкарбоксамидных соединений
- 50 являются N,N'-1,4-циклопентан-бис-циклогексанкарбоксамид и
N,N'-1,4-циклогексан-бис-циклогексанкарбоксамид.
В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом реализации пропиленовый
полимер с зародышеобразователями кристаллизации в β-форме труб из изобретенного

пропиленового полимера содержит от 0,0001 до 2,0 мас.% в каждом случае в расчете на использованные пропиленовые полимеры соединений, относящихся к типу хинакридона, предпочтительно хинакридона, диметилхинакридона и/или диметоксихинакридона; соединений, относящихся к типу хинакридонхинона, предпочтительно хинакридонхинона, смешанного кристалла 5,12-дигидро(2,3b)акридин-7,14-диона и хино(2,3b)акридин-6,7,13,14-(5Н,12Н)тетрона, описанного в ЕР-В 0177961, и/или диметоксихинакридонхинона; и/или соединений, относящихся к типу дигидрохинакридона, предпочтительно дигидрохинакридона, диметоксидигидрохинакридона и/или дибензодигидрохинакридона, в качестве зародышеобразователя кристаллизации в β -форме.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом реализации пропиленовый полимер с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме труб из изобретенного пропиленового полимера содержит от 0,01 до 2,0 мас.% в каждом случае в расчете на использованные пропиленовые полимеры солей, образованных из двухосновных карбоновых кислот и металлов из группы IIa Периодической системы, предпочтительно кальциевой соли пимелиновой кислоты и/или кальциевой соли субериновой кислоты; и/или смесей двухосновных карбоновых кислот и солей металлов из группы IIa Периодической системы в качестве зародышеобразователя кристаллизации в β -форме.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом реализации пропиленовый полимер с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме труб из изобретенного пропиленового полимера содержит от 0,01 до 2,0 мас.%, в каждом случае в расчете на использованные пропиленовые полимеры, солей, образованных из металлов из группы IIa Периодической системы и имидокислот, описываемых формулой



где $x=1-4$; $\text{R}=\text{H}$, $-\text{COOH}$, C_1-C_{12} -алкил, C_5-C_8 -циклоалкил или C_6-C_{12} -арил, а $\text{Y}=\text{C}_1-\text{C}_{12}$ -алкил-, C_5-C_8 -циклоалкил- или C_6-C_{12} -арил-замещенные двухвалентные C_6-C_{12} -ароматические остатки, предпочтительно кальциевых солей фталоилглицина, гексагидрофталоилглицина, N-фталоилаланина и/или N-4-метилфталоилглицина, в качестве зародышеобразователя кристаллизации в β -форме.

Изобретенные пропиленовые полимеры, используемые для изготовления труб для трубопроводов, могут дополнительно содержать обычные вспомогательные вещества, например, от 0,01 до 2,5 мас.% стабилизаторов, и/или от 0,01 до 1 мас.% технологических добавок, и/или от 0,1 до 1 мас.% антистатиков, и/или от 0,2 до 3 мас.% пигментов, в каждом случае в расчете на использованные пропиленовые полимеры.

В качестве стабилизаторов предпочтительно годятся смеси от 0,01 до 0,6 мас.% фенольных антиоксидантов, от 0,01 до 0,6 мас.% 3-арилбензофуранонов, от 0,01 до 0,6 мас.% стабилизаторов, улучшающих технологические свойства, на основе фосфитов, от 0,01 до 0,6 мас.% термостабилизирующих агентов на основе дисульфидов и простых тиоэфиров и/или от 0,01 до 0,8 мас.% пространственно затрудненных аминов (HALS).

И еще одним объектом настоящего изобретения является способ изготовления труб и компонентов труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов с улучшенным сопротивлением быстрому распространению трещин, состоящих из пропиленового гомополимера с индексом расплава в диапазоне от 0,05 до 8 г/10 мин при $230^\circ\text{C}/2,16$ кг или пропиленовых блок-сополимеров, содержащих от 90,0 до 99,9 мас.% звеньев пропилена и от 0,1 до 10,0 мас.% звеньев α -олефинов с 2 или 4-18 атомами углерода с индексом расплава в диапазоне от 0,05 до 8 г/10 мин при $230^\circ\text{C}/2,16$ кг, или их смесей, где пропиленовыми гомополимерами или пропиленовыми блок-сополимерами являются пропиленовые полимеры с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме и для труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов, изготовленных из пропиленовых гомополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, наблюдается

быстрое распространение трещин, отличающееся критической температурой в диапазоне от -5 до +40°C и критическим давлением ≥ 3 бар ниже критической температуры, а для труб и компонентов труб из пропиленовых полимеров, изготовленных из пропиленовых блок-сополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, наблюдается

5 быстрое распространение трещин, отличающееся критической температурой в диапазоне от -25 до 0°C и критическим давлением ≥ 3 бар ниже критической температуры.

Для получения однослойных или многослойных труб по изобретению и компонентов труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов подходящими являются обычно используемые экструдеры или машины для литьевого формования. Например, для

10 плавления пропиленового полимера, соответствующего изобретенному способу, подходящими являются экструдеры с короткими шнеками сжатия или с 3-зонными шнеками с L/D в диапазоне от 20 до 40. Предпочтительно, если будут предпочитаться 5-зонные шнеки с зоной питания, зоной сжатия, зоной сдвиговых напряжений, зоной разрежения и зоной гомогенизации. В особенности подходящими являются шнеки с глубинами захвата в

15 диапазоне от 1: 2,5 до 1: 3,5. Подходящими являются также и экструдеры, имеющие зону канавчатого цилиндра. Дополнительно между экструдером и кольцевой экструзионной головкой возможно необязательное использование насоса для расплава и/или статического смесителя. Возможны кольцевые головки с диаметрами в диапазоне от

20 приблизительно 16 до 2000 мм и более. Выгодными температурами экструзионной головки для отбора расплава являются температуры в диапазоне от 190 до 240°C. После выхода из кольцевой экструзионной головки трубы из полиолефина пропускают через вакуумный калибрующий канал и охлаждают.

Трубы можно изготавливать, используя и другие способы экструдирования, такие как литьевое формование, экструдирование с намоткой, роторное формование и раздувное

25 формование и другие подходящие способы.

Предпочтительными приложениями труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов является транспортировка текучих сред и текучих сред, находящихся под давлением, таких как природный газ и вода и тому подобное, при рабочих температурах ниже комнатной температуры и, в частности, также ниже и температуры замерзания там,

30 где это будет уместно.

Примеры

Следующие далее испытания проводили с использованием образцов для испытаний, полученных по способу литьевого формования в соответствии с ISO 1873.

Модуль упругости при растяжении в соответствии с ISO 527 (скорость траверсы 1

35 мм/мин) при +23°C.

Ударная вязкость по Шарпи в соответствии с ISO 179/1eA при -20°C.

Испытание на быстрое распространение трещин для экструдированных труб в соответствии с ISO 13477.

Пример 1

40 1.1. Получение пропиленового полимера с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме

В двухшнековом экструдере с температурным профилем 100/145/185/210/220/225/225/220/200/185°C плавляли, гомогенизировали, а затем из

45 него отбирали и гранулировали смесь 90 мас.% пропиленового блок-сополимера, полученного в результате комбинирования полимеризации в массе и газофазной полимеризации при использовании каталитической системы Циглера-Натта с дициклопентилдиметоксисиланом в качестве внешнего донора, с содержанием звеньев этилена, равным 8,3 мас.%, IR_T пропиленового гомополимерного блока, равным 0,985, и индексом расплава, равным 0,30 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, 10 мас.% маточной смеси,

50 содержащей 99 массовых частей пропиленового блок-сополимера с содержанием звеньев этилена, равным 8,3 мас.%, IR_T пропиленового гомополимерного блока, равным 0,985, и индексом расплава, равным 0,30 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, и 1 массовую часть

кальциевой соли пимелиновой кислоты, и 0,1 мас.% стеарата кальция, 0,1 мас.% тетраakis [метилен(3,5-ди-трет-бутилгидроксигидроциннамат)]метана и 0,1 мас.% трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита, в расчете на суммарное количество использованных пропиленовых полимеров.

5 У получающегося в результате полимера на основе полипропилена были индекс расплава, равный 0,32 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, модуль упругости при растяжении, равный 1290 МПа, и ударная вязкость по Шарпи, равная 39 кДж/м² при -20°C с надрезом.

1.2. Изготовление трубы из пропиленового полимера для трубопроводов

10 Для изготовления труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов пропиленовый полимер с зародышеобразователями кристаллизации в β-форме из 1.1. вводили в одношнековый экструдер (L/D=30, D=70 мм, температурный профиль 200/210/220/220/220/220/200°C, 40 об/мин), плавил, экструдировали через кольцевую головку с диаметром 110 мм, отбирали через вакуумный калибровочный канал в виде

15 трубы с диаметром 110 мм и толщиной стенки 10 мм и охлаждали в водяной бане размером 6 м при 20°C, при этом скорость отбора составляла 0,3 м/мин.

Испытание на быстрое распространение трещин выявило критическую температуру -21°C и критическое давление 8 бар при -26°C.

Пример 2

20 2.1. Получение пропиленового полимера с зародышеобразователями кристаллизации в β-форме

В двухшнековом экструдере с температурным профилем 100/145/190/215/225/230/230/215/205/190°C плавил, гомогенизировали, а затем из него отбирали и гранулировали смесь 94 мас.% пропиленового гомополимера, полученного в

25 результате полимеризации в массе при использовании каталитической системы Циглера-Натта с дициклопентилдиметоксисиланом в качестве внешнего донора, с IR_T, равным 0,985, и индексом расплава, равным 1,1 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, 6 мас.% маточной смеси, содержащей 99,8 массовых частей пропиленового блок-сополимера с содержанием звеньев этилена, равным 8,3 мас.%, IR_T пропиленового гомополимерного блока, равным

30 0,985, и индексом расплава, равным 0,30 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, и 0,2 массовой части смешанного кристалла 5,12-дигидро(2,3b)акридин-7,14-диона и хино(2,3b)акридин-6,7,13,14-(5H,12H)тетрона, и 0,05 мас.% стеарата кальция, 0,1 мас.% тетраakis [метилен(3,5-ди-трет-бутилгидроксигидроциннамат)]метана и 0,1 мас.% трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита, в расчете на суммарное количество использованных пропиленовых

35 полимеров.

У получающегося в результате полимера на основе полипропилена были индекс расплава, равный 1,0 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, модуль упругости при растяжении, равный 1500 МПа, и ударная вязкость по Шарпи, равная 11 кДж/м² при -20°C с надрезом.

2.2. Изготовление трубы из пропиленового полимера для трубопроводов

40 Для изготовления труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов пропиленовый полимер с зародышеобразователями кристаллизации в β-форме из 2.1. вводили в одношнековый экструдер (L/D=30, D=70 мм, температурный профиль 200/210/225/225/225/225/205°C, 40 об/мин), плавил, экструдировали через кольцевую головку с диаметром 110 мм, отбирали через вакуумный калибровочный канал в виде

45 трубы с диаметром 110 мм и толщиной стенки 10 мм и охлаждали в водяной бане размером 6 м при 20°C, при этом скорость отбора составляла 0,35 м/мин.

Испытание на быстрое распространение трещин выявило критическую температуру - 5°C и критическое давление 5 бар при -10°C.

Пример 3

50 3.1. Получение пропиленового полимера с зародышеобразователями кристаллизации в β-форме

В двухшнековом экструдере с температурным профилем

100/145/185/210/220/225/225/200/185°C плавляли, гомогенизировали, а затем из него отбирали и гранулировали смесь 75 мас.% пропиленового блок-сополимера, полученного в результате комбинирования полимеризации в массе и газофазной полимеризации при использовании каталитической системы Циглера-Натта с дициклопентилдиметоксисиланом в качестве внешнего донора, с содержанием звеньев этилена, равным 8,3 мас.%, IR_τ пропиленового гомополимерного блока, равным 0,985, и индексом расплава, равным 0,30 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, 25 мас.% маточной смеси, содержащей 99,5 массовых частей пропиленового блок-сополимера с содержанием звеньев этилена, равным 8,3 мас.%, IR_τ пропиленового гомополимерного блока, равным 0,985, и индексом расплава, равным 0,30 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, и 0,5 массовой части кальциевой соли гексагидрофталатоилглицина, и 0,1 мас.% стеарата кальция, 0,1 мас.% тетракис [метилен(3,5-ди-трет-бутилгидроксигидроциннамат)]метана и 0,1 мас.% трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита, в расчете на суммарное количество использованных пропиленовых полимеров.

У получающегося в результате полимера на основе полипропилена были индекс расплава, равный 0,32 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, модуль упругости при растяжении, равный 1310 МПа, и ударная вязкость с надрезом по Шарпи, равная 37 кДж/м² при -20°C.

3.2. Изготовление трубы из пропиленового полимера для трубопроводов

Для изготовления труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов пропиленовый полимер с зародышеобразователями кристаллизации в β-форме из 3.1. вводили в одношнековый экструдер (L/D=30, D=70 мм, температурный профиль 200/210/220/220/220/220/200°C, 40 об./мин), плавляли, экструдировали через кольцевую головку с диаметром 110 мм, отбирали через вакуумный калибровочный канал в виде трубы с диаметром 110 мм и толщиной стенки 10 мм и охлаждали в водяной бане размером 6 м при 20°C, при этом скорость отбора составляла 0,3 м/мин.

Испытание на быстрое распространение трещин выявило критическую температуру -19°C и критическое давление 7 бар при -24°C.

Пример 4

4.1. Получение пропиленового полимера с зародышеобразователями кристаллизации в β-форме

В двухшнековом экструдере с температурным профилем 100/145/190/215/225/225/205/190°C плавляли, гомогенизировали, а затем из него отбирали и гранулировали смесь 95 мас.% пропиленового гомополимера, полученного в результате газофазной полимеризации при использовании каталитической системы Циглера-Натта с дициклопентилдиметоксисиланом в качестве внешнего донора, с IR_τ, равным 0,987, и индексом расплава, равным 1,1 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, 5 мас.% маточной смеси, содержащей 97,5 массовых частей пропиленового гомополимера с IR_τ, равным 0,987, и индексом расплава, равным 4,2 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, и 2,5 массовых частей N,N'-дициклогексил-2,6-нафталиндикарбоксамида, и 0,05 мас.% стеарата кальция, 0,1 мас.% тетракис[метилен(3,5-ди-трет-бутилгидроксигидроциннамат)]метана и 0,1 мас.% трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита, в расчете на суммарное количество использованных пропиленовых полимеров.

У получающегося в результате полимера на основе полипропилена были индекс расплава, равный 1,2 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, модуль упругости при растяжении, равный 1765 МПа, и ударная вязкость по Шарпи, равная 5,5 кДж/м² при -20°C с надрезом.

4.2. Изготовление трубы из пропиленового полимера для трубопроводов

Для изготовления труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов пропиленовый полимер с зародышеобразователями кристаллизации в β-форме из 4.1. вводили в одношнековый экструдер (L/D=30, D=70 мм, температурный профиль 200/210/225/225/225/225/205°C, 40 об./мин), плавляли, экструдировали через кольцевую головку с диаметром 110 мм, отбирали через вакуумный калибровочный канал в виде

трубы с диаметром 110 мм и толщиной стенки 10 мм и охлаждали в водяной бане размером 6 м при 20°C, при этом скорость отбора составляла 0,35 м/мин.

Испытание на быстрое распространение трещин выявило критическую температуру +2,5 °C и критическое давление 5 бар при -2,5°C.

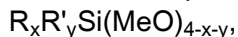
5

Формула изобретения

1. Однослойные или многослойные трубы и компоненты труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов с улучшенным сопротивлением быстрому распространению трещин, состоящих из пропиленового гомополимера с индексом расплава в диапазоне от 0,05 до 8 г/10 мин при 230°C/2,16 кг или пропиленовых блок-сополимеров, содержащих от 90,0 до 99,9 мас.% звеньев пропилена и от 0,1 до 10,0 мас.% звеньев α -олефинов с 2 или 4-18 атомами углерода, с индексом расплава в диапазоне от 0,05 до 8 г/10 мин при 230 °C/2,16 кг, или их смесей, где пропиленовыми гомополимерами или пропиленовыми блок-сополимерами являются пропиленовые полимеры с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, где для пропиленовых гомополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме или для гомополимерного блока пропиленовых блок-сополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме $IR_{\tau} \geq 0,97$ и для труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов, изготовленных из пропиленовых гомополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, наблюдается быстрое распространение трещин, отличающееся критической температурой в диапазоне от - 5 до +40°C и критическим давлением ≥ 3 бар ниже критической температуры, а для труб из пропиленовых полимеров, изготовленных из пропиленовых блок-сополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, наблюдается быстрое распространение трещин, отличающееся критической температурой в диапазоне от -25 до 0°C и критическим давлением ≥ 3 бар ниже критической температуры.

2. Трубы и компоненты труб из пропиленовых полимеров по п.1, где пропиленовыми полимерами с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме труб из пропиленовых полимеров являются пропиленовые гомополимеры с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме с $IR_{\tau} \geq 0,98$, модулем упругости при растяжении ≥ 1500 МПа при +23°C и ударной вязкостью по Шарпи ≥ 3 кДж/м² при -20°C с надрезом или пропиленовые блок-сополимеры с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме с IR_{τ} пропиленового гомополимерного блока $\geq 0,98$, модулем упругости при растяжении ≥ 1100 МПа +23°C и ударной вязкостью по Шарпи при -20°C ≥ 6 кДж/м² с надрезом.

3. Трубы из пропиленовых полимеров по п.2, где пропиленовые полимеры с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме с $IR_{\tau} \geq 0,98$ представляют собой пропиленовые полимеры, полученные в результате полимеризации с использованием каталитической системы Циглера-Натта, включающей титансодержащие твердые компоненты, алюминийорганику, соединение магния или титана в качестве сокатализатора и внешний донор, соответствующий формуле



где R и R' - одинаковые или различные и представляют собой разветвленные или циклические алифатические или ароматические углеводородные остатки, а y и x независимо друг от друга равны 0 или 1 при том условии, что x+y равно 1 или 2.

4. Трубы из пропиленовых полимеров по п.3, где внешним донором является дициклопентилдиметоксисилан.

5. Трубы из пропиленовых полимеров по одному из пп.1-4, где пропиленовый полимер с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме содержит от 0,01 до 2,0 мас.% в каждом случае в расчете на использованные пропиленовые полимеры,

диамидных соединений, являющихся производными двухосновных карбоновых кислот, полученных из C₅-C₈-циклоалкильных моноаминов или C₆-C₁₂-ароматических моноаминов и

C₅-C₈-алифатических, C₅-C₈-циклоалифатических или C₆-C₁₂-ароматических двухосновных карбоновых кислот, предпочтительно

N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкил-2,6-нафталиндикарбоксамидных соединений,

N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкил-4,4-бифенилдикарбоксамидных соединений,

5 N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкилтерефаламидных соединений,

N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкил-1,4-циклогександикарбоксамидных соединений и/или

N,N'-ди-C₆-C₁₂-арил-C₅-C₈-диамидных соединений; и/или

диамидных соединений, являющихся производными диаминов, полученных

из C₅-C₈-циклоалкильных одноосновных карбоновых кислот или C₆-C₁₂-ароматических

10 одноосновных карбоновых кислот и C₅-C₈-циклоалифатических или C₆-C₁₂-ароматических

диаминов, предпочтительно N,N'-C₆-C₁₂-арилен-бис-бензамидных соединений,

N,N'-C₅-C₈-циклоалкил-бис-бензамидных соединений,

N,N'-п-C₆-C₁₂-арилен-бис-C₅-C₈-циклоалкилкарбоксамидных соединений и/или

N,N'-C₅-C₈-циклоалкил-бис-циклогексанкарбоксамидных соединений; и/или

15 диамидных соединений, являющихся производными аминокислот, полученных в

результате реакции амидирования C₅-C₈-алкил-, C₅-C₈-циклоалкил-

или C₆-C₁₂-ариламинокислот-, хлорангидридов C₅-C₈-алкильных, C₅-C₈-циклоалкильных

или C₆-C₁₂-ароматических одноосновных карбоновых кислот и C₅-C₈-алкил-

, C₅-C₈-циклоалкил- или C₆-C₁₂-ароматических моноаминов, предпочтительно

20 N-фенил-5-(N-бензоиламино)пентанамида и/или

N-циклогексил-4-(N-циклогексилкарбониламино)бензамида,

в качестве зародышеобразователя кристаллизации в β-форме.

6. Трубы из пропиленовых полимеров по одному из пп.1-4, где пропиленовый полимер с

зародышеобразователями кристаллизации в β-форме содержит от 0,0001 до 2,0 мас.% в

25 расчете на использованный полипропилен соединений, относящихся к типу хинакридона,

предпочтительно хинакридона, диметилхинакридона и/или диметоксихинакридона;

соединений, относящихся к типу хинакридонхинона, предпочтительно хинакридонхинона,

смешанного кристалла 5,12-дигидро(2,3b)акридин-7,14-диона и хино(2,3b)акридин-

6,7,13,14-(5H,12H)тетрона и/или диметоксихинакридонхинона; и/или соединений,

30 относящихся к типу дигидрохинакридона, предпочтительно дигидрохинакридона,

диметоксидигидрохинакридона и/или дибензодигидрохинакридона, в качестве

зародышеобразователя кристаллизации в β-форме.

7. Трубы из пропиленовых полимеров по одному из пп.1-4, где пропиленовый полимер с

зародышеобразователями кристаллизации в β-форме содержит от 0,01 до 2,0 мас.% в

35 расчете на использованный полипропилен солей, образованных из двухосновных

карбоновых кислот и металлов из группы IIa Периодической системы, предпочтительно

кальциевой соли пимелиновой кислоты и/или кальциевой соли субериновой кислоты; и/или

смесей двухосновных карбоновых кислот и солей металлов из группы IIa Периодической

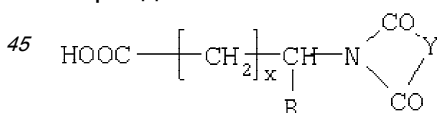
40 системы в качестве зародышеобразователя кристаллизации в β-форме.

8. Трубы из пропиленовых полимеров по одному из пп.1-4, где пропиленовый полимер с

зародышеобразователями кристаллизации в β-форме содержит от 0,01 до 2,0 мас.% в

расчете на использованный полипропилен солей, образованных из металлов из группы IIa

Периодической системы и имидокислот, описываемых формулой



где x=1-4; R=H, -COOH, C₁-C₁₂-алкил, C₅-C₈-циклоалкил или C₆-C₁₂-арил, а

Y=C₁-C₁₂-алкил-, C₅-C₈-циклоалкил- или C₆-C₁₂-арил-замещенные

50 двухвалентные C₆-C₁₂-ароматические остатки, предпочтительно кальциевых солей

фталоилглицина, гексагидрофталоилглицина, N-фталоилаланина и/или N-4-

метилфталоилглицина,

в качестве зародышеобразователя кристаллизации в β-форме.

9. Способ получения однослойных или многослойных труб и компонентов труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов с улучшенным сопротивлением быстрому распространению трещин, состоящих из пропиленового гомополимера с индексом расплава в диапазоне от 0,05 до 8 г/10 мин при 230°C/2,16 кг или пропиленовых блок-сополимеров, содержащих от 90,0 до 99,9 мас.% звеньев пропилена и от 0,1 до 10,0 мас.% звеньев α -олефинов с 2 или 4-18 атомами углерода с индексом расплава в диапазоне от 0,05 до 8 г/10 мин при 230°C/2,16 кг, или их смесей, где пропиленовыми гомополимерами или пропиленовыми блок-сополимерами являются пропиленовые полимеры с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, и трубы из пропиленовых полимеров для трубопроводов, изготовленные способом экструзии или литья под давлением из пропиленовых гомополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, имеют свойство быстрого распространения трещин, характеризующееся критической температурой в диапазоне от -5 до +40°C и критическим давлением ≥ 3 бар ниже критической температуры, а трубы из пропиленовых полимеров, изготовленные из пропиленовых блок-сополимеров с зародышеобразователями кристаллизации в β -форме, имеют свойство быстрого распространения трещин, характеризующееся критической температурой в диапазоне от -25 до 0°C и критическим давлением ≥ 3 бар ниже критической температуры.
10. Применение труб из пропиленовых полимеров для трубопроводов по одному из пп.1-8 для транспортировки текучих сред и текучих сред, находящихся под давлением, таких, как природный газ, вода и тому подобное.

25

30

35

40

45

50