(19) **RU** (11) **2 161 749** (13) **C2**

(51) МПК[7] **F 16 L 9/12**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96108821/06, 26.04.1996

(24) Дата начала действия патента: 26.04.1996

(30) Приоритет: 28.04.1995 DE 19515678.1

(46) Дата публикации: 10.01.2001

(56) Ссылки: EP 0603935 A1, 29.06.1994. EP 0436520 A1, 10.07.1991. US 5338589 A, 16.08.1994. SU 1021859 A, 07.06.1983. SU 299696 A, 26.03.1971. SU 640681 A, 30.12.1978.

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Емельянову Е.И.

(71) Заявитель:
ЭЛЕНАК ГмбХ (DE)

(72) Изобретатель: Йоахим БЕРТОЛЬД (DE), Людвиг БЕМ (DE), Вернер БРОЙЕРС (DE) , Йоханнес-Фридрих ЭНДЕРЛЕ (DE) , Манфред ФЛАЙСНЕР (DE), Райнер ЛЕХТ (DE), Хартмут ЛЮКЕР (DE), Ульрих ШУЛЬТЕ (DE), Хайнер БРЕМШТРУП (DE)

(73) Патентообладатель:
ЭЛЕНАК ГмбХ (DE)

(54) ВЫСОКОПРОЧНАЯ ТРУБА ИЗ ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНА

(57)

Изобретение относится к высокопрочным трубам из полимеров. Высокопрочная труба изготовлена из полимера на основе этилена, в котором соотношение веса низкомолекулярной составной части к весу высокомолекулярной составной части находится в интервале значений 0,5 - 2,0. В результате повышаются механические свойства трубы. 8 з.п.ф-лы, 2 табл.

RU 2161749 C2

RU 2161749 C2

(19) **RU** (11) **2 161 749** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **F 16 L 9/12**



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **96108821/06, 26.04.1996**

(24) Effective date for property rights: **26.04.1996**

(30) Priority: **28.04.1995 DE 19515678.1**

(46) Date of publication: **10.01.2001**

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25, str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Emel'janovu E.I.

(71) Applicant:
EhLENAK GmbKh (DE)

(72) Inventor: **Joakhim BERTOL'D (DE), Ljudvig BEM (DE), Verner BROJERS (DE) , Jokhannes-Fridrikh EhNDERLE (DE) , Manfred FLAJSNER (DE), Rajner LEKhT (DE), Khartmut LJuKER (DE), Ul'rikh ShUL'TE (DE), Khajner BREMShTRUP (DE)**

(73) Proprietor:
EhLENAK GmbKh (DE)

(54) HIGH-STRENGTH PIPE MADE FROM ETHYLENE-BASED POLYMER

(57) Abstract:

FIELD: high-strength polymer pipes. SUBSTANCE: ratio of weight of low-molecular component to weight of hinge-molecular component ranges from 0.5 to 2.0. EFFECT: improved mechanical properties of pipe. 9 cl

RU 2161749 C2

RU 2161749 C2

Настоящее изобретение относится к высокопрочной трубе из полимера на основе этилена с бимодальным молекулярно-массовым распределением.

Полиэтилен в большом объеме применяют для изготовления труб, например для систем транспортировки газа и воды, так как для таких труб необходим материал с высокой механической прочностью, высокой коррозионной стойкостью и хорошей стойкостью в течение длительного времени. В многочисленных публикациях описываются материалы с самыми различными свойствами и способы их получения.

В европейском патенте EP-A-603935 уже описывается формовочная смесь на основе полиэтилена, которая обладает бимодальным молекулярно-массовым распределением и которая должна быть пригодна, между прочим, также для изготовления труб. Трубы, которые изготавливаются из формовочных смесей, согласно этому литературному источнику, однако, в отношении способности подвергаться в течение длительного времени воздействию внутреннего давления, их стойкости к образованию трещин вследствие внутренних напряжений, их ударной вязкости при низких температурах и их сопротивления против быстрого роста трещин еще пока оставляют желать лучшего.

Для того чтобы получать трубы с гармоничными механическими свойствами и вместе с этим оптимальной комбинацией свойств, необходимо использовать сырье, которое обладает еще более широким молекулярно-массовым распределением. Такое сырье описывается в патенте США N 5338589 и получается с помощью высокоактивного катализатора, который известен из журнала PCT WO-91/18934 и в случае которого используется алкоголят магния в виде гелеобразной суспензии. Неожиданно найдено, что использование этого материала в фасонных деталях, в особенности в трубах, позволяет одновременно улучшать, с одной стороны, обычно реверсивные и частично кристаллических термопластах свойства жесткости и склонности к ползучести, и с другой стороны, стойкость к образованию трещин вследствие внутренних напряжений и вязкость.

Предметом изобретения соответственно этому является высокопрочная пластмассовая труба, согласно п.1 формулы изобретения, формы выполнения которой более подробно описываются в относящихся к ним п.п. 2-9 формулы изобретения. Изобретение относится далее также к применению трубы, согласно изобретению, для строительства газо- и водопроводов.

Полимер этилена, из которого изготовляют предлагаемую согласно изобретению трубу, содержит предпочтительно полиэтилен с плотностью (23°C) в интервале значений от 0,94 до 0,96 г/см^3 и широким бимодальным молекулярно-массовым распределением, у которого соотношение веса низкомолекулярной составной части к весу высокомолекулярной составной части лежит в интервале от 0,5 до 2,0, предпочтительно от 0,8 до 1,8. Полиэтилен может содержать незначительные количества других мономерных звеньев, как бут-1-ен, пент-1-ен, гекс-1-ен или 4-метил-пент-1-ен.

Бимодальность как мера для положения центров тяжести обоих индивидуальных молекулярно-массовых распределений может быть описана с помощью коэффициентов вязкости VZ, согласно норме ИСО/R 1191, образующихся в обеих стадиях полимеризации полимеров. При этом коэффициент вязкости VZ_1 образующегося в первой стадии полимеризации низкомолекулярного полиэтилена составляет 40-80 см^3/г, в то время как коэффициент вязкости $VZ_{общий}$ конечного продукта находится в области значений 350-450 см^3/г. Коэффициент вязкости VZ_2 образующегося во второй стадии полимеризации высокомолекулярного полиэтилена можно рассчитать по следующей математической формуле:

$$VZ_2 = \frac{VZ_{общий} - W_1 \cdot VZ_1}{1 - W_1},$$

причем "W_1" означает весовую долю образующегося в первой стадии низкомолекулярного полиэтилена, измеряемую в вес.%, в расчете на общий вес образующегося в обеих стадиях полиэтилена с бимодальным молекулярно-массовым распределением. Рассчитанное для коэффициента вязкости VZ_2 значение обычно находится в интервале значений от 500 до 800 см^3/г.

Полиэтилен получают путем полимеризации мономеров в суспензии, в растворе или в газовой фазе, при температурах в интервале значения от 20 ° до 120°C, давлении в интервале от 2 до 60 бар и в присутствии катализатора Циглера, который состоит из соединения переходного металла и алюминийорганического соединения. Полимеризацию проводят в две стадии, причем молекулярную массу, в случае необходимости, регулируют с помощью водорода.

Полимер на основе этилена для предлагаемой согласно изобретению трубы наряду с полиэтиленом может содержать еще другие добавки. Такими добавками являются, например, термостабилизаторы, антиоксиданты, УФ-абсорберы, светозащитные средства, металлические дезактиваторы, разрушающие пероксиды соединения, основные состабилизаторы в количествах 0-10 вес.%, предпочтительно 0-5 вес. %, а также наполнители, отвердители, пластификаторы, смазки, эмульгаторы, пигменты, оптические отбеливатели, огнезащитные средства, антистатики, порофоры или их комбинации в общих количествах 0-50 вес.%.

Трубу согласно изобретению изготовляют следующим образом: сначала полимер на основе этилена пластифицируют в экструдере в интервале температур от 200° до 250°C, а затем выдавливают через кольцеобразную фильеру и охлаждают. Типы труб, согласно изобретению, вообще пригодны для всех классов давлений, согласно ДИН 8074.

Для переработки в трубы можно использовать как обычные одношнековые экструдеры с ровной зоной загрузки, так и также экструдеры большой мощности с цилиндром с тонко выбранными пазами и эффективной в отношении подачи загрузкой.

RU 2161749 C2

RU 2161749 C2

Шнеки обычно выполняют в виде декомпрессионных шнеков длиной 25-30 D (D = ∅). Декомпрессионные шнеки имеют зону разгрузки, в которой происходит выравнивание температуры в расплаве и в которой должны ликвидироваться возникающие за счет сдвига релаксационные напряжения.

Выходящий из экструдера расплав через конические отверстия сначала распределяется по кольцевому поперечному сечению и затем через реверсивный распределитель или ситовый барабан подводится к узлу дорн/выходная часть канала головки экструдера. Дополнительно, при необходимости могут быть встроены еще подпорные кольца или другие конструкционные элементы для выравнивания потока расплава перед выходным отверстием фильеры.

Калибрование и охлаждение, вплоть до больших диаметров труб, целесообразнее осуществлять путем вакуумного калибрования. Собственно формование осуществляют с помощью калибровочных втулок, которые для лучшего теплоотвода изготовляют из цветного металла. При этом подаваемая на впуске водная пленка способствует быстрому охлаждению поверхности трубы до температуры ниже точки плавления кристаллита и дополнительно служит в качестве масляной пленки для уменьшения сил трения. Общую длину L участка охлаждения определяют, исходя из условия, что расплав с температурой от 200°C должен охлаждаться с помощью воды с температурой от 15° до 20 °C настолько, чтобы температура внутренней поверхности трубы составляла максимально 85°C.

Стойкость к образованию трещин вследствие внутренних напряжений является признаком, который уже известен из европейского патента EP-A-436520. На замедление роста трещин можно существенно влиять за счет молекулярных структурных параметров, как молекулярно-массовое распределение и распределение сомономеров. Число так называемых связанных или комбинированных молекул прежде всего определяется длиной цепи полимера. Морфологию частично кристаллических полимеров устанавливают дополнительно за счет введения сомономеров, так как на толщину ламелл кристаллита можно влиять благодаря введению разветвленных коротких цепей. Это означает, что число связанных или комбинированных молекул в сополимерах выше, чем в гомополимерах при одинаковых длинах цепей.

Стойкость к образованию трещин вследствие внутренних напряжений трубы, согласно изобретению, определяют, используя (internen) метод измерения. Этот лабораторный метод описан в статье M.Fleibner в журнале Kunstoffe 77 (1987), с. 45 и последующие. В этой публикации показано, что существует связь между замедлением роста трещины при длительном испытании на образцах в виде брусков, имеющих кругом надрезы, и хрупкой ветвью при длительном испытании на внутреннее давление, согласно ИСО 1167. Сокращение времени вплоть до выхода из строя достигается за счет сокращения времени инициирования трещины благодаря надрезу (1,6 мм/лезвие безопасной бритвы) в этиленгликоле в качестве среды, способствующей образованию трещины вследствие внутренних напряжений, при температуре 80°C и растягивающем усилии 5 МПа. Приготовление образцов осуществляют следующим образом: из прессованной пластины толщиной 10 мм вырезают три испытуемых образца размерами 10x10x90 мм. Испытуемые образцы надрезают кругом в середине с помощью лезвия безопасной бритвы в специально изготовленном для этой цели устройстве для надрезания. Глубина надреза составляет 1,6 мм.

Вязкость при разрыве трубы согласно изобретению также определяют, используя внутренний метод измерения на образцах в виде брусков размерами 10x10x80 мм, которые вырезают из прессованной пластины толщиной 10 мм. В уже упомянутом устройстве для надрезания шесть этих образцов в виде брусков надрезают в середине с помощью лезвия безопасной бритвы. Глубина надреза составляет 1,6 мм. Осуществление измерения соответствует далее процедуре измерения Charpy, согласно ИСО 179, в случае измененных испытуемых образцов и измененной геометрии удара (расстояние до упора [Widerlagerabstand]). Все испытуемые образцы выдерживают в течение времени 2-3 часа при температуре измерения 0 °C для выравнивания температуры. Затем испытуемые образцы непрерывно помещают на упор маятникового копра, согласно ИСО 179. Расстояние до упора составляет 60 мм. Работу в 2 Дж (джоуль) совершает при падении молот, причем устанавливают угол падения = 160°, длину маятника 225 мм и скорость падения 2,93 м/с. Для оценки измерения определяют частное от деления потребленной энергии на удар на площадь начального поперечного сечения в месте надреза "a_{FM}", которое выражают в мДж/мм^2. При этом в качестве основы для общего среднего значения могут служить только величины при полном разрыве шарнира (см. ИСО 179).

Ударную вязкость определяют согласно ИСО 179. Размер образца составляет 10x4x80 мм, причем V-образный надрез делают под углом 45°, глубиной 2 мм и с основным радиусом надреза 0,25 мм.

Модуль ползучести измеряют согласно ДИН 54852-24 в виде значения за 1 минуту.

S4-Тест (Small Scale Steady State - тест) служит для того, чтобы определить сопротивление труб против быстрого распространения трещин, и его осуществляют при использовании труб размера PN 10 диаметром 110 мм. Конкретная реализация способа описана в норме ИСО/DIS 13477. Благодаря этому методу определяют критическое давление "p_c" в барах, выше которого находящаяся под этим давлением "p_c" труба растрескивается по всей длине.

Нижеследующие примеры осуществления должны еще яснее представить изобретение специалисту.

Пример 1. (согласно изобретению)

Полимер получают с помощью катализатора и по методике ВОИС-91/18934 при соблюдении указанных ниже в таблице 1 рабочих условий (см. в конце описания).

RU 2161749 C2

RU 2161749 C2

Таким образом полученный полимер имел индекс расплава MFI 5/190°C около 0,2 г/10 мин и плотность d около 0,946 г/см^3 и был пластифицирован в экструдере диаметром 48 мм и длиной соответственно в 24,4 раза больше диаметра (117,12 см) при температуре 227°C и после этого экструдирован через кольцеобразную фильеру с наружным диаметром 32,1 мм и дорном диаметром 26,5 мм с получением трубы диаметром 32,1 мм и толщиной стенки 3,08 мм при помощи вакуумного калибрования. Охлаждение осуществляли в охлаждающей ванне длиной около 3 м, которой поддерживали температуру около 15°C.

Измеренные на готовой трубе свойства представлены в нижеследующей таблице 2.

Сравнительный пример.

Полимер на основе этилена, полученный в соответствии с данными из примера 1 европейского патента EP-A-603935 по двухстадийному способу, имеет индекс расплава MFI 5/190°C около 0,48 г/10 мин и плотность d около 0,948 г/см^3. Полимер на основе этилена перерабатывается, как в примере 1, в трубу такого же диаметра. Измеренные свойства трубы представлены в нижеприводимой таблице 2.

Сокращения названий физических свойств в таблице 2 имеют следующие значения:

BKM = модуль ползучести при изгибе, измеренный согласно ИСО 54852-Z4 в Н/мм^2, в виде значения за 1 минуту;

BZ = вязкость при разрыве, измеряемая по вышеописанному внутреннему методу измерения при 0°C, в мДж/мм^2;

KSZ_{ISO} = ударная вязкость образца, измеряемая согласно ИСО 179/ДИН 53453 в мДж/мм^2 при -20°C и при +23°C.

SRB = стойкость к образованию трещин вследствие внутренних напряжений, измеряемая по внутреннему методу измерения, в соответствии со статьей M.Fleibner, в часах;

VBK = перерабатываемость, измеряемая в виде пропускной способности экструдера в случае экструдера диаметром D = 48 мм и длиной L = 24,4:D при постоянной скорости шнеков, равной 80 об/мин; в кг/час;

p_c = сопротивление против быстрого роста трещины, измеренное согласно S4-тесту в барах для труб класса давлений PN 10 диаметром 110 мм.

Измеренные величины отчетливо показывают, что труба согласно изобретению по всем параметрам имеет лучшие прочностные свойства, а также при изготовлении может быть лучше обработана.

Формула изобретения:

1. Высокопрочная труба из полимера на основе этилена с бимодальным молекулярно-массовым распределением, отличающаяся тем, что, с целью обеспечения стойкости трубы и образованию трещин вследствие внутренних напряжений больше или равной 1400 ч и вязкости при разрыве больше или равной 7 мДж/мм^2, модуля ползучести при изломе, измеренного согласно ДИН 54852-Z4, больше или равного 1100 Н/мм^2, труба изготовлена из полимера на основе этилена, в котором соотношение веса низкомолекулярной составной части к весу высокомолекулярной составной части находится в интервале значений 0,5 - 2,0.

2. Труба по п.1, отличающаяся тем, что она изготовлена из полимера на основе этилена, который содержит сомономер с 4 - 6 атомами углерода в количестве 0 - 0,1 вес.% в низкомолекулярной составной части и в количестве от 2,5 до 4 вес.% в высокомолекулярной составной части.

3. Труба по п.1 или 2, отличающаяся тем, что низкомолекулярная составная часть полимера на основе этилена имеет индекс расплава $MFI_{2,16/190^\circ C}$ в интервале от 200 до 800 г/10 мин, предпочтительно от 250 до 400 г/10 мин.

4. Труба по любому из пп.1 - 3, отличающаяся тем, что этилен на основе полимера имеет индекс расплава $MFI_{5/190^\circ C}$ меньше или равный 0,35 г/10 мин.

5. Труба по любому из пп.1 - 4, отличающаяся тем, что этилен на основе полимера имеет ударную вязкость KSZ_{iso}, измеренную согласно ИСО 179 (ДИН 53453), при -20°C по меньшей мере 15 мДж/мм^2, а при +23°C по меньшей мере 20 мДж/мм^2.

6. Труба по п.5, отличающаяся тем, что этилен на основе полимера имеет ударную вязкость KSZ_{iso}, измеренную согласно ИСО 179 (ДИН 53453), при -20°C по меньшей мере 20 мДж/мм^2, а при +23°C по меньшей мере 30 мДж/мм^2.

7. Труба по любому из пп. 1 - 6, отличающаяся тем, что она обладает сопротивлением против быстрого роста трещин, измеряемым согласно ИСО/DIS 13477, для трубы класса давлений FN 10 диаметром 110 мм(S4 - тест), больше или равным 20 бар.

8. Труба по любому из пп.1 - 7, отличающаяся тем, что она применяется для транспортировки газов, в особенности для транспортировки природного газа.

9. Труба по любому из пп.1 - 7, отличающаяся тем, что она применяется для транспортировки воды.

RU 2161749 C2

RU 2161749 C2

Таблица 1

	Реактор 1 объем: 120 л	Реактор П объем: 120 л
Температура	83°C	83°C
Подача катализатора	0,8 ммоль/час	-
Подача сокатализатора	15 ммоль/час	30 ммоль/час
Диспергатор (дизельное масло)	25 л/час	50 л/час
Этилен	9 кг/час	10 кг/час
Водород в газовом пространстве	74 объемн.%	1 объемн.%
Общее давление	8,5 бара	2,7 бара

Таблица 2

	Пример 1	Сравнение
BKM	1304	1153
BZ	8,8	6,5
KSZ_{ISO} (+23°C/-20°C)	39,2/24,1	14,7/10,7
SRB	>>1500	1300
VBK	28,2	26,3
P_c	>25	примерно 10

RU 2161749 C2

RU 2161749 C2