

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101184609 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200680014340. 3

(22) 申请日 2006. 03. 24

(30) 优先权数据

05103507. 9 2005. 04. 28 EP

60/679, 167 2005. 05. 09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 10. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/061041 2006. 03. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02006/114358 EN 2006. 11. 02

(73) 专利权人 巴塞利聚烯烃意大利有限责任公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 R·德帕洛 M·里西尼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 周铁 范赤

(51) Int. Cl.

B32B 1/08(2006. 01)

B32B 27/32(2006. 01)

F16L 9/06(2006. 01)

F16L 9/12(2006. 01)

F16L 15/00(2006. 01)

F16L 15/04(2006. 01)

F16L 15/06(2006. 01)

C08L 23/10(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2005014713 A1, 2005. 02. 17, 说明书第 2 页倒数第 1 行至说明书第 5 页倒数第 4 段.

审查员 王扬

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

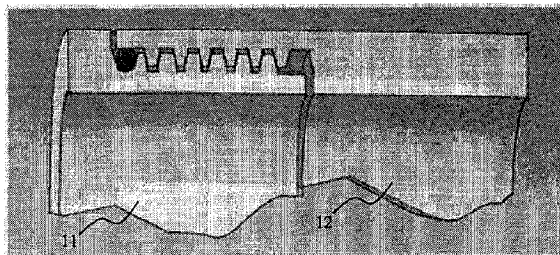
(54) 发明名称

增强的聚丙烯管

(57) 摘要

一种单层或多层螺纹管,其中至少一层由聚烯烃组合物制造,该聚烯烃组合物包含(百分数的表达基于组分(A)和组分(B)之和):(A)65~90wt%多相聚丙烯组合物,该多相聚丙烯组合物含有(百分数的表达基于聚丙烯组合物):(1)65~90wt%丙烯聚合物,选自丙烯均聚物和丙烯与选自乙烯、C4-C10 $\alpha$ -烯烃及其混合物的共聚单体的共聚物 and 三元共聚物,所述聚合物包含0.1~10wt%的共聚单体单元,在25 $^{\circ}$ C不溶于二甲苯的量超过85wt%,具有4~13的多分散性指数和大于2.2dl/g的特性粘度([ $\eta$ ]1)值;和(2)5~35wt%乙烯与丙烯或者C4-C10 $\alpha$ -烯烃的烯烃聚合物,其具有15~85wt%的乙烯含量并且可溶于二甲苯部分的特性粘度([ $\eta$ ]2)至少为1.4dl/g;其中丙烯聚合物(1)的特性粘度值与烯烃聚合物(2)的特性粘度值之比([ $\eta$ ]1/[ $\eta$ ]2)为0.45~1.6;和(B)10~35wt%至少一种选自碳酸钙、滑石、硅灰石或它们的混合物的填

料。



CN 101184609 B

1. 一种单层或多层螺纹管,其中至少一层由聚烯烃组合物制造,按百分数的表达基于组分(A)和组分(B)之和,该聚烯烃组合物包含:

(A)65~90wt%多相聚丙烯组合物,该多相聚丙烯组合物含有下列组分,其中下列组分的含量按百分数的表达基于该聚丙烯组合物:

(1)65~95wt%丙烯聚合物,选自丙烯均聚物和丙烯与选自乙烯、 $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃及其混合物的共聚单体的共聚物,所述聚合物包含0.1~10wt%的共聚单体单元,在25℃不溶于二甲苯的量超过85wt%,具有4~13的多分散性指数和大于2.2dl/g的特性粘度 $[\eta]_1$ 值;和

(2)5~35wt%乙烯与丙烯或者 $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃的烯烃聚合物,其具有15~85wt%的乙烯含量并且可溶于二甲苯中的部分特性粘度 $[\eta]_2$ 至少为1.4dl/g;

其中丙烯聚合物(1)的特性粘度值与烯烃聚合物(2)的特性粘度值之比 $[\eta]_1/[\eta]_2$ 为0.45~1.6;和

(B)10~35wt%至少一种选自碳酸钙、滑石、硅灰石或它们的混合物的填料。

2. 根据权利要求1的单层或多层螺纹管,其中多相聚丙烯组合物(A)的组分(1)是丙烯均聚物。

3. 根据权利要求1的单层或多层螺纹管,其中聚烯烃组合物含有73~87wt%的组分(A)和13~27wt%的组分(B)。

4. 根据权利要求1的单层或多层螺纹管,其中组分(B)是碳酸钙。

5. 根据权利要求1的单层或多层螺纹管,其中至少一种螺纹牙形是具有平牙顶和牙底的梯形。

6. 根据权利要求5的单层或多层螺纹管,其中梯形的螺纹牙形(20)的每个牙顶(21)都位于第一面(23)中,而每个牙底(22)都位于第二面(24)中。

7. 根据权利要求6的单层或多层螺纹管,其中由每个梯形棱的斜边和与第二面(24)垂直的面所形成的角 $\alpha$ 和 $\beta$ 独立地为 $0.1^\circ \sim 45^\circ$ 。

8. 根据权利要求7的单层或多层螺纹管,其中角 $\alpha$ 和 $\beta$ 是相等的。

9. 根据权利要求5的单层或多层螺纹管,其中螺纹牙形与DIN标准130,部分1中的描述相符。

10. 根据权利要求1的单层或多层螺纹管,其中至少一种螺纹牙形为矩形。

11. 根据权利要求5的单层或多层螺纹管,其中每个牙顶和牙底的宽度都等于或大于2.0mm。

12. 根据权利要求1或5的单层或多层螺纹管,其中松脱强度高于6200N。

13. 根据权利要求1或5的螺纹管,其中所述管是单层管。

14. 根据权利要求13的螺纹管,具有两个带螺纹的末端,所述螺纹管特征在于具有下列的一组性质:

- 螺纹牙形独立地选自榫牙形和槽牙形;和

- 螺纹牙形独立地选自矩形牙形和与DIN标准103-部分1中所描述的牙形相符的牙形;和

- 标称外径 $d_n$ 为110~200mm;和

- 壁厚为7.00~11.00mm;和

- 榫螺纹牙形的剩余壁厚为 2.00 ~ 4.50mm, 而槽螺纹牙形的剩余壁厚为 2.40 ~ 5.00mm ;和

-  $110\text{mm} \leq d_n \leq 140\text{mm}$  的螺纹管的牙形的螺纹深度为 2.00mm, 而  $140\text{mm} < d_n \leq 200\text{mm}$  的螺纹管的牙形的螺纹深度为 2.6mm ;和

- 螺纹牙形的突出棱的宽度为 2.9mm 而槽的宽度为 3.1mm。

15. 根据权利要求 1、5 或 14 的单层或多层螺纹管作为地下水排水壁管的用途。

16. 根据权利要求 14 的单层或多层螺纹管, 其中榫螺纹牙形的剩余壁厚 (27) 相对于平均壁厚为 7% ~ 65%。

17. 根据权利要求 14 的单层或多层螺纹管, 其中槽螺纹牙形的剩余壁厚 (27) 相对于平均壁厚为 25% ~ 70%。

## 增强的聚丙烯管

[0001] 本发明涉及增强的聚丙烯管,该增强的聚丙烯管适合于内压管应用也适合无压管应用,如热水或冷水地下排水管和井管。

[0002] PVC 因为其在低生产成本下的良好加工性能和高的物理机械性能,是用于管和接头的最主要材料。然而,与 PVC 在热水和 / 或饮用供应线中的使用相关的缺点导致了替代解决方案的研究。聚乙烯和聚丙烯被证明能有效地提供合适的替代方案。

[0003] 众所周知,适合于管道的丙烯聚合物通常不具有良好的加工性能。

[0004] 被赋予良好加工性能的用于管道的丙烯聚合物组合物在国际专利申请 W02005/014713 中公开。所述组合物包含:

[0005] (1) 65 ~ 95% 结晶丙烯聚合物,选自丙烯均聚物和丙烯与 0.1 ~ 10% 的选自乙烯、 $C_4-C_{10}$   $\alpha$ - 烯炔及它们的混合物的  $\alpha$ - 烯炔的无规共聚物 and 三元共聚物,所述聚合物在环境温度不溶于二甲苯的量超过 85wt% 并且具有 4 ~ 13 的多分散性指数和大于 2.2dl/g 的特性粘度 ( $[\eta]$ ) 值;和

[0006] (2) 5 ~ 35% 乙烯与  $C_3-C_{10}$   $\alpha$ - 烯炔和任选的二烯的弹性体烯炔聚合物,该弹性体烯炔聚合物具有 15 ~ 85% 的乙烯含量和至少 1.4dl/g 的特性粘度 ( $[\eta]$ ) 值;

[0007] 其中结晶聚合物 (1) 的特性粘度值与弹性体聚合物 (2) 的特性粘度值之比为 0.45 ~ 1.6。

[0008] 由于其良好的抗冲击性能,所述丙烯聚合物组合物适合于套接管 (socket pipes) 的制造。然而对于掩埋应用中使用的管,如井管,由于较低的挖掘费用和较容易将管道送入所挖的洞中,所以尤其优选螺纹连接。

[0009] 已经惊奇地发现,通过将以上提到的丙烯聚合物组合物与特定数量的碳酸钙、滑石或硅灰石混合,可以得到单层或多层螺纹聚丙烯管,其显示出出乎意料的高松脱强度 (unthreading strength),同时保持高刚性和良好的抗冲击性能。

[0010] 因此,本发明提供了一种单层或多层螺纹管,其中至少一层由聚烯炔组合物制造,该聚烯炔组合物包含 (百分数的表达基于组分 (A) 和组分 (B) 之和):

[0011] (A) 65 ~ 90wt% 多相聚丙烯组合物,该多相聚丙烯组合物含有 (百分数的表达基于该聚丙烯组合物):

[0012] (1) 65 ~ 95wt% 丙烯聚合物,选自丙烯均聚物和丙烯与选自乙烯、 $C_4-C_{10}$   $\alpha$ - 烯炔及其混合物的共聚单体的共聚物和三元共聚物,所述聚合物包含 0.1 ~ 10wt% 的共聚单体单元,在 25°C 不溶于二甲苯的量超过 85wt%,具有 4 ~ 13 的多分散性指数和大于 2.2dl/g 的特性粘度 ( $[\eta]_1$ ) 值;和

[0013] (2) 5 ~ 35wt% 乙烯与丙烯或者  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ - 烯炔的烯炔聚合物,其具有 15 ~ 85wt% 的乙烯含量并且可溶于二甲苯中的部分的特性粘度 ( $[\eta]_2$ ) 至少为 1.4dl/g;

[0014] 其中丙烯聚合物 (1) 的特性粘度值与烯炔聚合物 (2) 的特性粘度值之比 ( $[\eta]_1/[\eta]_2$ ) 为 0.45 ~ 1.6;和

[0015] (B) 10 ~ 35wt% 至少一种选自碳酸钙、滑石、硅灰石或它们的混合物的填料。

[0016] 多相聚丙烯组合物优选地含有 85 ~ 92wt% 的丙烯聚合物 (1) 和 8 ~ 15wt% 的乙

烯聚合物 (2)。

[0017] 多相聚丙烯组合物的组分 (1) 和 (2) 中的  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ - 烯烃可以是直链的或支链的, 并且优选地选自 1- 丁烯、1- 戊烯、4- 甲基-1- 戊烯、1- 己烯和 1- 辛烯。

[0018] 优选地, 组分 (1) 在 25°C 不溶于二甲苯的量超过 90wt%, 更优选超过 95wt%。不溶于二甲苯中的聚合物的量根据以下描述的方法测量。

[0019] 当组分 (1) 是丙烯与  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ - 烯烃的共聚物或丙烯 / 乙烯 /  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ - 烯烃三元共聚物时, 典型地  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ - 烯烃的含量为 0.1 至少于 2.0wt%。根据优选实施方案, 组分 (1) 为等规丙烯均聚物。

[0020] 组分 (2) 可以任选地含有共轭或非共轭二烯, 如丁二烯、1,4- 己二烯和亚乙基-降冰片烯-1。当存在时, 二烯的量相对于组分 (2) 的重量典型地为 0.5 ~ 10wt%。

[0021] 优选地, 组分 (2) 是具有 20 ~ 80wt%, 更优选地为 35 ~ 60wt% 乙烯单元的乙烯 / 丙烯共聚物。

[0022] 多相聚丙烯组合物 (A) 典型地具有以下一组物理机械性能:

[0023] --MFR(230°C, 5Kg/ISO 1133) 小于 4.0 克 / 分钟, 优选地为 0.5 ~ 2.0 克 / 10 分钟; 和 / 或

[0024] --MFR(230°C, 2.16Kg/ISO 1133) 小于 5.0 克 / 10 分钟, 优选地为 0.01 ~ 1.5 克 / 10 分钟, 更优选地为 0.5 ~ 1.0 克 / 10 分钟; 和 / 或

[0025] -- 挠曲模量 (ISO 178, 7 天后) 高于 1600MPa, 优选高于 1800MPa, 更优选为 1800-2400MPa; 和 / 或

[0026] -- 缺口伊佐德冲击强度 (ISO 180/1A, 7 天后) 在 -20°C 高于 5kJ/m<sup>2</sup>, 优选地为 5 ~ 20 kJ/m<sup>2</sup>; 和 / 或

[0027] -- 屈服拉伸应力 (50 毫米 / 分钟 / ISO 527-1、-2, 7 天后) 大于 29MPa, 优选地为 29 ~ 40MPa; 和 / 或

[0028] -- 屈服拉伸伸长率 (50 毫米 / 分钟 / ISO 527-1、-2, 7 天后) 大于 5%, 优选地大于 8%, 更优选地为 8 ~ 20%。

[0029] 以上提到的拉伸性能在根据下文描述方法制备的注塑试样上测量。

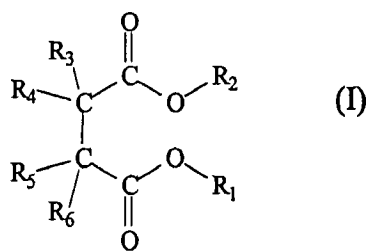
[0030] 多相聚丙烯组合物 (A) 可以通过顺序聚合在至少两阶段中制备, 每一个后续聚合阶段都在之前紧接着的聚合反应中形成的聚合物材料的存在下进行, 其中均聚物共聚物或三元共聚物 (1) 通常在至少一个第一聚合阶段中制备而共聚物 (2) 通常在至少一个第二聚合阶段中制备。

[0031] 每个聚合阶段都在茂金属或, 优选地, 在高度立体有择的多相 Ziegler-Natta 催化剂的存在下进行。Ziegler-Natta 催化剂适合生产多相聚丙烯组合物 (A), 该多相聚丙烯组合物包含含有至少一种具有至少一个钛-卤键的钛化合物和至少一种电子给体化合物 (内部给体) 的固体催化剂组分, 二者均负载在氯化镁上。Ziegler-Natta 催化剂体系进一步包含作为必要助催化剂的有机铝化合物和任选的外部电子给体化合物。

[0032] 合适的催化剂体系在欧洲专利 EP45977、EP361494、EP728769、EP1272533 和国际专利申请 WO 00/63261 中有描述。

[0033] 优选地, 固体催化剂组分含有 Mg、Ti、卤素和选自式 (I) 的琥珀酸酯的电子给体:

[0034]



[0035] 其中,基团  $R_1$  和  $R_2$ ,彼此相同或不同,为  $C_1$ - $C_{20}$  直链或支链烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团,任选地含有杂原子;基团  $R_3$ - $R_6$ ,彼此相同或不同,为氢或  $C_1$ - $C_{20}$  直链或支链烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团,任选地含有杂原子,而与相同碳原子键接的基团  $R_3 \sim R_6$  可以连接在一起形成环。

[0036]  $R_1$  和  $R_2$  优选地为  $C_1$ - $C_8$  烷基、环烷基、芳基、芳烷基和烷芳基基团。尤其优选地是其中  $R_1$  和  $R_2$  是选自伯烷基和特别是支化伯烷基的化合物。合适的  $R_1$  和  $R_2$  基团的例子是甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、新戊基、2-乙基己基。尤其优选地是乙基、异丁基和新戊基。

[0037] 优选的一类由式 (I) 描述的化合物是那些其中  $R_3 \sim R_5$  是氢而  $R_6$  是具有 3~10 个碳原子的支化烷基、环烷基、芳基、芳烷基和烷芳基基团的化合物。在式 (I) 的化合物中另一类优选的化合物是那些其中  $R_3 \sim R_6$  中至少两个基团不是氢而且选自任选地含有杂原子的  $C_1$ - $C_{20}$  直链或支链烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团的化合物。尤其优选地是其中两个非氢基团与同一碳原子键接的化合物。进一步地,其中至少两个非氢基团与不同的碳原子即  $R_3$  和  $R_5$  或  $R_4$  和  $R_6$  键接的化合物,也特别优选。

[0038] 根据优选方法,固体催化剂组分可以通过将式  $Ti(OR)_{n-y}X_y$  的钛化合物与衍生自式  $MgCl_2 \cdot pROH$  的加合物的氯化镁反应制备,其中  $n$  是钛的化合价而  $y$  是 1~ $n$  之间的数,优选  $TiCl_4$ ,  $p$  是 0.1~6 之间的数,优选地为 2~3.5,而  $R$  是具有 1~18 个碳原子的烃基团。所述加合物可以在与该加合物不溶混的惰性烃的存在下通过将醇和氯化镁混合而适宜地制备成球状,操作在搅拌条件下在加合物的熔融温度 (100~130 $^{\circ}C$ ) 进行。然后,乳液被迅速冷却,从而使球状颗粒形式的加合物固化。根据该方法制备的球形加合物的例子在 US 4,399,054 和 US 4,469,648 中有描述。这样获得的加合物能够直接与  $Ti$  化合物反应或者它可以预先进行热控制的脱醇作用 (80-130 $^{\circ}C$ ) 以获得其中醇的摩尔数一般小于 3,优选地为 0.1~2.5 的加合物。与钛化合物的反应可以通过将加合物 (脱醇的或直接使用) 悬浮在冷的  $TiCl_4$  (通常为 0 $^{\circ}C$ ) 中进行;将混合物加热到 80~130 $^{\circ}C$  并在此温度保持 0.5~2 小时。用  $TiCl_4$  进行的处理可以进行一次或多次。内部给体可以在用  $TiCl_4$  处理的过程中加入并且用电子给体化合物进行的处理可以重复一次或多次。通常,使用相对于  $MgCl_2$  摩尔比为 0.01~1,优选地为 0.05~0.5 的式 (I) 的琥珀酸酯。球形催化剂组分的制备在例如欧洲专利申请 EP-A-395083 和国际专利申请 W098/44009 中有描述。由上述方法获得的固体催化剂组分呈现通常为 20~500 米<sup>2</sup>/克并且优选地为 50~400 米<sup>2</sup>/克的表面积 (通过 B. E. T. 方法),和高于 0.2 厘米<sup>3</sup>/克,优选地为 0.2~0.6 厘米<sup>3</sup>/克的总孔隙率 (通过 B. E. T. 方法)。由半径不超过 10.000  $\text{\AA}$  的孔引起的孔隙率 (Hg 法) 通常为 0.3~1.5 厘米<sup>3</sup>/克,优选地为 0.45~1 厘米<sup>3</sup>/克。

[0039] 有机铝化合物优选地为选自三烷基铝化合物的烷基-铝,如举例来说三乙基铝、三异丁基铝、三-正丁基铝、三-正-己基铝、三-正-辛基铝。也有可能使用三烷基铝和

烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物如  $AlEt_2Cl$  和  $Al_2Et_3Cl_3$  的混合物。

[0040] 优选的外部电子给体化合物包括硅化合物、醚、酯如 4-乙氧基苯甲酸乙酯、胺、杂环化合物特别是 2,2,6,6-四甲基哌啶、酮和 1,3-二醚。另一类优选的外部给体化合物是式  $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$  的硅化合物,其中 a 和 b 是 0~2 的整数,c 是 1~3 的整数而 (a+b+c) 的和为 4; $R^5$ 、 $R^6$ 、和  $R^7$  是具有 1~18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基基团,任选含有杂原子。尤其优选的是甲基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷和 1,1,1-三氟丙基-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷和 1,1,1-三氟丙基-metil-二甲氧基硅烷。外部电子给体化合物的使用量为提供 0.1~500 的有机铝化合物与上述电子给体化合物的摩尔比。

[0041] 聚合过程可以在气相和 / 或液相中,在连续或间歇式反应器,如流化床或淤浆反应器中进行。例如,可以使用液态丙烯作为稀释剂在液相中进行丙烯聚合物 (1) 的聚合,而用于获得组分 (2) 的共聚合阶段则在气相中进行,除了单体的部分脱气外没有中间阶段。或者,所有顺续聚合阶段都在气相中进行。聚合步骤的反应时间、温度和压力并不关键,但是制备组分 (1) 和 (2) 的温度,其可以相同或不同,通常为  $50^\circ C \sim 120^\circ C$ 。如果聚合在气相中进行,聚合压力优选地为 0.5~12MPa。催化体系可以与少量的烯烃预接触(预聚合)。丙烯聚合物组合物的分子量通过使用已知的调节剂,如氢调节。

[0042] 根据优选实施方案,丙烯聚合物 (1) 通过在至少两个互相连接的聚合区中进行的气相聚合方法生产,所述聚合方法在欧洲专利 EP 782587 中有描述,和组分 (2) 通过气相聚合方法生产。

[0043] 该方法在第一和第二互相连接的聚合区中进行,在催化剂体系的存在下丙烯、乙烯和 / 或  $\alpha$ -烯烃被注入其中而生产的聚合物从其中排出。增长的聚合物颗粒在快速流化条件下流经第一个所述聚合区(上升器),离开所述第一聚合区并进入第二所述聚合区(下降器),在重力作用下它们以稠密的形式流过第二聚合区,离开所述第二聚合区并被再次导入所述第一聚合区,这样在两个聚合区之间建立聚合物循环。通常,第一聚合区中的快速流化条件通过在将增长的聚合物再次导入所述第一聚合区的再次导入点之下注入单体气体混合物建立。输送气体进入第一聚合区的速率高于在操作条件下的输送速率并且一般为 2~15 米/秒。在第二聚合区中,其中聚合物在重力作用下以稠密的形式流动,达到接近聚合物本体密度的高固体密度值;因此沿着流动方向能够获得正向增长的压力,使得无需借助机械方式而将聚合物再次导入第一反应区成为可能。以这种方式,建立起“环”循环,其由两个聚合区之间的压力平衡和引入体系中的压头损失限定。任选地,在聚合方法中提供某些手段,这些手段可以完全或部分防止上升器中存在的气体混合物进入下降器,从而将具有与上升器中存在的气体混合物不同组成的气体和 / 或液体混合物引入下降器中。所述方法在国际专利申请 W000/02929 中有描述。任选地,将一种或多种惰性气体,如氮气或脂肪烃,保持在聚合区中,惰性气体的量要使得惰性气体的分压之和优选地为气体总压力的 5~80%。操作参数是那些在气相烯烃聚合方法中常用的参数,例如温度通常为  $50^\circ C \sim 120^\circ C$ 。该方法可以在 0.5~10MPa,优选地为 1.5~6MPa 的操作压力下实施。优选地,将各种催化剂组分在所述第一聚合区的任意位置加入第一聚合区。然而,它们也可以在第二聚合区的任何位置加入。本领域已知的分子量调节剂,特别是氢,可以用于调节增长的聚合物的分子量。在第二阶段,在来自前一聚合步骤的聚合物材料和催化剂体系的存在下在常

规流化床气相反应器中生产组分 (2)。将聚合混合物从下降器释放到气-固分离器,并且随后加入在常规温度和压力条件下操作的流化床气相反应器中。

[0044] 制备多相聚丙烯组合物 (A) 的另外的方法在国际专利申请 W02005/014713 中有描述。

[0045] 多相聚丙烯组合物 (A) 可以进一步含有聚烯烃领域惯用的添加剂,如抗氧化剂、光稳定剂、成核剂、抗酸剂、着色剂和填料。

[0046] 聚烯烃组合物含有 65 ~ 90wt%, 优选地为 73 ~ 87wt%, 更优选地为 78 ~ 85wt% 的组分 (A) 和 10 ~ 35wt%, 优选地为 13 ~ 27wt%, 更优选地为 15 ~ 22wt% 的组分 (B)。所述组分 (B) 优选地为碳酸钙。

[0047] 将组分 (B) 以粉末或粒状形式加入多相聚丙烯组合物 (A), 其中粒状颗粒可以是被包覆的, 典型地被硬脂酸包覆, 或是未包覆的。或者, 可以将组分 (B) 作为母料组合物加入。此处母料组合物是指包含细分散在聚合物基质中的高数量碳酸钙、滑石、硅灰石或它们的混合物的组合物。

[0048] 根据本发明的单层或多层螺纹管通过常规方式生产, 即在单螺杆或双螺杆挤出机中在高剪切条件下挤出。组分 (A) 和组分 (B) 可以在常规配混将单元中预混以获得供给挤出机的粒料。或者, 可以将它们同时或分布计量直接供给挤出机, 进入相同或不同的设备区域 (直接挤出)。挤出 (熔体) 温度通常为 180 ~ 250°C。挤出的管通常送入校准 / 冷却单元, 切成想要的长度, 接着送入常规车螺纹单元 (threading unit)。管用常规添加剂, 如着色剂和填料, 可以任选地在挤出过程中加入熔融的共混物中。

[0049] 参照附图对本发明的单层或多层螺纹管进行描述, 所述附图是为了达到说明的目的给出, 而非限制本发明。

[0050] 图 1 是本发明的螺纹管的优选的螺纹结合处的图例。

[0051] 图 2 是本发明的螺纹管梯形螺纹牙形的优选实施方案的图例。

[0052] 本发明的单层或多层螺纹管在一端具有至少一个螺纹区。螺纹区可以具有任何常规用于螺纹管的螺纹牙形, 如梯形、矩形或圆形 (rounded)。螺纹牙形可以是“榫 (tongue)” (螺栓螺纹), 在外管壁边缘上具有突出的棱, 如图 1 中螺纹牙形 (11), 或“槽” (螺母螺纹), 在内管壁边缘上具有槽, 如螺纹牙形 (12)。

[0053] 在第一优选实施方案中, 本发明单层或多层螺纹管的所述至少一个螺纹牙形为具有平牙顶和牙底的梯形。参照图 2, 梯形螺纹牙形 (20) 的每个牙顶 (21) 都位于面 (23) (也称第一面) 中, 而每个牙底 (22) 都位于面 (24) (也称第二面) 中。所述面 (23) 和 (24) 优选地与管壁 (25) 平行。由每个梯形棱的斜边和与所述面 (24) 垂直的面所形成的角 ( $\alpha$ ) 和 ( $\beta$ ), 彼此可以相同或不同, 并独立地为  $0.1^\circ \sim 45^\circ$ 。优选地角  $\alpha$  和  $\beta$  相等。根据另外的优选实施方案, 本发明的螺纹管的梯形螺纹牙形与 DIN 标准 103- 部分 1 (1977.04) 中的描述相符。

[0054] 在第二优选实施方案中所述至少一个螺纹牙形具有矩形牙顶和牙底。

[0055] 本发明的管的榫螺纹牙形优选地具有相对于平均壁厚为 7% ~ 65%, 优选地为 10% ~ 40% 的剩余壁厚  $e_t$  (27)。槽螺纹牙形可以具有相对于平均壁厚  $e_n$  为 25% ~ 70%, 优选地为 30% ~ 45% 的剩余壁厚  $e_g$  (27)。对于本发明的范围, 剩余壁厚定义为围绕螺纹牙形圆周规则地间隔开并在同一截面中, 对应螺纹牙形牙底的壁厚测量值的算术平均, 而平



均壁厚定义为围绕管圆周规则地间隔开并在同一未螺纹化截面中,数个壁厚测量值的算术平均。

[0056] 螺纹牙形的螺纹深度  $H(26)$  的值根据管的平均壁厚和根据槽和 / 或榫牙形的剩余壁厚而不同 ;所述值可以由以下公式 (I) 得到 :

$$[0057] \quad e_g + e_t + H \leq e_n \quad (I)$$

[0058] 对于在一端具有一个榫牙形而在另一端具有一个槽牙形的管,式 (I) 中螺纹深度  $H$  与榫和槽牙形的剩余壁厚之和等于管的平均壁厚。

[0059] 牙顶和牙底的宽度可以相同或不同。每个牙顶 (21) 和每个牙底 (22) 的宽度彼此独立地等于或大于 2.0 毫米,尤其优选地为 2.0 ~ 20.00 毫米,更优选地为 2.0 ~ 10.00,特别优选地为 2.5 ~ 4.0 毫米。典型地,螺纹牙形的所有牙顶都具有相同的宽度并且螺纹牙形的所有牙底都具有形同的宽度。牙顶的宽度在突出棱的顶部测量而牙底的宽度在槽的底部测量。

[0060] 本发明的螺纹管的标称外径通常为 50 ~ 2000 毫米,优选地为 100 ~ 1000 毫米,更优选地为 110 ~ 500 毫米。对于本发明的范围,标称外径  $d_n$  是大致等于制造外径值的方便约数 (round number),制造外径定义为在管的任何位置通过截面的外径测量值。

[0061] 带螺纹部分可以具有任何想要的长度,优选地所述长度包含在 5 5.0 ~ 75.0 毫米范围内。

[0062] 本发明的螺纹管的长度并不是非常关键,但是本发明的螺纹管的长度通常为 3.0 ~ 5.0 米。

[0063] 优选地,本发明的单层或多层螺纹管具有 5 ~ 33 的 SDR(标准尺寸比)值,优选地 SDR 值为 17 ~ 25。SDR(标准尺寸比)是标称直径与最小壁厚之比。最小壁厚是在所给管截面处测得的壁厚最小值。

[0064] 管密封元件 (O-环)、管螺纹保护器和螺杆 - 螺纹增强环可以任选地存在。

[0065] 当加入所述组合物中的组分 (B) 的含量提高时,生产本发明的单层或多层螺纹管的聚烯烃组合物在屈服和断裂拉伸应力 (根据 ISO 标准 527 测量) 降低。已经惊奇地发现,由所述聚烯烃组合物生产的本发明螺纹管的松脱强度特别高并且随着组分 (B) 在聚烯烃组合物中的加入量的提高而提高,其中所述聚烯烃组合物包含多相组合物 (A) 以及特定量的组分 (B)。

[0066] 本文中松脱强度指使通过榫和槽接头连接的螺纹管的螺杆螺纹完全松开施加的力的最大值。对于本发明的目的,松脱强度根据下文描述的方法测量。本发明的管的松脱强度优选地高于 6200N,更优选地高于 7500N。

[0067] 本发明的螺纹管的环刚度 (SN) 随着组分 (B) 在聚烯烃组合物中数量的提高而提高。如果与常规的具有相同 SN 值,即相同强度性能的聚丙烯管相比,本发明的螺纹管可具有更薄的壁。因此,本发明螺纹管的制造可需要较少的聚合物材料,意即优于常规聚丙烯管的有效成本改进。本发明的单层或多层螺纹管的环刚度值优选地高于 24.0KN/m<sup>2</sup>;对应于本发明的螺纹管的螺纹区,SN 值也优选地高于 24.0KN/m<sup>2</sup>。

[0068] 优选地,本发明的螺纹管是单层管。

[0069] 根据特别优选的实施方案,本发明的螺纹管为具有两个带螺纹末端的单层管,该螺纹管的特征在于具有下列的一组性质:

- [0070] -- 螺纹牙形可以独立地选自榫牙形和槽牙形 ;和
- [0071] -- 螺纹牙形独立地选自自由矩形牙形和与 DIN 标准 103- 部分 1 (1977. 04) 中所描述的牙形相符的牙形所组成的组 ;和
- [0072] -- 标称外径 ( $d_n$ ) 为 110 ~ 200mm ;和
- [0073] -- 平均壁厚为 7.00 ~ 11.00mm ;和
- [0074] -- 当螺纹牙形为榫接头时螺纹牙形的剩余壁厚为 2.00 ~ 4.50mm, 而当螺纹牙形为槽接头时剩余壁厚为 2.40 ~ 5.00mm ;和
- [0075] -- 具有  $110\text{mm} \leq d_n \leq 140\text{mm}$  的螺纹管的牙形的螺纹深度为 2.00mm, 而对于  $140\text{mm} < d_n \leq 200\text{mm}$  的螺纹管螺纹深度为 2.6mm ;和
- [0076] -- 螺纹牙形的突出棱优选地宽度为 2.9mm 而槽的宽度为 3.1mm.
- [0077] 优选地, 螺纹牙形由 9 个棱和 9 个槽组成。特别优选的实施方案中所述单层管的 SDR 值为 15-29, 优选为 21-23。特别优选的实施方案的单层管的螺纹深度和榫和 / 或槽牙形的剩余壁厚应该优选地满足公式 (I)。
- [0078] 本发明的单层或多层螺纹管可以方便地用于压力或无压 (重力) 用途。当用作地下水排水装置的壁管时, 本发明的单层或多层螺纹管优选地由密度 (体积质量) 等于或高于  $0.95\text{Kg}/\text{dm}^3$ , 优选等于或高于  $1.00\text{Kg}/\text{dm}^3$  的聚烯烃组合物生产。
- [0079] 给出以下的实施例以说明而非限制本发明。
- [0080] 实施例
- [0081] 丙烯聚合物材料和管的数据通过以下方法获得 :
- [0082] 溶于二甲苯的分数 (X. S.)
- [0083] 将 2.5 克聚合物和 250 毫升邻二甲苯放入装备有冷凝器和磁力搅拌器的玻璃烧瓶中。在 30 分钟内将温度升高至溶剂的沸点。所获得的溶液在回流和搅拌下再保持 30 分钟。然后将密闭的烧瓶在冰水浴中保持 30 分钟, 并在  $25^\circ\text{C}$  的恒温水浴中保持 30 分钟。将这样获得的固体用快速滤纸过滤并将 100 毫升滤液倒入预先称重过的铝容器中, 将该铝容器在氮气流中在加热板上加热, 通过蒸发除去溶剂。然后将容器保存在真空的  $80^\circ\text{C}$  的炉中直到获得恒定的重量。将剩余物称重以确定溶于二甲苯的聚合物百分数。二甲苯不溶分数通过相对于起始样品重量的差进行计算。
- [0084] 共聚单体含量 :通过红外光谱测定。
- [0085] 注入气体的摩尔比 :通过气相色谱测定。
- [0086] 份额 (split) :份额是相对于聚合物组合物的总量在相关的聚合步骤中生产的聚合物的量。
- [0087] 熔体流动速率 (MFR) :根据 ISO1133 测定。
- [0088] 特性粘度 :在  $135^\circ\text{C}$  四氢化萘中测定。
- [0089] 多分散性指数 (PI)
- [0090] 通过 Rheometrics (USA) 销售的平板流变仪, 型号 RMS-800, 在  $200^\circ\text{C}$  温度测定, 在从 0.1 弧度 / 秒升高到 100 弧度 / 每秒的振动频率操作。通过以下等式可从交叉模量 (crossover modulus) 得到 P. I. :
- [0091]  $P. I. = 10^5/G_c$
- [0092] 其中  $G_c$  是交叉模量, 定义为  $G' = G''$  时的值 (以 Pa 表达), 其中  $G'$  是储能模量而

G”是损耗模量。

[0093] 挠曲和拉伸模量:根据 ISO 178 测定。

[0094] 屈服和断裂应力,屈服延伸率(对于聚烯烃):根据 ISO 527 测定。

[0095] 缺口伊佐德抗冲击强度:根据 ISO 180/1A 测定。

[0096] 管的断裂应力和伸长率:根据 ISO 6259-1/3 测定。

[0097] 环刚度:根据 ISO 9969 测定,在 5 毫米/分钟弯曲速度下,外径弯曲 3%。

[0098] 松脱强度:

[0099] 松脱强度根据以下方法测量。标称外径为 160mm 的管的两个切断段,每个切断段的长度为 200mm,以具有根据 DIN 4925-部分 2(1994)的螺纹牙形的带螺纹的榫和槽接头连接,所述螺纹牙形具有:

[0100] --2.6mm 的螺纹深度;

[0101] --9 个棱和 9 个槽;

[0102] --突出棱的宽度为 2.9mm;

[0103] --槽的宽度为 3.1mm。

[0104] 将金属栓插入位于离每个管的切断段边缘 100mm 的中心处的栓孔中并将两个切断段以恒定的速率 10 毫米/分钟拉开。所施加的力通过测力计(Zwick)在  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  测定。每个样品测试三个样条,三次测试的算术平均即为松脱强度值。

[0105] 管的冲击测试:根据 UNI EN 744(重量 = 3.750Kg,高度 = 2m,半球形钢镖  $\Phi 25\text{mm}$ )测定。数字表示对测试样条不造成破坏的连续冲击次数。

[0106] 催化剂的制备:

[0107] 在实施例中使用的固体催化剂根据国际专利申请 W02005/014713 中的实施例 1 制备。

[0108] 聚合

[0109] 多相聚丙烯组合物(A)通过在作为助催化剂的三乙基铝(TEAL)和作为外部给体的二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)的存在下聚合丙烯与乙烯制备。TEAL/DCPMS 的重量比为 3,而 TEAL/催化剂组分的重量比为 5。

[0110] 聚合在两个反应步骤中进行,其中丙烯均聚物(组分(1))通过在如欧洲专利 EP 782587 中描述的至少两个相互连接的聚合区中进行的气相聚合方法在常规压力下生产;将丙烯均聚物从第一反应器中放出,送入气-固分离器并将固体送入流化床气相反应器,在其中生产乙烯/丙烯共聚物(组分(2))。从第二个聚合步骤出来的聚合物颗粒经过蒸汽处理以除去未反应的单体,并在常规设备中干燥和造粒。所获得的聚丙烯多相组合物的有效聚合条件、特性和机械性能示于表 1。

[0111] 实施例 1 和 2

[0112] 将多相聚丙烯组合物与碳酸钙在常规配混单元中配混,然后加入平行单螺杆( $\Phi 75$ )管挤出机(Bandera)中,操作条件如表 3 所示。接着将管在常规车螺纹单元车螺纹。

[0113] 对比实施例 1

[0114] 将造粒的聚丙烯多相组合物加入管挤出机而不加入组分(B),然后如实施例 1 和 2 中所述制造管并车螺纹。

[0115] 报告于表 1 中的多相聚丙烯组合物(A)的拉伸性能和表 2 中报告的聚烯烃组合物

的拉伸性能在根据 ISO 294/1 和 ISO 1873 的方法制备的注塑样条上测试的。

[0116] 管的特性是在单层螺纹管的两个切断段上进行的,所述单层螺纹管标称外径为 160mm,两个切断段以具有根据 DIN 4925- 部分 2(1994) 的螺纹牙形的带螺纹的榫和槽接头连接,所述螺纹管的特征在于具有以下特点:

[0117] -- 螺纹深度为 2.6mm;

[0118] --9 个棱和 9 个槽;

[0119] -- 突出棱的宽度为 2.9mm;

[0120] -- 槽的宽度为 3.1mm。

[0121] 实施例 1 和 2 以及对比实施例 1 的管的特征与机械性能一起总结于表 2 中。

[0122] 表 1

组分 (1)		
温度	°C	80
H2/C3	mol/mol	0.06-0.08
份额	wt%	90
MFR (230°C, 5 Kg)	g/10 min	1.6
P.I.		6.2
X.S.	wt%	1.6
$[\eta]_1$	dl/g	3.2
组分 (2)		
温度	°C	70
份额	wt%	10
C2-/C2-+C3-	mol/mol	0.41
C2	wt%	51
$[\eta]_2$	dl/g	3.6
聚丙烯组合物		
C2	wt%	5.1
$[\eta]_1/[\eta]_2$		0.89
MFR (230°C, 5 Kg)	g/10 min	1.3
MFR (230°C, 2.16 Kg)	g/10 min	0.3
挠曲模量 (*)	MPa	1848
屈服拉伸应力 (50 mm/min) (*)	MPa	31.2
屈服伸长率 (50 mm/min) (*)	%	8.5
缺口伊佐德冲击强度 23°C (*)	kJ/m <sup>2</sup>	42
0°C (*)	kJ/m <sup>2</sup>	26
-20°C (*)	kJ/m <sup>2</sup>	9

[0123]

[0124] (\*) 7 天后测得的值

[0125] 表 2

[0126]

		Ex.1	Ex.2	对比 Ex.1
聚烯烃组合物的特征				
CaCO <sub>3</sub>	wt%	20	30	0
密度	Kg/dm <sup>3</sup>	1.076	1.171	0.919
挠曲模量 <sup>(*)</sup>	MPa	1651	1840	1444
拉伸模量 <sup>(*)</sup>	MPa	1604	1745	1413
屈服应力 <sup>(*)</sup>	MPa	22.5	20.3	28.0
屈服伸长率 <sup>(*)</sup>	%	5.0	4.5	6.0
断裂应力 <sup>(*)</sup>	MPa	18.3	16.8	23.1
管				
外径	mm	161.3	161.4	161.1
标称外径	mm	160	160	160
平均壁厚	mm	8.4	9.0	8.5
最小壁厚	mm	7.1	7.2	7.3
SDR		22.5	22.2	21.9
残余壁厚 榫	mm	2.2	2.6	2.3
槽	mm	3.3	3.4	3.3
MFR (230°C, 2.16 Kg)	g/10 min	0.95	1.06	0.28
环刚度 (SN) 在管上	kN/m <sup>2</sup>	25.87	36.29	23.51
在管螺纹上	kN/m <sup>2</sup>	25.63	36.05	23.23
断裂应力	MPa	16.7	16.8	19.9
断裂伸长率	%	108.18	148.12	60.56
冲击测试	冲击次数	104	104	104
松脱强度	N	6510 <sup>(**)</sup>	7769 <sup>(**)</sup>	5912

[0127] (\*) 48 小时后测量的值

[0128] (\*\*) 接合处松脱而没有破坏螺纹牙形。在测试结束时,可以重新拧上榫和槽接头。

[0129] 表 3

[0130]

螺杆速度	rpm	40
压力	MPa	15.5
速度	m/min	0.60
挤出机入口温度	°C	40
挤出机温度 (1 - 5 区)	°C	215
熔体温度	°C	187
模头温度(A - F 区)	°C	200 - 220
冷却/校准单元压力	MPa	-0.048
		-0.025
冷却/校准单元温度	°C	22

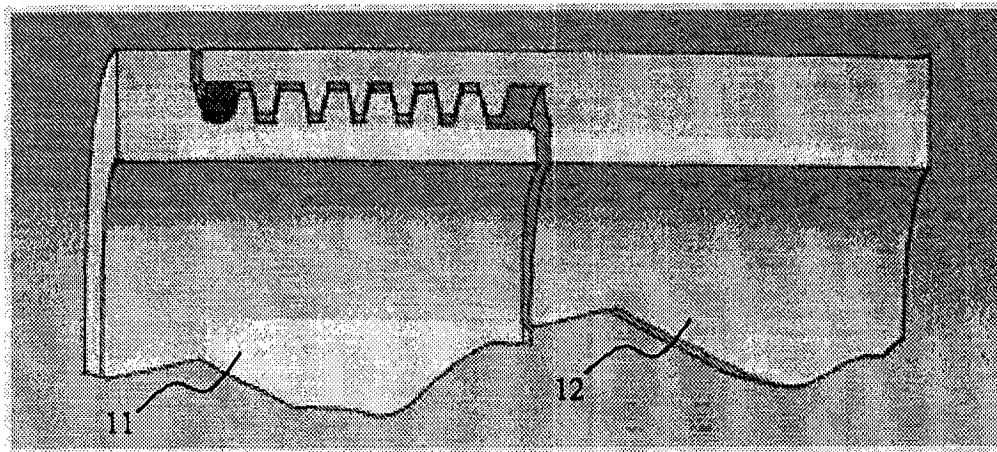


图 1

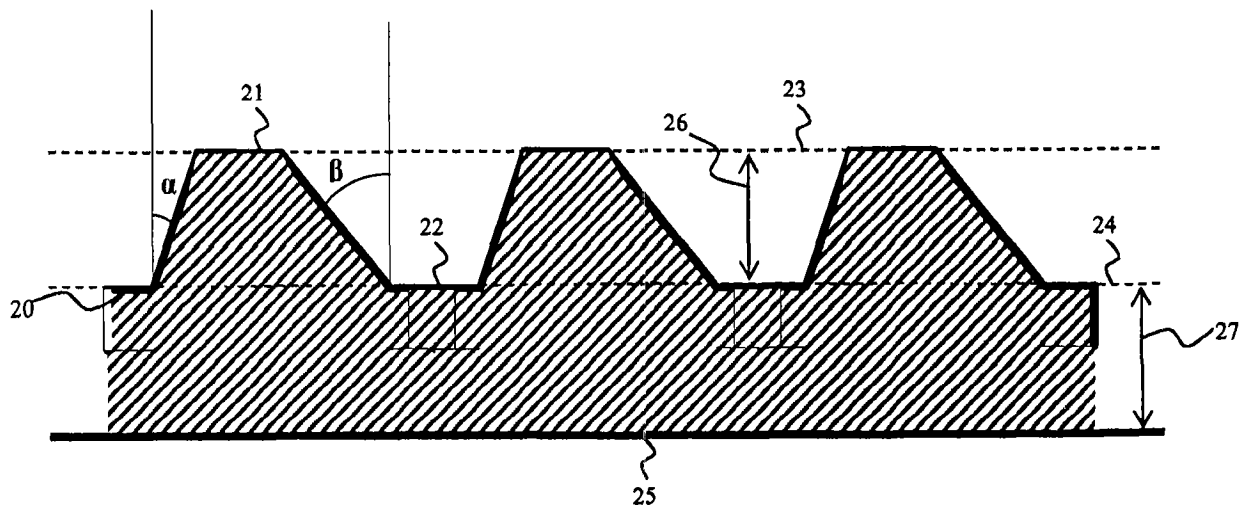


图 2