

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201700555 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.08.31

(51) Int. Cl. C08L 23/14 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2016.05.13

(54) КОМПОЗИЦИЯ СОПОЛИМЕРА ПРОПИЛЕНА

(31) 15169897.4

(32) 2015.05.29

(33) EP

(86) PCT/EP2016/060853

(87) WO 2016/192960 2016.12.08

(71) Заявитель:

БОРЕАЛИС АГ (AT)

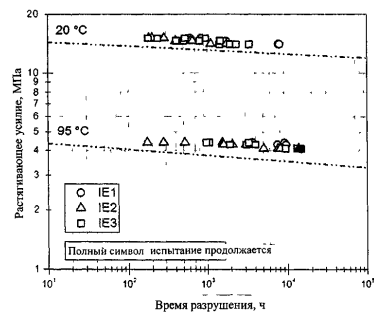
(72) Изобретатель:

Браун Херманн, Борагно Лука,
Бернрентнер Клаус (AT), Мартин
Санна, Суикканен Тинна (FI),
Стадлбауэр Вольфрам (AT)

(74) Представитель:

Шилан К.А. (RU)

(57) Композиция сополимера пропилена, содержащая неупорядоченный сополимер пропилена (A), неупорядоченный сополимер пропилена (B) и необязательную добавку(и), подходящую для труб высокого давления.



A1

201700555

201700555

A1

КОМПОЗИЦИЯ СОПОЛИМЕРА ПРОПИЛЕНА

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к новой композиции сополимера пропилена, подходящей для применения в трубах и изделиях, содержащих указанную композицию сополимера пропилена.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ

Неупорядоченные сополимеры пропилена по существу подходят для применения в области получения труб высокого давления для горячей и холодной воды, наряду с трубами для промышленных трубопроводов, поскольку неупорядоченные сополимеры среди прочего обладают хорошим сопротивлением ползучести.

В области получения труб высокого давления трубы также должны отвечать требованиям по другим механическим свойствам, таким как достаточная ударная прочность и сопротивление давлению.

Однако хорошо известно, что увеличение одного из свойств ударной прочности и сопротивления давлению, как правило, ухудшает другое.

Соответственно, неупорядоченные сополимеры пропилена, например, могут иметь ограничения в определенных применениях в области труб высокого давления.

В EP2067798 Borealis описывается композиция нуклеированного полипропилена для труб, содержащая зеленый пигмент. Полипропилен может представлять гомополимер пропилена, неупорядоченный пропиленовый полимер или гетерофазный пропиленовый полимер. Не приводится подробного описания полипропиленового полимера.

Для удовлетворения растущих потребностей при конечном применении продолжает существовать потребность в дополнительных композициях сополимера полипропилена с улучшенным балансом ударной прочности и сопротивления давлению.

ЧЕРТЕЖИ

Фиг. 1 иллюстрирует сопротивление давлению образца трубы по сравнению с эталонными линиями в стандартах ISO 15874-2 (2013, Fig.4) для сертификации сопротивления давлению.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Соответственно, настоящее изобретение относится к композиции сополимера пропилена, выбранной из:

- композиции полипропилена (а), содержащей, предпочтительно состоящей из:
 - мультимодального полипропилена (а), содержащего, предпочтительно состоящего из:
- (А) неупорядоченного сополимера пропилена с:
- MFR₂ от 0,01 до 0,5 г/10 минут (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг, 230°C),

- одним или более сомономером(ами), выбранным из этилена или C₄-C₁₀ альфа-олефина с содержанием сомономера от 5,5 до 9 мол.%;

(B) неупорядоченного сополимера пропилена с:

- MFR₂ от 0,1 до 15 г/10 минут (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг, 230°C),

- одним или более сомономером, выбранным из этилена или C₄-C₁₀ альфа-олефина;

где неупорядоченный сополимер пропилена (A) имеет более низкую MFR₂ и более высокое содержание сомономеров по сравнению с неупорядоченным сополимером пропилена (B);

(C) необязательного β-нуклеирующего агента; и

(E) необязательных дополнительных добавок, иных чем необязательный β-нуклеирующий агент (C);

где композиция сополимера пропилена имеет MFR₂ от 0,15 до 0,30 г/10 минут и содержание сомономера от 2,8 до 9,9 мол.%; или

- композиции полипропилена (b) содержащей, предпочтительно состоящей из:

- мультимодального полипропилена (b), содержащего, предпочтительно состоящего из:

(A) неупорядоченного сополимера пропилена,

(B) неупорядоченного сополимера пропилена; где неупорядоченный сополимер пропилена (A) имеет более низкую MFR₂ и более высокое содержание сомономеров по сравнению с неупорядоченным сополимером пропилена (B);

(C) β-нуклеирующего агента; и

(E) необязательных дополнительных добавок, иных чем β-нуклеирующий агент (C);

где композиция сополимера пропилена имеет MFR₂ от 0,15 до 0,30 г/10 минут и содержание сомономера от 2,8 до 9,9 мол.%; и

где композиция сополимера пропилена по меньшей мере частично кристаллизована в β-модификацию при использовании указанного β-нуклеирующего агента и имеет $B > 0,6$, где B определяется, как описано ниже в части Методов определения.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «композиция сополимера пропилена» также указывается, как «композиция по настоящему изобретению». Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «композиция полипропилена (a)» также указывается, как «композиция PP (a)».

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «композиция полипропилена (b)» также указывается, как «композиция PP (b)».

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «неупорядоченный сополимер пропилена (A)» также указывается, как «компонент (A)».

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «неупорядоченный сополимер пропилена (B)» также указывается, как «компонент (B)».

Композиция по настоящему изобретению является мультимодальной относительно

компонентов сополимера пропилена. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «мультимодальный» означает, что пропиленовый полимер, присутствующий в композиции по настоящему изобретению, имеет по меньшей мере два полимерных компонента, которые отличаются по меньшей мере относительно 1) MFR и 2) по содержанию сомономера.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что комбинация неупорядоченного сополимера пропилена (А) и неупорядоченного сополимера пропилена (В), где неупорядоченный сополимер пропилена (А) имеет более низкую MFR_2 и более высокое содержание сомономеров по сравнению с неупорядоченным сополимером пропилена (В), как указано выше, ниже или в формуле изобретения, в результате позволяет достичь улучшенного баланса ударная прочность-сопротивление давлению конечной композиции сополимера пропилена, то есть, например, улучшенной ударной прочности с надрезом (при 0°C) с сохранением, при этом хорошего сопротивления давлению.

Улучшенная ударная прочность выражена в описании настоящей патентной заявки, как ударная прочность с надрезом, как определено в части «Методы определения», и сопротивление давлению выражено в виде уравнения, как приведено ниже и части «Методы определения» для описания кривой растягивающего напряжения. Сопротивление давлению также проиллюстрировано на Фиг. 1

Настоящее изобретение также относится к изделию, содержащему, предпочтительно состоящему из композиции по настоящему изобретению. Предпочтительно изделие представляет трубу или фитинги для труб, предпочтительно трубу или фитинг для трубы высокого давления, более предпочтительно трубу высокого давления или фитинги для труб для горячей и холодной воды, наиболее предпочтительно трубу высокого давления для горячей и холодной воды.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «трубы высокого давления для горячей и холодной воды» имеет значение, хорошо известное в области полипропиленовых труб, и для специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение, понимаются общепринятые требования к свойствам труб, используемых в этой области техники.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин неупорядоченный сополимер пропилена означает сополимер из пропилена из мономерных и сомономерных единиц, в котором сомономерные единицы распределены в полимерной цепи случайным неупорядоченным образом. Следовательно, неупорядоченный сополимер пропилена включает фракцию, которая нерастворима в ксилоле, то есть фракцию, не растворимую в холодном ксилоле (ХСУ), в количестве по меньшей мере 80 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 85 масс.% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 90 масс.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена.

Как известно специалисту в области техники, к которой относится изобретение, неупорядоченный сополимер отличается от гетерофазного полипропилена. Как правило, гетерофазный полипропилен представляет сополимер пропилена, содержащий компонент (1) матрицы из гомо- или неупорядоченного сополимера пропилена и компонент (2) из эластомерного сополимера пропилена с одним или более сомономером этилена и C_4 - C_8 олефина, где компонент (2) эластомерного (аморфного) сополимера диспергирован в указанной полимерной матрице (1) из гомо- или неупорядоченного сополимера пропилена. Присутствие эластомерной фазы или так называемых включений, например, видно при использовании микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия. Неупорядоченный сополимер не содержит фазу эластомерного полимера, диспергированную в нем.

Далее ниже будут подробно описаны композиции по настоящему изобретению, компоненты (А) и (В) по настоящему изобретению и изделие по настоящему изобретению, предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, числовые значения пределов и свойства предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, числовые значения пределов и свойства могут быть скомбинированы в любом порядке.

Неупорядоченный сополимер пропилена (А)

Один или более, предпочтительно один, сомономер(ы) указанного компонента (А) предпочтительно выбирают из C_2 и C_4 - C_6 альфа-олефинов. По существу предпочтительным сомономером является этилен.

Содержание сомономера компонента (А) предпочтительно составляет от 5,8 до 7,3, более предпочтительно от 5,9 до 6,6, мол.%, как определено и приведено ниже в части «Методы определения».

Компонент (А) предпочтительно имеет MFR_2 от 0,02 до 0,1, более предпочтительно от 0,04 до 0,08, г/10 минут, как определено и приведено ниже в части «Методы определения».

Неупорядоченный сополимер пропилена (В)

Один или более, предпочтительно один, сомономер(ы) указанного компонента (В) предпочтительно выбирают из C_2 и C_4 - C_6 альфа-олефинов. По существу предпочтительным сомономером является этилен.

Содержание сомономера компонента (В) предпочтительно составляет от 1,5 до 11, предпочтительно от 1,9 до 7,0, более предпочтительно от 2,2 до 5,2, мол.%, как определено и приведено ниже в части «Методы определения».

Компонент (В) предпочтительно имеет MFR_2 от 0,3 до 10, более предпочтительно от 0,5 до 7,0, более предпочтительно от 3,0 до 7,0, г/10 минут, как определено и приведено ниже в части «Методы определения».

Как хорошо известно, в случае, когда MFR_2 одного из компонентов (A) или (B) не может быть измерена, то она может быть рассчитана при использовании приведенной ниже формулы:

$$\ln(MFR_2 \text{ композиции PP}) = x (\ln(MFR_2 \text{ компонента (A)})) + (1-x)(\ln(MFR_2 \text{ компонента (B)}));$$

где MFR_2 композиции PP означает MFR_2 композиции PP (a) или, соответственно, композиции PP (b);

x = массовое соотношение (масс.) компонента (A) от общей массы, смешанных компонента (A) и компонента (B) (=1).

В случае, когда содержание сомономера одного из компонентов (A) или (B) не может быть измерено, то оно может быть рассчитано при использовании тех же принципов, что приведены выше для MFR.

Получение неупорядоченного сополимера пропилена (A) и неупорядоченный сополимер пропилена (B)

Неупорядоченный сополимер пропилена (A) и неупорядоченный сополимер пропилена (B) могут быть получены по отдельности и затем смешаны вместе механически. Механическое смешивание хорошо известно из предшествующего уровня техники.

Предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (A) и неупорядоченный сополимер пропилена (B) получают *in situ* при использовании многостадийного процесса полимеризации, предпочтительно непрерывного многостадийного процесса, традиционным способом.

Следует понимать, что как только авторы настоящего изобретения обнаружили преимущественный баланс свойств с получением в результате композиции полипропилена, то для промышленного применения специалист в области техники, к которой относится настоящее изобретение, регулирует и контролирует параметры процесса для получения свойств композиции полипропилена. Процесс получения компонентов (A) и (B) предпочтительно включает по меньшей мере две стадии полимеризации.

Компоненты (A) и (B) могут быть получены при использовании любого подходящего многостадийного процесса полимеризации, известного из предшествующего уровня техники. Компонент (A) предпочтительно получают в первой полимеризационной зоне, а компонент (B) получают во второй полимеризационной зоне. Первая полимеризационная зона и вторая полимеризационная зона могут быть соединены в любом порядке, то есть, первая полимеризационная зона может предшествовать второй полимеризационной зоне, или вторая полимеризационная зона может предшествовать первой полимеризационной зоне, или в качестве альтернативы, полимеризационные зоны могут быть соединены в параллель. Однако

предпочтительной является работа, когда полимеризационные зоны расположены каскадом. Полимеризационные зоны могут работать в условиях суспензии, раствора или газовой фазы, или их комбинаций.

Компонент (А) и компонент (В) предпочтительно получают в процессе последовательной полимеризации в суспензионном реакторе(ах), предпочтительно циркуляционном реакторе(ах), и/или в последующем газофазном реакторе(ах).

Как следствие, каждый компонент, полученный в определенном реакторе, будет иметь свое собственное распределение молекулярной массы, MFR и/или содержание сомономера.

В случае, когда полимеризацию пропилена проводят в суспензионном реакторе(ах), предпочтительно циркуляционном реакторе(ах), температура реакции, как правило, составляет в пределах от 60 до 110°C, например, от 60 до 85 °C, давление, прилагаемое в реакторе, как правило, составляет в пределах от 5 до 80 бар, например, от 20 до 60 бар, и время пребывания, как правило, составляет в пределах от 0,1 до 5 часов, например, от 0,3 до 2 часов. Как правило, в качестве реакционной среды используют мономер.

Для газофазного реактора(ов), температура реакции, как правило, составляет в пределах от 60 до 115 °C, например, от 70 до 110 °C, давление, прилагаемое в реакторе, как правило, составляет в пределах от 10 до 25 бар, и время пребывания, как правило, составляет от 0,5 до 8 часов, например, от 0,5 до 4 часов. Используемый газ представляет мономер необязательно в виде смеси с не реактивным газом, таким как азот или пропан.

Дополнительно к фактическим стадиям и реакторам полимеризации процесс может включать любые дополнительные стадии полимеризации, такие как стадия предварительной полимеризации, и любые последующие стадии, известные из предшествующего уровня техники, после выгрузки из реактора. Как правило, реакцию предварительной полимеризации проводят при температуре от 0 до 60 °C, предпочтительно от 10 до 50 °C.

Давление в реакторе предварительной полимеризации не является критичным, но должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Следовательно, давление может составлять от 20 до 100 бар, например, от 30 до 70 бар.

Фракцию необязательного преполимера (форполимера) рассчитывают перед количеством такого компонента, например, компонента (А), который полимеризуют на последующей стадии после стадии предварительной полимеризации.

Предпочтительный многостадийный способ представляет «циркуляционно-газофазный способ», такой как разработанный Borealis A/S, Denmark (известен как технология BORSTAR®), описанный, например, в патентных документах, таких как EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 или в WO 00/68315.

Другим равно предпочтительным многостадийным способом является «циркуляционно-циркуляционный» способ, известный, как способ Spheripol® от LyondellBasell.

Компонент (А) и компонент (В) по настоящему изобретению предпочтительно получают полимеризацией при использовании любого подходящего типа катализатора Циглера-Натта. Типичными подходящими катализаторами Циглера-Натта являются стереоспецифический, твердый каталитический компонент Циглера-Натта с высоким выходом, содержащий в качестве основных компонентов Mg, Ti и Cl. Как правило, в процессе полимеризации дополнительно к твердому катализатору используют сокатализатор(ы) наряду с внешним донором(ами).

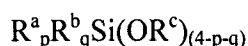
Компоненты катализатора могут быть нанесены на подложку в виде частиц, таких как неорганический оксид, такой как оксид кремния или алюминия, или, как правило, твердую подложку может образовывать галогенид магния. Также возможно, чтобы каталитические компоненты не располагались на внешней подложке, и катализатор был получен при использовании метода эмульсия-отверждение или при использовании метода осаждения.

Как правило, твердый катализатор также содержит донор электронов (внутренний донор электронов) и необязательно алюминий. Подходящими внутренними донорами электронов среди прочих являются: сложные эфиры карбоновых или дикарбоновых кислот, такие как фталаты, малеаты, бензоаты, цитраконаты и сукцинаты, 1,3-диэфиры или содержащие кислород или азот кремниевые соединения. Дополнительно могут быть использованы смеси доноров.

Сокатализатор предпочтительно представляет соединение группы 13 периодической таблицы (IUPAC) (ИЮПАК), например, алюминийорганическое соединение, такое как соединение алюминия, такое как алкильное соединение алюминия, галогенидное соединение алюминия или алкилгалогенидное соединение алюминия. Соответственно, в одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения сокатализатор (Co) представляет триалкилалюминий, такой как триэтилалюминий (TEAL), диалкилалюминий-хлорид или алкилалюминий-хлорид или их смеси. В одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения сокатализатор (Co) представляет триэтилалюминий (TEAL).

Подходящие внешние доноры электронов, используемые при полимеризации, хорошо известны из предшествующего уровня техники и включают простые эфиры, кетоны, сложные эфиры, амины, спирты, фенолы, фосфины и силаны. Силановые внешние доноры, как правило, представляют органосилановые соединения, содержащие Si-OCOR, Si-OR, или Si-NR₂ связи с кремнием в качестве центрального атома, и где R представляет алкил, алкенил, арил, арилалкил или циклоалкил с 1-20 атомами углерода, которые хорошо известны из предшествующего уровня техники.

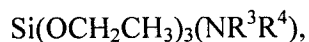
Наиболее предпочтительно применение силанов с общей формулой



где R^a, R^b и R^c обозначает углеводородный радикал, в частности, алкильную или циклоалкильную группу, и где p и q являются числами в пределах от 0 до 3, а сумма p + q

составляет равную или менее 3, R^a , R^b и R^c могут быть выбраны независимо друг от друга и могут представлять идентичные или отличающиеся. Конкретные примеры таких силанов представляют $(\text{третбутил})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{циклогексил})(\text{метил})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{фенил})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ и $(\text{циклопентил})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$.

Дополнительно, силаны с общей формулой:



где R^3 и R^4 могут представлять идентичные или отличающиеся линейные, разветвленные или циклические углеводородные группы с от 1 до 12 атомами углерода.

Предпочтительно R^3 и R^4 могут быть независимо выбраны из группы, состоящей из метила, этила, *n*-пропила, *n*-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила. Наиболее предпочтительным является этил.

Дополнительно к катализатору Циглера-Натта и необязательному внешнему донору (ED) может быть использован сокатализатор. Предпочтительно сокатализатор представляет соединение группы 13 периодической таблицы (IUPAC) (ИЮПАК), например, алюминийорганическое соединение, такое как соединение алюминия, такое как алкильное соединение алюминия, галогенидное соединение алюминия или алкилгалогенидное соединение алюминия. Соответственно, в одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения сокатализатор (Co) представляет триалкилалюминий, такой как триэтилалюминий (TEAL), диалкилалюминий-хлорид или алкилалюминий-хлорид или их смеси. В одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения сокатализатор (Co) представляет триэтилалюминий (TEAL).

Предпочтительно тщательно выбирается соотношение между сокатализатором (Co) и внешним донором (ED) [Co/ED] и/или соотношение между сокатализатором (Co) и переходным металлом (TM) [Co/TM].

Примеры подходящих катализаторов, используемых в настоящем изобретении, и способы их получения описаны среди прочего в WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11166, WO 93/19100, EP491566, WO 92/19659, WO 92/19653, WO 92/19658, WO03/057341, EP2610270 и EP 2610271.

Предпочтительно компоненты (A) и (B) полимеризуют при использовании идентичных катализаторов.

После удаления смеси компонента (A) и компонента (B) с последней стадии полимеризации, предпочтительно провести стадии технологической обработки для удаления остатков углеводородов из полимера. Такие способы хорошо известны из предшествующего уровня техники и могут включать стадии приложения пониженного давления, стадии продувки, стадии отгонки, стадии экстракции и так далее. Возможны любые комбинации различных стадий. После удаления остаточных углеводородов смесь компонента (A) и

компонента (В) предпочтительно смешивают с добавками, как это хорошо известно из предшествующего уровня техники. Такие добавки описаны ниже в части полимерная композиция по настоящему изобретению. Далее, как правило, полимерные частицы экструдировать, как это известно из предшествующего уровня техники. Предпочтительно стадию экструзии осуществляют при использовании двух шнекового экструдера со шнеками, вращающимися в одном направлении. Такие экструдеры доступны, например, от Coregon (Werner & Pfleiderer) и Japan Steel Works.

Композиция сополимера пропилена

Композицию сополимера пропилена предпочтительно выбирают из - композиции полипропилена (а), которая необязательно содержит (С) β -нуклеирующий агент.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полимерная композиция представляет композицию полипропилена (а) и (С) β -нуклеирующий агент. В таком предпочтительном варианте осуществления композиции полипропилена (а) и в случае композиции полипропилена (b) по настоящему изобретению, один или оба, предпочтительно оба компонента, и (А), и (В) по меньшей мере подверглись частичной кристаллизации для получения β -модификации при использовании указанного β -нуклеирующего агента. Предпочтительно β -нуклеирующий агент способствует дополнительному улучшению баланса ударная прочность-сопротивление давлению. β -нуклеирующие агенты (С) представляют типичные коммерчески доступные продукты β -нуклеирующих агентов (доступные от поставщиков). Продукты β -нуклеирующих агентов могут быть добавлены, как таковые или, например, в форме хорошо известного мастербатча вместе со средой -носителем, такой как полимер-носитель.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин β -нуклеирующие агенты (С) имеет хорошо известное значение в области техники, к которой относится настоящее изобретение, и отличаются от так называемых α -нуклеирующих агентов, таких как производные поливинил циклогексана, которые могут быть добавлены в полимерную композицию для осуществления α -модификации пропиленового полимера, как хорошо известно из предшествующего уровня техники. α -нуклеирующий агент предпочтительно не присутствует в композиции полипропилена (а). α -нуклеирующий агент предпочтительно не присутствует в композиции полипропилена (b).

Полимерная композиция, предпочтительно композиция РР (а), предпочтительно имеет В по меньшей мере 0,6, предпочтительно по меньшей мере 0,7, предпочтительно по меньшей мере 0,75, более предпочтительно по меньшей мере 0,80, как определено и приведено ниже в части «Методы определения».

Композиция по настоящему изобретению, предпочтительно композиция РР (а), предпочтительно содержит от общего количества скомбинированных компонента (А) и

компонента (B):

- от 45 до 65 масс.%, предпочтительно от 50 до 65 масс.%, предпочтительно от 55 до 65, масс.% неупорядоченного сополимера пропилена (A).

- от 35 до 55 масс.% предпочтительно от 35 до 50, предпочтительно от 35 до 45, масс.% гетерофазного сополимера пропилена (B).

Полимерная композиция, предпочтительно композиция PP (a), предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи >1 кДж/м², предпочтительно по меньшей мере 2, более предпочтительно по меньшей мере 4, более предпочтительно от 4 до 20, кДж/м², как измерено при температуре 0°C согласно ISO 179, как приведено ниже в части «Методы определения».

Полимерная композиция, предпочтительно композиция PP (a), предпочтительно имеет содержание сомономера от 3,4 до 8,3 мол.%, более предпочтительно от 4,4 до 6,0, мол.%.

Полимерная композиция, предпочтительно композиция PP (a), имеет преимущественное высокое сопротивление давлению, выраженное, как время разрушения по сравнению с растягивающим усилием согласно ISO 15874-2 (2013), Фиг. 4. Преимущественное высокое сопротивление давлению показано ниже в экспериментальной части (то точка нехрупкого разрушения композиции по настоящему изобретению выше эталонных линий на Фигуре 4).

Подходящие типы β -нуклеирующих агентов (C) представляют:

Производное дикарбоновой кислоты типа диамидных соединений из C₅-C₈-циклоалкильных моноаминов или C₆-C₁₂-ароматических моноаминов и C₅-C₈-алифатических, C₅-C₈-циклоалифатических или C₆-C₁₂-ароматических дикарбоновых кислот, например:

- N,N'-ди- C₅-C₈-циклоалкил-2,6-нафталин карбоксамидные соединения, такие как N,N'-дициклогексил-2,6-нафталин дикарбоксамид и N,N'-дициклооктил-2,6-нафталин дикарбоксамид,

- N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкил-4,4-бифенилкарбоксамидные соединения, такие как N,N'-дициклогексил-4,4-бифенилдикарбоксамид и N,N'-дициклопентил-4,4-бифенилдикарбоксамид,

- N,N'-ди-C₅-C₈-циклоалкил-терефталамидные соединения, такие как N,N'-дициклогексилтерефталамид и N,N'-дициклопентилтерефталамид,

- N,N'-ди- C₅-C₈ -циклоалкил-1,4-циклогексанкарбоксамидные соединения, такие как N,N'-дицикло-гексил-1,4-циклогександикарбоксамид и N,N'-дициклогексил-1,4-циклопентандикарбоксамид,

- производное диамина типа диамидных соединений из C₅-C₈ циклоалкил одноосновных карбоновых кислот или C₆-C₁₂-ароматических одноосновных карбоновых кислот и C₅-C₈ циклоалифатических или C₆-C₁₂- ароматических диаминов, например,

- N,N'- C₆-C₁₂-арил-бис-бензамидные соединения, такие как N,N'-p-фенилен-бис-

бензамид и N,N'-1,5-нафталин-бис-бензамид,

- N,N'-C₅-C₈-циклоалкил-бис-бензамидные соединения, такие как N,N'-1,4-циклопентан-бис-бензамид и N,N'-1,4-циклогексан-бис-бензамид,

- N,N'-p- C₆-C₁₂-арилен-бис- C₅-C₈-циклоалкилкарбоксамидные соединения, такие как N,N'-1,5-нафталин-бис-циклогексанкарбоксамид и N,N'-1,4-фенилен-бис-циклогексанкарбоксамид, и

- N,N'- C₅-C₈-циклоалкил-бис-циклогексанкарбоксамидные соединения, такие как N,N'-1,4-циклопентан-бис-циклогексанкарбоксамид и N,N'-1,4-циклогексан-бис-циклогексанкарбоксамид,

- производное аминокислоты типа диамидных соединений реакции амидирования C₅-C₈-алкила, C₅-C₈-циклоалкила- или C₆-C₁₂-арил аминокислот, хлориды C₅-C₈-алкил-, C₅-C₈-циклоалкил- или C₆-C₁₂-ароматических одноосновных карбоновых кислот и C₆-C₁₂-алкил-, C₅-C₈-циклоалкил- или C₆-C₁₂-ароматических моноаминов, например,

- N-фенил-5-(N-бензоиламино)пентанамид и N-циклогексил-4-(N-циклогексил-карбониламино)бензамид.

Дополнительные подходящие β-нуклеирующие агенты (С) представляют:

- соединения типа хиначридонных, например,

хиначридон, диметилхиначридон и диметоксихиначридон,

- соединения типа хиначридонхинонных, например,

хиначридонхинон, смесь кристаллического 5,12-дигидро(2,3b)акридин-7,14-диона с хино(2,3b)акридин-6,7,13,14-(5H,12H)-тетроном и диметоксихиначридонхиноном, и

- соединения типа дигидрохиначридонных, например,

дигидрохиначридон, диметоксидигидрохиначридон и дибензодигидрохиначридон.

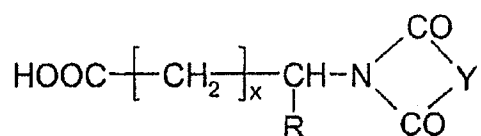
Еще более подходящие β-нуклеирующие агенты (С) представляют:

- соли двухосновных карбоновых кислот с металлами группы II периодической таблицы, в частности, соли двухосновных карбоновых кислот по меньшей мере с 7 атомами углерода с металлами группы II периодической таблицы, например, кальциевая соль пимелиновой кислоты и кальциевая соль субериновой кислоты; и

- смеси двухосновных карбоновых кислот и солей металлов группы IIa периодической таблицы.

Еще более подходящие β-нуклеирующие агенты (С) представляют:

- соли металлов группы IIa периодической таблицы и имидокислот с формулой:



где $x = 1 - 4$; R = H, -COOH, C₁-C₁₂-алкил, C₅-C₈-циклоалкил или C₆-C₁₂-арил, и Y = C₁-C₁₂-алкил, C₅-C₈-циклоалкил или C₆-C₁₂-арил – замещенных двухвалентными C₆-C₁₂-

ароматическими остатками, например,

соли кальция фталоилглицина, гексагидрофталоилглицина, N-фталоилаланина и/или N-4-метилфталоилглицина.

по существу подходящие β -нуклеирующие агенты (C) представляют любое одно или смеси N,N'-дициклогексил-2,6-нафтален дикарбоксамида, β -нуклеирующие агенты EP 177961 и таковые EP 682066, описание этих патентных публикаций введено ссылкой.

По существу предпочтительные β -нуклеирующие агенты (C) представляют N,N'-дициклогексил-2,6-нафталин дикарбоксамид, 5,12-дигидро-хино(2,3-b)акридин-7,14-дион, хино(2,3-b)акридин-6,7,13,14(5H,12H)-тетрон, соли двухосновных карбоновых кислот по меньшей мере с 7 атомами углерода с металлами группы II периодической таблицы и их смеси.

Количество продукта β -нуклеирующего агента (C) (коммерчески доступный) может составлять в пределах от 0,0001 до 2,0 масс.%, предпочтительно от 0,001 до 1,0 масс.%, более предпочтительно от 0,003 до 0,3 масс.% и наиболее предпочтительно от 0,003 до 0,25 масс.% от общей массы конечной композиции сополимера пропилена. Предпочтительные β -нуклеирующие агенты (C) выбирают из: приведенных выше хинакридоновых пигментов, предпочтительно применяют в количестве от 0,001 до 0,01 масс.%, таком как от 0,002 до 0,006 масс.%, при этом другие предпочтительные β -нуклеирующие агенты (C) выбирают из Группы II солей металлов двухосновных карбоновых кислот, таких как кальциевая соль пимелиновой кислоты и кальциевая соль субериновой кислоты, которые предпочтительно применяют в количестве от 0,05 до 0,3 масс.%, таком как 0,2 масс.%.

Композиция по настоящему изобретению, предпочтительно композиция PP (a), может необязательно содержать цветной пигмент в качестве дополнительной добавки (D). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «пигмент» имеет хорошо известное значение. Пигменты (D) представляют традиционные коммерчески доступные пигментные продукты (доступные от поставщиков). Пигментные продукты (D) могут быть добавлены, как таковые или, например, в форме мастербатча вместе со средой-носителем, такой как полимер-носитель.

В качестве примера пигментных продуктов (D) для труб приводится зеленый. Зеленый цвет достигается применением специфических неорганических пигментов, в частности, пигментов C.I. Pigment Green 17, C.I. Pigment Green 26 и C.I. Pigment Green 50 (с.f. *Plastics Additives Handbook*, 5th Edition, Edited by Dr. Hans Zweifel, Carl Hanser Verlag, Munich 2001, p. 849).

Химически C.I. Pigment Green 17 представляет Cr_2O_3 . Он также идентифицируется как CAS No. 68909-79-5. Химически C.I. Pigment Green 26 представляет CoCr_2O_4 . Он также идентифицируется как CAS No. 68187-49-5. Химически C.I. Pigment Green 50 представляет $(\text{Co},\text{Ni},\text{Zn})_2\text{TiO}_4$. Он также идентифицируется как CAS No. 68186-85-6.

Количество необязательного пигментного продукта (D) (коммерчески доступный) составляет от 0,002 до 0,01, предпочтительно от 0,030 до 0,0090, более предпочтительно от 0,0035 до 0,0080 масс. %.

Предпочтительный β -нуклеирующий агент (C) и необязательный пигментный продукт (D) могут быть добавлены в один или в оба компонента (A) и (B), предпочтительно в смесь компонентов (A) и (B), смешиванием в расплаве для осуществления β -модификации и, соответственно, окрашивающего эффекта. Предпочтительный β -нуклеирующий агент (C) и необязательный пигментный продукт (D) могут быть добавлены, как таковые или в форме мастербатча вместе со средой-носителем, такой как полимер-носитель. Предпочтительный β -нуклеирующий агент (C) и необязательный пигментный продукт (D) могут быть добавлены по отдельности. В качестве альтернативы, предпочтительный β -нуклеирующий агент (C) и необязательный пигментный продукт (D) могут быть добавлены, например, в одном и том же мастербатче. Смешивание в расплаве, как правило, проводят при температуре от 175 до 250 °C. Примеры способов добавления приведены, например, в WO2009071471.

Композиция по настоящему изобретению, предпочтительно композиция PP (a), может содержать дополнительные полимерные компоненты, отличающиеся от компонента (A) и компонента (B). Наиболее предпочтительно композиция по настоящему изобретению состоит из компонента (A) и компонента (B) в качестве полимерных компонентов. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «полимерные компоненты» исключает любой полимер-носитель необязательных мастербатчей для β -нуклеирующего агента (C), пигментного продукта (D) и/или продукта дополнительной добавки(ок) (E). Такие необязательные полимеры-носители рассчитывают перед количеством соответствующего продукта добавки от общего количества (100 %) композиции по настоящему изобретению.

Полимерная композиция по настоящему изобретению предпочтительно содержит дополнительную добавку(и) (D), иную чем указанный пигмент (D). Такие дополнительные добавки (D) предпочтительно представляют традиционные добавки для труб, включая без ограничения: осветлители, блескообразователи, поглотители кислот и антиоксиданты, наряду с добавками, снижающими трение, дополнительными наполнителями и стабилизаторами УФ. Каждая добавка может быть использована, например, в традиционных количествах, общее количество добавок, присутствующих в композиции пропилена, предпочтительно составляет указанное выше. Такие добавки являются, как правило, коммерчески доступными и описаны, например, в «Plastic Additives Handbook», 5th edition, 2001 of Hans Zweifel. Общее количество необязательных добавок (D) предпочтительно составляет от 0,0001 до 5,0 масс. %, предпочтительно от 0,0001 до 2,5 масс. %.

Указанная выше композиция по настоящему изобретению имеет превосходный баланс между ударной прочностью и сопротивлением давлению. А именно, композиция по настоящему изобретению имеет, например, повышенную ударную прочность и

преимущественное высокое сопротивление давлению.

Изделие

Изделие по настоящему изобретению, содержащее композицию по настоящему изобретению, предпочтительно композицию PP (а), предпочтительно выбирают из: экструдированного изделия, предпочтительно трубы, или литого в форме изделия, предпочтительно литого под давлением или литого с раздувом изделия, которое предпочтительно представляет фитинг, используемый для труб.

Труба и фитинг, полученные из композиции по настоящему изобретению, предпочтительно имеют хорошие механические свойства, как указано выше и приведено ниже в экспериментальной части. Следовательно, труба по настоящему изобретению предпочтительно относится к трубам высокого давления, более предпочтительно представляет трубы высокого давления для горячей и холодной воды.

Труба по настоящему изобретению может представлять:

- монослойную трубу, где слой трубы содержит, предпочтительно состоит из композиции по настоящему изобретению, или
- многослойную трубу, где по меньшей мере один слой содержит, предпочтительно состоит из композиции по настоящему изобретению.

Предпочтительная труба по настоящему изобретению имеет по меньшей мере один слой, предпочтительно один слой, содержащий, предпочтительно состоящий из композиции по настоящему изобретению. Предпочтительная труба представляет трубы высокого давления, более предпочтительно, трубы высокого давления для горячей и холодной воды.

Фитинг по настоящему изобретению предпочтительно состоит из композиции по настоящему изобретению.

Получение трубы по настоящему изобретению:

Настоящее изобретение дополнительно относится к способу получения трубы, включающему стадии:

- смешивания композиции сополимера пропилена, содержащей неупорядоченный сополимер пропилена (А), неупорядоченный сополимер пропилена (В) и дополнительные компоненты, с использованием механических средств смешивания, предпочтительно экструдера, и
- экструдирование полученной расплавленной смеси из полимера с получением трубы.

Трубы могут быть получены из композиции по настоящему изобретению согласно способам, известным из предшествующего уровня техники. Следовательно, согласно одному предпочтительному способу композицию по настоящему изобретению экструдировать через мундштук с кольцевым соплом до заданного внутреннего диаметра, после чего композицию по настоящему изобретению охлаждают.

Экструдер для экструдирования труб предпочтительно работает при относительно низкой температуре и, следовательно, не возникает чрезмерного нагрева. Экструдеры имеют соотношение длины к диаметру L/D более чем 15, предпочтительно по меньшей мере 20 и по существу предпочтительно по меньшей мере 25. Современные экструдеры, как правило, имеют соотношение L/D от около 30 до 35.

Расплав полимера экструдировать через мундштук с кольцевым соплом, который может иметь, как прямую, так и боковую конфигурацию подачи расплава. Как правило, у мундштуков с боковой подачей ось расположена параллельно таковой экструдера, что требует поворота вправо под углом к экструдеру. Преимущество боковых мундштуков состоит в том, что дорн может проходить через мундштук, что позволяет, например, легкий доступ воды, охлаждающей трубу, в дорн.

После того, как расплавленный пластик покидает мундштук, его калибруют до нужного диаметра. В одном способе экструдат подают в металлическую трубу (калибровочный рукав). Внутренняя часть экструдата находится под давлением, таким образом, пластик придавливается к стенке трубы.

Согласно другому способу экструдат, покидающий мундштук, подают в трубу с перфорированной секцией в центре. Перфорация обеспечивает приложение слабого вакуума для удержания трубы на стенках обжимной матрицы.

После обжима трубу охлаждают, как правило, в водяной ванне длиной около 5 метров или более.

Получение фитингов по настоящему изобретению:

Фитинги по настоящему изобретению могут быть получены из композиции по настоящему изобретению при использовании способов и устройств, известных из предшествующего уровня техники. Предпочтительно фитинги по настоящему изобретению получают традиционным литьем в формах, предпочтительно традиционным литьем под давлением или традиционным литьем с раздувом, более предпочтительно традиционным литьем в формах с использованием традиционного устройства для литья с получением фитинга для труб.

Методы определения

Скорость течения расплава: скорость течения расплава (MFR) определяют согласно ISO 1133 и указывают в г/10 минут. MFR указывает текучесть и, следовательно, технологичность полимера. Чем выше скорость течения расплава, тем ниже вязкость полимера. MFR₂ полипропилена измеряют при температуре 230 °C и нагрузке 2,16 кг.

Плотность: ISO 1183, измеряют при использовании пластин, полученных прессованием в форме.

Содержание сомомера: Содержание сомомера определяют при использовании

традиционной количественной инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) после проведения основного исследования при использовании традиционной количественной ^{13}C спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Пленки прессовали до достижения толщины 100-500 микрон и фиксировали спектр в режиме преобразования.

В частности, содержание этилена в сополимере полипропилена с этиленом определили при использовании скорректированных пиков площадей на базовой линии количественных характеристик полос при 720-722 и 730-733 см^{-1} . А именно, содержание бутена и гексена в сополимере полипропилена определили при использовании скорректированных пиков площадей на базовой линии количественных характеристик полос при 1377-1379 см^{-1} . Количественные результаты получены в зависимости от толщины пленки.

Содержание сомономера рассчитывается согласно следующему смешанному правилу (уравнение 2):

$$C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \quad (\text{eq. 2})$$

где C – содержание сомономера в масс.%, w – масса фракции компонента в смеси и нижние индексы b , 1 и 2 относятся к общей смеси, компоненту 1 и компоненту 2, соответственно.

Как хорошо известно специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение, содержание сомономера по массе в бинарном сополимере может быть преобразовано в содержание сомономера по молям при использовании следующего уравнения:

$$c_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_w} - 1\right) \cdot \frac{MW_c}{MW_m}} \quad (\text{eq. 3})$$

где C_m – молярная фракция сомономерных единиц в сополимере, c_w – масса фракции сомономерных единиц в сополимере, MW_c – молекулярная масса сомономера (такого, как этилен) и MW_m – молекулярная масса основного мономера (то есть, пропилена).

Фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS): Количество фракции, растворимой в холодном ксилоле, определили согласно ISO 16152. Количество полимера, которое осталось растворенным при температуре 25 °C после охлаждения, приводится, как количество полимера, растворимого в ксилоле.

Содержание полимера, растворимого в ксилоле рассчитывают по следующему смешанному правилу (уравнение 4):

$$B = \frac{I^{\beta}(300)}{I^{\alpha}(110) + I^{\alpha}(040) + I^{\alpha}(130) + I^{\beta}(300)}$$

где XCS – содержание полимера, растворимого в ксилоле в масс.%, w – масса фракции компонента в смеси и нижние индексы b , 1 и 2 относятся к общей смеси, компоненту 1 и компоненту 2, соответственно.

Ударная прочность с надрезом по Шарпи: NIS определили согласно ISO 179-1:2000 при использовании образцов с V-надрезом размером 80x10x4 мм³ при 23°C, 0°C, -10°C или -20°C, как указано в экспериментальной части.

Тестовые образцы получили литьем под давлением при использовании устройства IM ENGEL 310/55 1158 совместно с EN ISO 1873-2 (80 *10 x 4 мм³). Температура плавления составила 255 °С, и температура формы составила 40 °С.

Тесты на ударную прочность трубы (без надреза) провели при использовании измельченных образцов труб согласно ISO 9854- Part I и II:1994.

Соппротивление давлению выражено, как время разрушения по сравнению с растягивающим усилием согласно ISO 15874-2 (2013), Фиг. 4.

Определение β-модификации (В) в полимерной композиции: Широкоугольное рассеяние рентгеновских лучей (WAXS): Образцы для WAXS получили аналогично таковым для измерения энергии пробоя. Определение кристалличности и полиморфной композиции провели по геометрии отражения при использовании устройства Bruker D8 discover с рентгеновским дифрактометром GADDS, работающим при следующих настройках: генератор рентгеновского излучения: 30 кВ и 20 мА; $\theta_1 = 6^\circ$ & $\theta_2 = 13^\circ$; расстояние от детектора до образца: 20 см; размер пучка (коллиматор): 500 μм; и длительность/сканирование: 300 секунд. Провели 3 измерения каждого образца.

Кривые зависимости интенсивности от 2θ между $2\theta = 10^\circ$ и $2\theta = 32,5^\circ$ получили при использовании интегрирования 2-мерного спектра. Затем провели количественную оценку кривых относительно 2θ при использовании следующего:

Кривые зависимости интенсивности от 2θ получили при использовании тех же настроек измерения на образце аморфного iPP, который получили при использовании экстракции растворителем. Аморфное гало получили сглаживанием интенсивности кривой при 2θ . Аморфное гало вычитали из каждой интенсивности кривой при 2θ , полученной на реальных образцах, с получением в результате кривой кристалличности.

В двух фазной кристаллической системе (содержащей α- и β-модификации), количество β-модификации в кристаллической фазе В рассчитали при использовании способа, предложенного Turner-Jones et al. (Makromol. Chem. Vol.75 (1964), страницы 134-158) как:

$$B = \frac{I^\beta(300)}{I^\alpha(110) + I^\alpha(040) + I^\alpha(130) + I^\beta(300)}$$

где, $I^\beta(300)$ – интенсивность β(300) пика, $I^\alpha(110)$ - интенсивность α(110) пика, $I^\alpha(040)$ - интенсивность α(040) пика и $I^\alpha(130)$ - интенсивность α(130) пика, полученного после вычитания аморфного гало.

Получение катализатора:

Сначала в реакторе при атмосферном давлении суспендировали в 250 мл декана 0,1 моль $MgCl_2 \cdot 3 EtOH$ в инертных условиях. Раствор охладили до температуры $-15^\circ C$ и добавили 300 мл холодного $TiCl_4$ с поддержанием температуры на указанном уровне. Затем медленно повысили температуру суспензии до $20^\circ C$. При этой температуре в суспензию добавили 0,02 моль диоктилфталата (DOP). Затем добавили фталат, температуру повысили до $135^\circ C$ в течение 90 минут и оставили суспензию на 60 минут. Затем добавили другие 300 мл $TiCl_4$ и поддерживали температуру $135^\circ C$ в течение 120 минут. После этого катализатор отфильтровали от жидкости и промыли шесть раз 300 мл гептана при температуре $80^\circ C$. Затем компонент твердого катализатора отфильтровали и высушили. Катализатор и концепция его получения описаны в общем, например, в патентных публикациях EP 491566, EP 591224 и EP 586390).

Затем триэтилалюминий (TEAL), дициклопентилдиметоксисилан (DCPDMS) в качестве донора (Do), полученный выше катализатор и винилциклогексан (VCH) добавили в масло, такое как минеральное масло, например, Technol 68 (кинематическая вязкость при $40^\circ C$ 62-74 cSt), в таком количестве, чтобы Al/Ti составило 3-4 моль/моль, Al/Do составило при этом 3-4 моль/моль, и массовое соотношение VCH/твердый катализатор составило 1:1. Смесь нагрели до температуры до $60 - 65^\circ C$ и оставили реагировать до достижения содержания не прореагировавшего винилциклогексана в реакционной смеси менее чем 1000 частей на миллион. Концентрация катализатора в конечной суспензии масло-катализатор составило 10 – 20 масс.%.

Полимеризация неупорядоченного полимера пропилена компонента (A) и неупорядоченного полимера пропилена компонента (B):

Полимеризация компонентов (A) и (B) примера по настоящему изобретению IE1:

Компонент (A): использовали реактор с мешалкой объемом 45 дм^3 , работал как заполненный жидкостью при температуре $28^\circ C$ и давлении 51 бар. В реактор подали столько пропилена, чтобы среднее время пребывания в реакторе составило 0,3 часа вместе с $2,0 \text{ г/час}$ водорода и катализатором полимеризации, полученным по Примеру получения катализатора выше с триэтилалюминием (TEA) в качестве сокатализатора и дициклопентилдиметоксисиланом (DCPDMS) в качестве внешнего донора, таким образом, чтобы молярное соотношение TEA/Ti составило около 470, и TEA/DCPDMS составило 6 (моль/моль). Суспензию из этого реактора предварительной полимеризации направляют в циркуляционный реактор объемом 150 дм^3 вместе с 150 кг/ч пропилена. Циркуляционный реактор работает при температуре $68^\circ C$ и давлении 50 бар. Соотношение водорода к пропилену составляет 1,0 моль/кмоль. Этилен вводят в реактор до достижения содержания сомономера этилена в компоненте (A) 6,2 мол.%. Выход сополимера пропилена составил 30

Содержание C ₂ в компоненте (A)	мол.%	6,2	6,2	6,2	5,0	5,0	5,0	5,0
2ой Циркуляционный (компонент (B))								
Температура	°С	68	68	68	68		68	68
Давление	бар	49	49	49	49		49	49
Разделение потока при получении (масс.%), 1ый Циркуляционный/ 2ой циркуляционный		63/37	60/40	60/40	58/42		59/41	58/42
Разделение поданного этилена (масс.%), 1ый Циркуляционный/ 2ой циркуляционный		76/24	74/26	74/26	66/34		66/34	66/34
Содержание C ₂ в компоненте (B) (расчет)	мол.%	2,5	4,4	3,7	4,8		4,4	4,1
MFR ₂ (расчет)	г/10 минут	6,3	4,9	4,9	4,8		4,5	5,4
Конечный полимер (смесь компонентов (A) и (B))								
MFR (230°С, 2,16 кг)	г/10 минут	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4
Общее содержание C ₂	мол.%	4,9	5,4	5,2	5,0		4,9	4,7
Общее содержание C ₂	масс.%	3,3	3,7	3,5	3,4		3,3	3,2
Содержание бета (B)		0,83	0,83	0,82	0,80	0,82	0,82	0,81

Тестовые трубы:

Получение тестовой трубы:

Полимеры по примерам по настоящему изобретению и сравнительным примерам экструдировали с получением труб при использовании экструдера для труб Battenfeld Pro R1349. Профиль температуры: на входе 52°С зоны цилиндра 1-4 205°С, 210°С, 215°С, 220°С: головка: все зоны 220°С. Для оценки сопротивления давлению трубы имели диаметр 32 мм и

толщину стенки 3 мм.

Профиль температуры: на входе 58°C зоны цилиндра 1-4 210°C, 215°C, 220°C, 225°C: головка: все зоны 220°C. Для оценки ударной прочности трубы без надреза по Шарпи трубы имели диаметр 32 мм и толщину стенку 4,4 мм.

Таблица 2: Характеристика полимерных композиций по настоящему изобретению (IE1-IE3) и сравнительных полимерных композиций (CE1-CE4)

Результаты тестов композиций полимера по настоящему изобретению и сравнительных композиций полимера		IE1	IE2	IE3	CE1	CE2	CE3	CE4
MFR (230°C, 2,16 кг)	г/10 минут	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4
XCS	масс.%	5	5	5	4	4	4	4
Ударная прочность с надрезом по Шарпи при 0°C (ISO179-1:2000 при использовании литого под давлением образца)	кДж/м ²	6,3	11,2	7,5	2,8	2,0	3,4	3,4
Ударная прочность с надрезом по Шарпи без надреза при использовании образца трубы (ISO 9854- Part I и II:1994) (Количество частичных или полных разрушений)		0	0	0	8С	10С	5С 3Р	4С 2Р

Как видно из результатов, композиции по настоящему изобретению имеют улучшенную прочность по Шарпи с сохранением хорошего сопротивления давлению по сравнению со сравнительными примерами CE1 - CE4.

На Фигуре 1 видно, что трубы из полимерной композиции по настоящему изобретению отвечают требованиям сопротивления давлению.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция сополимера пропилена, выбранная из:

- композиции полипропилена (а), содержащей, предпочтительно состоящей из:

- мультимодального полипропилена (а), содержащего, предпочтительно состоящего из:

(А) неупорядоченного сополимера пропилена с:

- MFR₂ от 0,01 до 0,5 г/10 минут (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг, 230°C),

- одним или более сомономером(ами), выбранным из этилена или C₄-C₁₀ альфа-олефина с содержанием сомономера от 5,5 до 9 мол.%;

(В) неупорядоченного сополимера пропилена с:

- MFR₂ от 0,1 до 15 г/10 минут (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг, 230°C),

- одним или более сомономером, выбранным из этилена или C₄-C₁₀ альфа-олефина;

где неупорядоченный сополимер пропилена (А) имеет более низкую MFR₂ и более высокое содержание сомономеров по сравнению с неупорядоченным сополимером пропилена (В);

(С) необязательного β-нуклеирующего агента; и

(Е) необязательных дополнительных добавок, иных чем необязательный β-нуклеирующий агент (С);

где композиция сополимера пропилена имеет MFR₂ от 0,15 до 0,30 г/10 минут и содержание сомономера от 2,8 до 9,9 мол.%; или

- композиции полипропилена (b) содержащей, предпочтительно состоящей из:

- мультимодального полипропилена (b), содержащего, предпочтительно состоящего из:

(А) неупорядоченного сополимера пропилена,

(В) неупорядоченного сополимера пропилена; где неупорядоченный сополимер пропилена (А) имеет более низкую MFR₂ и более высокое содержание сомономеров по сравнению с неупорядоченным сополимером пропилена (В);

(С) β-нуклеирующего агента; и

(Е) необязательных дополнительных добавок, иных чем β-нуклеирующий агент (С);

где композиция сополимера пропилена имеет MFR₂ от 0,15 до 0,30 г/10 минут и содержание сомономера от 2,8 до 9,9 мол.%; и

где композиция сополимера пропилена по меньшей мере частично кристаллизована в β-модификацию при использовании указанного β-нуклеирующего агента и имеет $B > 0,6$, где B определяется, как определено и приведено в описании в части Методов определения.

2. Композиция сополимера пропилена по п. 1, где композицию сополимера пропилена выбирают из:

- композиции полипропилена (а), содержащей мультимодальный полипропилен (а) который содержит от общего количества скомбинированных компонента (А) и компонента

(B):

- от 45 до 65 масс.%, предпочтительно от 50 до 65 масс.%, предпочтительно от 55 до 65, масс.% неупорядоченного сополимера пропилена (A).

- от 35 до 55 масс.% предпочтительно от 35 до 50, предпочтительно от 35 до 45, масс.% гетерофазного сополимера пропилена (B); или

- композиции полипропилена (b), содержащей мультимодальный полипропилен (b), который содержит от общего количества скомбинированных компонента (A) и компонента (B):

- от 45 до 65 масс.%, предпочтительно от 50 до 65 масс.%, предпочтительно от 55 до 65, масс.% неупорядоченного сополимера пропилена (A).

- от 35 до 55 масс.%, предпочтительно от 35 до 50, предпочтительно от 35 до 45 масс.% гетерофазного сополимера пропилена (B).

3. Композиция сополимера пропилена по любому из предшествующих пунктов, где композицию сополимера пропилена выбирают из:

- композиции полипропилена (a), которая предпочтительно содержит (C) β -нуклеирующий агент.

4. Композиция сополимера пропилена по любому из предшествующих пунктов, где композиция сополимера пропилена имеет B по меньшей мере 0,6, предпочтительно по меньшей мере 0,7, предпочтительно по меньшей мере 0,75, более предпочтительно по меньшей мере 0,80, как определено и приведено в описании в части «Методы определения».

5. Композиция сополимера пропилена по любому из предшествующих пунктов, где количество продукта β -нуклеирующего агента (C) составляет от 0,0001 до 2,0 масс.% от общего количества композиции сополимера пропилена, предпочтительно β -нуклеирующие агенты (C) выбирают из N,N'-дициклогексил-2,6-нафталин дикарбоксиамида, 5,12-дигидрохино(2,3-b)акридин-7,14-диона, хино(2,3-b)акридин-6,7,13,14(5H,12H)-тетрона, солей двухосновных карбоновых кислот по меньшей мере с 7 атомами углерода с металлами группы II периодической таблицы, и их смесей.

6. Композиция сополимера пропилена по любому из предшествующих пунктов, где неупорядоченный сополимер пропилена (A) имеет одно или более в любом порядке, предпочтительно все из следующих свойств:

- MFR₂ (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг, 230°C) от 0,02 до 0,1 г/10 минут, предпочтительно от 0,04 до 0,08 г/10 минут, и/или

- содержание сомономера от 5,8 до 7,3 мол.%.

7. Композиция сополимера пропилена по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер пропилена (В) имеет одно или более в любом порядке, предпочтительно все из следующих свойств:

- MFR₂ (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг, 230°C) от 0,3 до 10 г/10 минут, предпочтительно от 0,5 to 7,0 г/10 минут, и/или

- содержание сомономера от 1,5 до 11, предпочтительно от 1,9 до 7,0 мол.%.

8. Композиция сополимера пропилена по любому из предшествующих пунктов, имеющая одно или более в любом порядке, предпочтительно все из следующих свойств:

- содержание сомономера от 3,4 до 8,3 мол.%,

- ударную прочность с надрезом по Шарпи >1 кДж/м², предпочтительно по меньшей мере 2, более предпочтительно по меньшей мере 4, более предпочтительно от 4 до 20, кДж/м², как измерено при 0°C согласно ISO 179.

9. Композиция сополимера пропилена по любому из предшествующих пунктов, где сомономер неупорядоченного сополимера пропилена (А) и сомономер неупорядоченного сополимера пропилена (В) представляет этилен.

10. Изделие, содержащее композицию пропилена по любому из предшествующих п.п. 1 - 9.

11. Изделие по п. 10, где изделие представляет трубу или фитинги для труб.

12. Изделие по п. 10 или 11, где труба представляет трубу высокого давления, предпочтительно трубу высокого давления для горячей и холодной воды.

Фиг.1

