



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК  
C08F 2/00 (2020.02); C08L 23/06 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019116375, 30.10.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
30.10.2017

Дата регистрации:  
26.05.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
24.11.2016 EP 16200492.3

(45) Опубликовано: 26.05.2020 Бюл. № 15

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 28.05.2019

(86) Заявка РСТ:  
EP 2017/077798 (30.10.2017)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2018/095702 (31.05.2018)

Адрес для переписки:  
123242, Москва, Кудринская площадь, 1, а/я 35,  
"Михайлюк, Сороколат и партнеры-патентные  
поверенные"

(72) Автор(ы):

**ДЁЧ, Диана (DE),  
МАРКЦИНКЕ, Бернд Лотар (DE),  
МАЙЕР, Герхардус (DE),  
ШЮЛЛЕР, Ульф (DE),  
ДАММ, Эльке (DE),  
ФИБЛА, Клаудио (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**БАЗЕЛЛ ПОЛИОЛЕФИН ГМБХ (DE)**

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: EP 2818509 A1, 31.12.2014. EP 2818508  
A1, 31.12.2014. RU 2444546, 10.03.2012.

**(54) СОСТАВ ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ВЫДУВНОГО ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ С ВЫСОКОЙ  
СТОЙКОСТЬЮ К РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к составу полиэтилена, пригодному для производства небольших изделий методом выдувного формования. Предложен состав полиэтилена для производства изделий методом выдувного формования, содержащий компонент А) 40-60 мас.% гомополимера или сополимера этилена с плотностью, равной или превышающей 0,960 г/см<sup>3</sup>, и индексом текучести расплава МПЕ, составляющим 50 г/10 мин или

выше, и компонент В) 40-60 мас.% сополимера этилена, имеющего индекс МПЕ ниже, чем индекс МПЕ компонента А), изделие, изготовленное методом выдувного формования из состава полиэтилена, а также способ приготовления состава полиэтилена. Технический результат - получение состава полиэтилена для выдувного формования изделий с высокой стойкостью к растрескиванию под напряжением. 3 н. и 10 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C08F 2/00* (2020.02); *C08L 23/06* (2020.02)

(21)(22) Application: **2019116375, 30.10.2017**

(24) Effective date for property rights:  
**30.10.2017**

Registration date:  
**26.05.2020**

Priority:

(30) Convention priority:  
**24.11.2016 EP 16200492.3**

(45) Date of publication: **26.05.2020 Bull. № 15**

(85) Commencement of national phase: **28.05.2019**

(86) PCT application:  
**EP 2017/077798 (30.10.2017)**

(87) PCT publication:  
**WO 2018/095702 (31.05.2018)**

Mail address:  
**123242, Moskva, Kudrinskaya ploshchad, 1, a/ya  
35, "Mikhajlyuk, Sorokolat i partnery-patentnye  
poverennye"**

(72) Inventor(s):

**DOTSCH, Diana (DE),  
MARCZINKE, Bernd Lothar (DE),  
MEIER, Gerhardus (DE),  
SCHUELLER, Ulf (DE),  
DAMM, Elke (DE),  
FIBLA, Claudio (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BASELL POLYOLEFINE GMBH (DE)**

(54) **COMPOSITION OF POLYETHYLENE FOR BLOW MOULDING ARTICLES WITH HIGH RESISTANCE TO STRESS CRACKING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a polyethylene composition suitable for making small articles by blow molding. Disclosed is a composition of polyethylene for production of articles by blow molding, comprising a component A) 40–60 wt. % of ethylene homopolymer or copolymer having a density equal to or greater than 0.960 g/cm<sup>3</sup> and a melt flow index MIE of 50 g/10 min

or more, and component B) of 40–60 wt. % ethylene copolymer having MIE index lower than that of component A) (MIE), an article made by blow molding from polyethylene, as well as a method of preparing polyethylene composition.

EFFECT: technical result is obtaining a composition of polyethylene for blow molding articles with high resistance to stress cracking.

13 cl, 1 dwg, 1 tbl, 1 ex

**ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ**

Настоящее изобретение относится к составу полиэтилена, пригодного для производства небольших изделий методом выдувного формования.

**ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

5 Примеры составов известного уровня техники, подходящих для указанного применения, описываются в патентах WO2009003627, US20140243475 и WO2014206854.

Было обнаружено, что путем соответствующего подбора молекулярной структуры и реологических свойств состава, одновременно с чрезвычайно гладкой поверхностью готового изделия и с пониженным содержанием гелей, достигается высокий показатель стойкости к растрескиванию под действием напряжения окружающей среды (ESCR).

**КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩЕСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Предлагается состав полиэтилена, обладающий следующими признаками:

1) плотностью, составляющей от 0,948 до 0,952 г/см<sup>3</sup>, предпочтительно от 0,948 до 0,951 г/см<sup>3</sup>, определенной согласно стандарта ISO 1183-1 при 23 °С;

2) соотношением MIF/MIP, составляющим от 12 до 25, в частности от 15 до 22, где MIF представляет собой индекс текучести расплава при 190 °С и с массой груза 21,60 кг, а MIP, представляет собой индекс текучести расплава при 190 °С и с массой груза 5 кг, определенные в соответствии с ISO 1133;

3) индексом MIF, составляющим от 18 до 40 г/10 мин., предпочтительно от 20 до 40 г/10 мин.;

4) значением Mz равным или превышающим 1 200 000 г/моль, предпочтительно составляющим от 1 200 000 до 2 000 000 г/моль, где Mz представляет собой z-среднюю молекулярную массу, измеренную методом GPC;

5) значением  $\eta_{0,02}$ , составляющим от 35 000 до 55 000 Па·с, предпочтительно от 38 000 до 55 000 Па·с, более предпочтительно от 40 000 до 50 000 Па·с, где  $\eta_{0,02}$  представляет собой комплексную вязкость в условиях сдвига при угловой частоте 0,02 радиан в секунду, измеренную ротационным коническим вискозиметром при температуре 190 °С;

6) показателем длинноцепочечной разветвленности (ПДЦР), равным или превышающим 0,55, предпочтительно равным или превышающим 0,60, где ПДЦР представляет собой отношение измеренного среднеквадратичного радиуса инерции макромолекулы R<sub>g</sub>, измеренного методом GPC-MALLS, к измеренному среднеквадратичному радиусу инерции макромолекулы линейного полимера, имеющего ту же молекулярную массу.

7) соотношением  $(\eta_{0,02}/1000)/\text{ПДЦР}$ , которое представляет собой  $\eta_{0,02}$  деленное на 1000 и деленное затем на показатель ПДЦР, составляющим от 55 до 75, предпочтительно от 55 до 72.

**КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РИСУНКОВ**

40 Эти и другие признаки, особенности и преимущества настоящего изобретения станут более понятны из следующего описания, прилагаемой формулы изобретения и рисунка.

На рисунке представлен иллюстративный вариант упрощенной блок-схемы технологического процесса из двух последовательно соединенных газофазных реакторов, пригодных, в соответствии с описанными здесь различными вариантами осуществления процессов полимеризации этилена, для производства различных вариантов состава полиэтилена.

Следует иметь в виду, что различные варианты изобретения не ограничиваются компоновкой и устройствами, показанными на рисунке.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Выражение "состав полиэтилена" представляет собой альтернативное описание одного полимера этилена и состава полимера этилена, в частности композиции из двух или нескольких компонентов полимера этилена, предпочтительно с разными молекулярными массами, называемого "бимодальным" или "мультимодальным" полимером в отрасли техники, к которой относится данное изобретение.

Обычно состав полиэтилена по настоящему изобретению включает или содержит один или несколько сополимеров этилена.

Все определенные здесь признаки, включая ранее определенные признаки 1) – 7), относятся к указанному полимеру этилена или составу полимера этилена. Добавление других компонентов, как правило присадок, используемых в отрасли техники, к которой относится данное изобретение, изменяет один или несколько из указанных признаков.

Отношение  $M_w/M_n$  определяет реологическую меру молекулярно-массового распределения.

Другой мерой, как показано в примерах, молекулярно-массового распределения является соотношение  $M_w/M_n$ , где  $M_w$  представляет собой средневесовую молекулярную массу, а  $M_n$  представляет собой среднечисленную молекулярную массу, измеренные методом GPC (гельпроникающей хроматографии).

Предпочтительное соотношение  $M_w/M_n$  для состава полиэтилена по настоящему изобретению составляет от 15 до 30, более предпочтительное от 15 до 25.

Значения  $M_w$  предпочтительно составляют от 150 000 г/моль до 450 000 г/моль, в частности от 150 000 г/моль до 350 000 г/моль.

Предпочтительные значения ПДЦР составляют:

- от 0,55 до 0,85; или
- от 0,60 до 0,85; или
- от 0,55 до 0,70; или
- от 0,60 до 0,70.

Более того предлагаемый состав полиэтилена, по меньшей мере, обладает одним из следующих дополнительных признаков:

- содержанием сомономера равным или не превышающим 2 мас. %, в частности составляющим от 0,5 до 2 мас. % в расчете на общую массу состава.

- индексом  $HMW_{соро}$ , составляющим от 1 до 15, в частности от 1 до 10, или от 1 до 5.

Индекс  $HMW_{соро}$  определяется по следующей формуле:

$$HMW_{соро} = (\eta_{0,02} \times t_{\max DSC}) / (10^5),$$

где  $\eta_{0,02}$  представляет собой комплексную вязкость расплава в Па·с, измеренную в ротационном коническом вискозиметре при температуре 190 °С в условиях сдвига с угловой частотой 0,02 рад/сек;  $t_{\max DSC}$  представляет собой время в минутах, необходимое для достижения максимального значения теплового потока (в мВт) кристаллизации (время, за которое достигается максимальная скорость кристаллизации, эквивалентное половине времени кристаллизации  $t_{1/2}$ ) при температуре 124 °С в спокойном состоянии, измеренное в изотермическом режиме прибором дифференциальной сканирующей калориметрии, DSC; ПДЦР представляет собой отношение измеренного среднеквадратичного радиуса инерции макромолекулы  $R_g$ , измеренного способом GPC-MALLS, к среднеквадратичному радиусу инерции макромолекулы линейного полимера, имеющего ту же молекулярную массу в 1 000 000 г / моль.

Сомономер или сомомеры, присутствующие в сополимерах этилена, обычно выбираются из олефинов, имеющих формулу  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , где R представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от 1 до 10 атомов углерода.

5 Конкретными примерами являются пропилен, бутен-1, пентен-1, 4-метил-пентен-1, гексен-1, октен-1 и децен-1. Особенно предпочтительным сомономером является гексен-1.

В частности, в предпочтительном варианте осуществления изобретения, настоящий состав содержит:

10 А) 30 – 70 мас.%, предпочтительно 40 – 60 мас.% гомополимера или сополимера этилена (предпочтительнее гомополимера) с плотностью равной или превышающей  $0,960 \text{ г/см}^3$ , и индексом текучести расплава МПЕ, составляющим 40 г/10 мин. или выше, предпочтительно 50 г/10 мин. или выше, измеренном в соответствии с ISO 1133 при 190 °С и с массой груза 2,16 кг.

15 В) 30 – 70 мас.%, предпочтительно 40 – 60 мас.% сополимера этилена, имеющего индекс МПЕ ниже, чем индекс МПЕ из пункта А), предпочтительно ниже 0,5 г/10 мин.

Указанные проценты приведены по отношению к общей массе А) + В).

Конкретные диапазоны МПЕ для компонента А) составляют:

- 20
- от 40 до 150 г/10 мин.; или
  - от 50 до 150 г/10 мин.; или
  - от 40 до 100 г/10 мин.; или
  - от 50 до 100 г/10 мин.

Как указано выше, настоящий состав полиэтилена преимущественно используется для изготовления изделий методом выдувного формования.

25 Фактически он характеризуется следующими свойствами:

- стойкостью к растрескиванию под напряжением, измеренную испытанием всего разреза на ползучесть (FNCT) при 4 МПа/80 °С> длительностью более чем 8 часов;
- степенью разбухания экструдированного расплава, выше чем 170%;
- 30 - ударной прочностью по Шарпи aCN ( $T = -30^\circ\text{C}$ ), составляющей  $3 \text{ кДж/м}^2$  или выше;
- по существу, отсутствием гелей, имеющих диаметр выше чем 700 мкм.

Подробности методов испытаний приведены в примерах.

35 Технологический процесс выдувного формования обычно осуществляется за счет первоначальной пластификации состава полиэтилена в экструдере при температуре, составляющей от 180 до 250 °С, а затем экструдирования через головку экструдера в выдувную форму с последующим охлаждением.

40 Благодаря отсутствию ограничений на используемые способы полимеризации и катализаторы, было обнаружено, что состав полиэтилена по настоящему изобретению можно получить способом газофазной полимеризации в присутствии катализатора Циглера-Натта.

Катализатор Циглера-Натта представляет собой продукт реакции металлоорганического соединения группы 1, 2 или 13 Периодической таблицы элементов с соединением переходного металла групп с 4 по 10 Периодической таблицы элементов (новая нотация). В частности, соединение переходного металла можно выбирать из соединений Ti, V, Zr, Cr и Hf, предпочтительно на носителе  $\text{MgCl}_2$ .

Особенно предпочтительные катализаторы содержат продукт реакции указанного металлоорганического соединения из групп 1, 2 или 13 Периодической таблицы элементов с твердым компонентом катализатора, содержащим соединение Ti на носителе

MgCl<sub>2</sub>.

Предпочтительными металлоорганическими соединениями являются алюминийорганические соединения.

5 Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, состав полиэтилена получают путем использования катализатора полимеризации Циглера-Натта, более предпочтительно катализатора Циглера-Натта на носителе MgCl<sub>2</sub>, еще более предпочтительно, катализатора Циглера-Натта, содержащего продукт реакции:

10 а) твердого компонента катализатора, содержащего соединение Ti и электронодонорного соединения ED, на носителе MgCl<sub>2</sub>;

б) алюминийорганического соединения и, необязательно,

(с) внешнего электронодонорного соединения ED<sub>ext</sub>.

15 Предпочтительным в компоненте а) является: молярное соотношение ED/Ti, составляющее от 1,5 до 3,5, и молярное соотношение Mg/Ti выше чем 5,5, в частности составляющее от 6 до 80.

Подходящими соединениями титана являются тетрагалогениды или соединения формулы TiX<sub>n</sub>(OR<sup>1</sup>)<sub>4-n</sub>, где 0 ≤ n ≤ 3, X представляет собой галоген, предпочтительно 20 хлор, а R<sup>1</sup> представляет собой углеводородную группу C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Тетрахлорид титана является предпочтительным соединением.

Соединение ЭД обычно выбирают из спиртов, кетонов, аминов, амидов, нитрилов, алкоксисиланов, алифатических простых эфиров и сложных эфиров алифатических карбоновых кислот.

25 Предпочтительно в качестве электронодонорных соединений выбирают амиды, простые эфиры и алкоксисиланы.

Отличные результаты получались при использовании сложных эфиров, особенно предпочтительных в качестве ED соединения. Конкретными примерами сложных эфиров являются алкилэфиры алифатических карбоновых кислот C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> и, в частности, 30 алкилэфиры алифатических монокарбоновых кислот C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, такие как этилацетат, метилформиат, этилформиат, метилацетат, пропилацетат, изопрпилацетат, н-бутилацетат, изобутилацетат. Кроме того, предпочтительными являются алифатические простые эфиры и особенно алифатические простые эфиры C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, такие как тетрагидрофуран (ТНФ) или диоксан.

35 В указанном твердом компоненте катализатора MgCl<sub>2</sub> является основным носителем, даже при использовании небольших количеств дополнительных носителей. Носитель MgCl<sub>2</sub> используется как таковой или получается из соединений Mg, используемых в качестве прекурсоров и преобразуемых в MgCl<sub>2</sub> в ходе реакции с галогенирующими 40 соединениями. Предпочтительным является использование MgCl<sub>2</sub> в активной форме, который широко известен из патентной литературы в качестве носителя для катализаторов Циглера-Натта. В патентах США 4298718 и США 4495338 впервые описано использование указанных соединений в катализе Циглера-Натта. Из данных патентов известно, что дигалогениды магния в активной форме, используемые в качестве 45 носителя или со-носителя в компонентах катализатора полимеризации олефинов, характеризуются рентгеновским спектром, в котором наиболее интенсивная линия дифракции, наблюдаемая в спектре неактивного галогенида, уменьшается по интенсивности и уширяется, согласно справочной карте ASTM. В рентгеновских спектрах

предпочтительных дигалогенидов магния в активной форме, указанные наиболее интенсивные линии уменьшается по интенсивности и замещаются пиковыми значения галогенной группы, максимум интенсивности которой, смещается в сторону более низких углов по отношению к наиболее интенсивной линии.

5 Особенно подходящими для получения состава полиэтилена по настоящему изобретению являются катализаторы, где твердый компонент катализатора а) получают путем предварительной реакции соединения титана с  $MgCl_2$  или прекурсором соединения Mg, необязательно в присутствии инертной среде, приготавливая таким образом промежуточный продукта а'), содержащий соединение титана, на носителе  $MgCl_2$ ,  
10 промежуточный продукт а') затем реагирующий с ED соединением, которое добавляют к реакционной смеси по отдельности или в смеси с другими соединениями, в которых он является основным компонентом, необязательно в присутствии инертной среды.

Под термином "основным компонентом" мы подразумеваем, что указанное ED  
15 соединение должно являться основным компонентом с точки зрения молярного количества, по отношению к другим возможным соединениям, за исключением инертных растворителей или разбавителей, используемых для обработки реакционной смеси. Затем обработанный ED продукт промывается соответствующими растворителями для извлечения конечного продукта. При необходимости обработка желаемым ED  
20 соединением повторяется один или несколько раз.

20 Как упоминалось ранее, прекурсор  $MgCl_2$  используется в качестве исходного соединения Mg. Например, выбор осуществляется среди соединений Mg с формулой  $MgR'_2$ , где группы R' являются независимыми C1-C20 углеводородными группами, необязательно замещенными, группами OR, группами OCOR, хлором, в котором R  
25 представляет собой C1-C20 углеводородные группы, необязательно замещенные, с очевидным условием, что группы R' одновременно не являются хлором. В качестве подходящих прекурсоров являются Льюиса аддукты между  $MgCl_2$  и подходящими основаниями по Льюису. Конкретным и предпочтительным классом являются аддукты, образованные аддуктами  $MgCl_2 (R''OH)_m$ , где группы R'' являются C1-C20

30 углеводородными группами, предпочтительно C1-C10 алкильными группами, а m равно от 0,1 до 6, предпочтительно от 0,5 до 3 и более предпочтительно от 0,5 до 2. Аддукты данного типа получают путем смешивания спирта и  $MgCl_2$  в присутствии инертного углеводорода, несмешиваемого с аддуктом, в режиме перемешивания при  
35 температуре плавления аддукта (100-130°C). Эмульсия затем быстро охлаждается, вызывая отверждение аддукта в виде сферических частиц. Типичные способы получения этих сферических из аддуктов описаны, например, в патентах США 4469648, 4399054 и WO98/44009. Другим полезным способом придания сферической формы является охлаждение распылением, описанное, например, в патентах США 5100849 и 4829034.

40 Особенно интересными являются аддукты  $MgCl_2 \cdot (EtOH)_m$ , где m составляет от 0,15 до 1,7, полученные обработкой при более высоком содержании спирта и с его последующим тепловым удалением в потоке азота при температуре от 50 до 150°C, пока содержание спирта не уменьшится до вышеуказанного значения. Способ подобного типа описан в патенте EP 395083.

45 Удаление алкоголятов также проводится химически, путем реакции аддукта с соединениями, способными реагировать со спиртовыми группами.

Как правило, эти деалкоголированные аддукты характеризуются пористостью (измеренной ртутным методом), благодаря радиусу пор вплоть до 0,1  $\mu m$ , составляющей

от 0,15 до 2,5 см<sup>3</sup>/г, предпочтительно от 0,25 до 1,5 см<sup>3</sup>/г.

Эти аддукты вступают в реакцию с соединением  $TiX_n(OR^1)_{4-n}$  (или, возможно, их смесями), которое упоминалось выше, предпочтительно тетрахлоридом титана. Реакция с соединением титана осуществляется суспендированием аддукта в  $TiCl_4$  (как правило, 5 холодном). Смесь нагревают до температуры 80-130°C и выдерживают при этой температуре в течение 0,5-2 часов. Обработка соединением титана может проводиться один или несколько раз. Предпочтительным является ее двукратное повторение. Она также, как упомянутые выше, может проводиться в присутствии электронодонорного 10 соединения. По окончании процесса твердое вещество выделяется путем разделения суспензии традиционными методами (расслоением и извлечением жидкости, фильтрацией, центрифугированием) и промывкой растворителями. Несмотря на то, что промывка, как правило, осуществляется инертными углеводородными жидкостями, также представляется возможным использование более полярных растворителей (имеющих, 15 например более высокую диэлектрическую постоянную), таких как галогенированные углеводороды.

Как упоминалось выше, промежуточный продукт затем реагирует с ED соединением в условиях, способных закреплять твердое вещество эффективного количества донора. Количество используемого донора, из-за высокой универсальности данного метода, 20 может варьироваться в широких пределах. В качестве примера, он может использоваться при молярном соотношении, по отношению к содержанию Ti в промежуточном продукте, в диапазоне от 0,5 до 20, предпочтительно от 1 до 10. Хотя это и не строго необходимо, но реакцию обычно проводят в жидкой среде, такой как жидкий углеводород. Температура, при которой осуществляется реакция, варьируется в 25 зависимости от природы реагентов. Обычно она находится в диапазоне от -10° до 150°C и предпочтительно от 0° до 120°C. Существует область, где температур, вызывающих разложение или разрушение любых конкретных реагентов, следует избегать, даже если они подпадают под соответствующий диапазон. Кроме того, время обработки меняется в зависимости от других условий, таких как: природа реагентов, температуры, 30 концентрации и т.п. В качестве общего показателя данная стадия реакции может длиться от 10 минут до 10 часов, чаще от 0,5 часа до 5 часов. При желании и с целью дальнейшего повышения конечного содержания донора, данная стадия может повторяться один или несколько раз. По окончании данной стадии твердое вещество выделяется путем 35 разделения суспензии традиционными методами (расслоением и извлечением жидкости, фильтрацией, центрифугированием) и промывкой растворителями. Несмотря на то, что промывка, как правило, осуществляется инертными углеводородными жидкостями, также представляется возможным использование более полярных растворителей (имеющих, например более высокую диэлектрическую постоянную), таких как галогенированные или оксигенированные углеводороды.

40 Как упомянуто ранее, указанный твердый компонент катализатора превращают в катализатор для полимеризации олефинов путем его реакции, в соответствии с известными способами, с металлоорганическим соединением группы 1, 2 или 13 Периодической таблицы элементов, в частности, алкилалюминиевым соединением.

Алкилалюминиевое соединение, предпочтительно, выбирают из группы, включающей 45 триалкилалюминиевые соединения, например, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-бутилалюминий, три-н-гексилалюминий, н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий. Можно также использовать алкилалюминийгалогениды, алкилалюминийгидриды или алкилалюминийсесквихлориды, такие как  $AlEt_2Cl$  и

$Al_2Et_3Cl_3$ , необязательно в смеси с указанными триалкилалюминиевыми соединениями.

Внешнее электронодонорное соединение  $ED_{ext}$  необязательно использованное для получения указанных катализаторов Циглера-Натта может походить или отличаться от ED, использованного в твердом катализаторе компонента а). Предпочтительно  
5 выбор осуществляется из группы, состоящей из простых эфиров, сложных эфиров, аминов, кетонов, нитрилов, силанов и их смесей. В частности преимущественный выбор может осуществляться из алифатических простых эфиров C2-C20 и, в частности, циклических простых эфиров, предпочтительно содержащих от 3 до 5 атомов углерода, таких как тетрагидрофуран (THF) и диоксан.

10 Катализатор может подвергаться предварительной полимеризации в соответствии с известными способами, дающими уменьшенные количества полиолефинов, предпочтительно полипропилена или полиэтилена. Предварительная полимеризация проводится до добавления электронодонорного соединения ED, тем самым осуществляя предварительную полимеризацию промежуточного продукта а'). В соответствии с  
15 другим вариантом можно подвергнуть предварительной полимеризации твердый компонент катализатора а).

Количество полученного форполимера составляет до 500 г на грамм промежуточного продукта а') или компонент а). Предпочтительным количеством является от 0,5 до 20  
20 г на грамм промежуточного продукта а').

Предварительную полимеризацию осуществляют с использованием подходящего сокатализатора, такого как алюминийорганические соединения, которые, как описано выше, могут использоваться в комбинации с внешним электронодонорным соединением.

Она осуществляется при температуре от 0 до 80°C, предпочтительно от 5 до 70°C, в жидкой или газовой фазе.

25 Особенно предпочтительными являются катализаторы, когда промежуточный продукт а') подвергается предварительной полимеризации, как описано выше.

Было обнаружено, что при использовании описанного выше катализатора полимеризации, состав полиэтилена по настоящему изобретению получается способом, включающем в себя следующие стадии, в любом взаимном порядке:

30 а) стадию полимеризации этилена в газофазном реакторе в присутствии водорода, необязательно, вместе с одним или несколькими сомономерами;

б) стадию сополимеризации этилена с одним или несколькими сомономерами в другом газофазном реакторе в присутствии водорода, объем которого меньше, чем на  
35 стадии а);

где, по меньшей мере, в одном из указанных газофазных реакторов, растущие полимерные частицы движутся вверх через первую зону полимеризации (реактор восходящего потока) в режиме быстрого псевдооживления или других режимов транспортировки, покидают упомянутый реактор восходящего потока и входят во  
40 вторую зону полимеризации (реактор нисходящего потока), через которую они движутся вниз в уплотненной форме под действием силы тяжести, покидают указанный реактор нисходящего потока и повторно поступают в реактор восходящего потока, создавая циркуляцию полимера между двумя указанными зонами полимеризации.

В первой зоне полимеризации (реакторе восходящего потока) режим быстрого псевдооживления устанавливаются путем подачи газовой смеси, содержащей один или  
45 несколько олефинов (этилена и сомономеров) со скоростью большей, чем скорость переноса полимерных частиц. Скорость подачи указанной газовой смеси предпочтительно составляет от 0,5 до 15 м/с, а более предпочтительно от 0,8 до 5 м/с. Термины "скорость переноса" и "режим быстрого псевдооживления" хорошо известны

в данной области техники. Их определение смотрите, например, в книге "D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, page 155 et seq. , J. Wiley & Sons Ltd. , 1986".

Во второй зоне полимеризации (реактор нисходящего потока), частицы полимера стекают под действием силы тяжести в уплотненной форме, чем достигаются высокие значения плотности твердого вещества (масса полимера на единицу объема реактора), доходящие до уровня объемной плотности полимера.

Другими словами полимер стекает вертикально вниз через реактор нисходящего потока в уплотненном режиме и только небольшие количества газа уносятся полимерными частицами.

Данный способ позволяет получать на стадии а) полимер этилена с молекулярной массой ниже, чем у сополимера этилена, полученного на стадии б).

Предпочтительно, сополимеризацию этилена, для получения сополимера этилена с относительно низкой молекулярной массой (стадия а), осуществляют выше по потоку от места сополимеризации этилена, где получают сополимер этилена с относительно высокой молекулярной массой (стадия б). С этой целью на стадии а) газообразная смесь, содержащая этилен, водород, сомономер и инертный газ, подается в первый газофазный реактор, предпочтительно газофазный реактор с псевдооживленным слоем.

Полимеризацию проводят в присутствии ранее описанного катализатора Циглера-Натта.

Водород подается в количестве зависящем от используемого катализатора, в любом случае, пригодного для получения на стадии а) полимера этилена с индексом текучести расплава МПЕ, равным 40 г/10 мин., или превышающим данное значение. Для получения вышеуказанного МПЕ, молярное соотношение водород/этилен на стадии а) должно составлять от 1 до 4, а процентное содержание мономера этилена составлять от 2 до 20 объем.%, предпочтительно от 5 до 15 объем.%, исходя из общего объема газа в реакторе полимеризации. Оставшаяся часть загрузочной смеси представлена инертными газами и одним или несколькими сомономерами, при их наличии. Инертные газы, необходимые для отвода тепла в реакции полимеризации, обычно выбираются среди азота или насыщенных углеводородов, причем наиболее предпочтительным является пропан.

Рабочая температура в реакторе на стадии а), выбирается между 50 и 120°C, предпочтительно между 65 и 100°C, в то время как рабочее давление составляет от 0,5 до 10 МПа, предпочтительно от 2,0 до 3,5 МПа.

В предпочтительном варианте осуществления, полимер этилена, полученный на стадии а) составляет от 30 до 70 мас.% от общего объема полимера этилена, полученного в общем процессе, т. е. в первом и втором реакторах, соединенных последовательно.

Полимер этилена, получаемый на стадии а) и захваченный газ пропускают через стадию разделения твердое вещество/газ, чтобы предотвратить поступление газообразной смеси из первого реактора полимеризации в реактор стадии б) (второй газофазный реактор полимеризации). Указанную газообразную смесь рециркулируют обратно в первый реактор полимеризации, а отделенный полимер этилена подается в реактор стадии б). Подходящей точкой подачи полимера во второй реактор является соединительная часть между реактором нисходящего потока и реактором восходящего потока, где концентрация твердого вещества особенно низка, что не оказывает отрицательного воздействия на режимы потока.

Рабочая температура на стадии б) находится в диапазоне от 65 до 95°C, а давление находится в диапазоне от 1,5 до 4,0 МПа. Второй газофазный реактор предназначен для производства сополимера этилена с относительно высокой молекулярной массой

путем сополимеризации этилена с одним или несколькими сомономерами. Кроме того, в целях расширения молекулярно-массового распределения конечного полимера этилена, реактором на стадии б) удобно управлять установлением различных условий концентрации мономеров и водорода в реакторах восходящего и нисходящего потоков.

5 С этой целью на стадии б) газовая смесь, захватывающая полимерные частицы и исходящая из реактора восходящего потока может быть полностью или частично заблокирована от попадания в реактор нисходящего потока с образованием двух зон с различным газовым составом. Это достигается путем подачи газа и/или жидкой смеси в реактор нисходящего по линиям, расположенным в соответствующей точке реактора нисходящего потока, предпочтительно в его верхней части. Указанный газ и/или жидкая смесь должны иметь состав, отличный от состава газовой смеси, присутствующей в реакторе восходящего потока. Расход указанного газа и/или жидкой смеси можно отрегулировать таким образом, чтобы образовать восходящий поток газа, противоточный потоку полимерных частичек, в частности, в верхней части, где действует разделительный поток для газовой смеси, захваченной полимерными частицами, поступающими из реактора восходящего потока. В частности, особенно предпочтительной является способность подавать смесь с низким содержанием водорода для образования более высокой молекулярной массы полимерной фракции в реакторе нисходящего потока. Один или несколько сомономеров можно подавать в реактор нисходящего потока стадии б) без этилена, пропана или других инертных газов.

Молярное соотношение водород/этилен в реакторе нисходящего потока стадии б) составляет от 0,005 до 0,2, концентрация этилена от 0,5 до 15 объем.%, предпочтительно от 0,5 до 10 объем.%, а концентрация сомономера от 0,05 до 1,5 объем.%, исходя из общего объема газа в указанном реакторе нисходящего потока. В остаток входят пропан или подобные инертные газы. Поскольку в реакторе нисходящего потока имеет место очень низкая молярная концентрация водорода, то, согласно способу по настоящему изобретению, представляется возможной химическая связь относительно высокого количества сомономера с фракцией полиэтилена с высокой молекулярной массой.

30 Полимерные частицы, поступающие из ректора нисходящего потока повторно вводятся в реактор восходящего потока на стадии б).

Поскольку полимерные частицы поддерживают реакцию и в реактор восходящего потока более не подается сомономер, то концентрация указанного сомономера падает в диапазон от 0,05 до 1,2 % от объема, исходя из общего объема газа в указанном реакторе восходящего потока. На практике управление содержанием сомономера осуществляется для получения желаемой плотности конечного полиэтилена. В реакторе восходящего потока стадии б) молярное соотношение водород/этилен находится в диапазоне от 0,01 до 0,5, концентрация этилена составляет от 5 до 20 % от объема, исходя из общего объема газа в указанном реакторе восходящего потока. В остаток входят пропан или другие инертные газы.

40 Подробнее вышеописанный способ полимеризации представлен в патенте WO2005019280.

#### ПРИМЕРЫ

Представленная здесь практика и преимущества различных вариантов осуществления составов и способов описаны ниже в следующих примерах. Данные примеры являются только иллюстративными и не предназначены для ограничения каким-либо образом объема прилагаемой формулы изобретения.

Для определения характеристик полимерных составов используются следующие

аналитические методы.

Плотность

Определяли согласно стандарту ISO 1183-1 при 23°C.

Комплексная вязкость в условиях сдвига  $\eta_{0,02}$  (eta (0,02))

5 Измеряли при угловой частоте 0,02 рад/с и температуре 190 °С следующим образом.

Образцы расплава подвергались прессованию в течение 4 минут при 200 °С и давлении 200 бар до получения пластинок толщиной в 1 мм. Дисковые образцы диаметром 25 мм штамповались и вставлялись в вискозиметр, предварительно нагретый до 190 °С. Измерение осуществлялось с помощью любого промышленного ротационного  
10 вискозиметра. Здесь использовался ротационный конический вискозиметр MCR 300 компании Anton Paar. Выполнялась так называемое качание частоты (после 4 мин отжига образца при температуре измерения) при  $T = 190^{\circ}\text{C}$  и постоянной амплитуде относительной деформации в 5%, измерение и анализ ответного изменения напряженного состояния материала в диапазоне частоты возбуждения  $\omega$  от 628 до 0,02 рад/с. Для  
15 расчета реологических свойств используется стандартизированное базовое программное обеспечение, то есть: модуль хранения,  $G'$ , модуль потерь,  $G''$ , стадии покоя  $\delta$  ( $=\arctan(G''/G')$ ) и комплексной вязкости,  $\eta^*$ , как функции приложенной частоты, а именно  $\eta^*(\omega) = [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]^{1/2} / \omega$ . Значение последней при приложенной частоте  $\omega$  в 0,02 рад/сек. равно  $\eta_{0,02}$ .

20 Индекс НМWсоро

Для количественного выражения кристаллизации и потенциала технологичности полимера используется индекс НМWсоро (сополимер с высокой молекулярной массой), рассчитываемый по формуле:

$$25 \text{ НМWсоро} = (\eta_{0,02} \times t_{\text{maxDSC}}) / (10^5)$$

Индекс уменьшается с увеличением потенциала технологичности при обработке (низкая вязкость расплава) и скорости кристаллизации полимера. Он также охарактеризовывает и количественно определяет долю фракции с высокой молекулярной массой, коррелируя с комплексной вязкостью  $\eta_{0,02}$  в условиях сдвига при частоте 0,02  
30 рад/с, измеренной вышеописанным способом, и долей включенного сомономера, который задерживает кристаллизацию, определенную количественно по максимальному времени  $t_{\text{maxDSC}}$  теплового потока для кристаллизации в спокойном состоянии.

$T_{\text{maxDSC}}$  определяется с помощью прибора дифференциальной сканирующей  
35 калориметрии Q2000 компании TA Instruments в изотермическом режиме при постоянной температуре 124 °С. Взвешивается 5-6 мг образца и помещается в алюминиевый лоток ДСК. Образец нагревается со скоростью 20 К/мин до 200 °С и охлаждается также со скоростью 20 К/мин до температуры испытания, чтобы исключить влияние термической предыстории. После этого немедленно начинается изотермическое испытание и регистрируется время начала кристаллизации. Интервал времени до максимума (пика)  
40 теплового потока кристаллизации,  $t_{\text{maxDSC}}$ , определяется с помощью программного обеспечения поставщика (компания TA Instruments). Измерение повторяется 3 раза, а затем вычисляется среднее значение (в мин). Если при этих условиях в течение более 120 минут не наблюдается кристаллизация, то для дальнейших расчетов индекса  
45 НМWсоро используется значение  $t_{\text{maxDSC}} = 120$  минут.

Значение вязкости расплава  $\eta_{0,02}$  умножается на значение  $t_{\text{maxDSC}}$ , а произведение нормализуется в 100000 раз ( $10^5$ ).

Нахождение молекулярно-массового распределения

Нахождение молекулярно-массового распределения и производных значений  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  и  $M_w/M_n$  проводилось методом высокотемпературной гель-проникающей хроматографии с использованием способа, описанного в ISO 16014-1, -2, -4, выпуска 2003 года. Характерными особенностями, в соответствии с упомянутыми стандартами ISO, являются: растворитель 1,2,4-трихлорбензол (ТСВ); температура устройств и растворов 135 °С; инфракрасный детектор IR-4 компании PolymerChar, (Валенсия, Патерна 46980, Испания) способный работать с ТСВ в качестве концентрационного детектора. Использовалась, подключенная последовательно, аппаратура компании Waters Alliance 2000, оснащенная следующими предколонками SHODEX UT-G и разделительными колонками SHODEX UT 806 M (3x) и SHODEX UT 807 (Showa Denko Europe GmbH, Konrad-Zuse-Platz 4, 81829 Мюнхен, Германия).

Растворитель отгоняли под вакуумом в атмосфере азота и стабилизировали при 0,025 мас.% 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола. Скорость подачи составляла 1 мл/мин, объем впрыска составлял 500 мкл, а концентрация полимера составляла от 0,01 мас. % до 0,05 мас.% включительно. Калибровка молекулярной массы осуществлялась с помощью моодисперсных стандартов полистирола (PS) от компании Polymer Laboratories (ныне компания Agilent Technologies, Herrenberger Str. 130, 71034 Беблинген, Германия) в диапазоне от 580 г/моль до 11600000 г/моль и дополнительно с помощью гексадекана.

Затем калибровочная кривая адаптировалась на полиэтилен (ПЭ) с помощью Универсального метода калибровки (Benoit H., Rempp P. и Grubisic Z., & изд. J. Polymer Sci., Phys. Ред., 5, 753 (1967)). Используемые параметры уравнения Марка-Хаувинка для PS составляли:  $k_{PS} = 0,000121$  г/дл.,  $\alpha_{PS} = 0,706$ , а для PE  $k_{PE} = 0,000406$  г/дл.,  $\alpha_{PE} = 0,725$ , для ТСВ при 135 °С. Запись данных, калибровка и расчет проводился с использованием ПО NTGPC\_Control\_V6.02.03 и NTGPC\_V6.4.24 (Компания H&S GmbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim, Германия), соответственно.

Индекс текучести расплава

Определялся в соответствии с ISO 1133 при 190°С с заданной массой груза.

Показатель длинноцепочечной разветвленности (ПДЦР)

Индекс LCB соответствует коэффициенту ветвления  $g'$ , измеренному для молекулярной массы в  $10^6$  г/моль. Как описано ниже, коэффициент ветвления  $g'$ , позволяющий определять длинноцепочечную разветвленность при высоком  $M_w$ , измерялся способом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) в сочетании с детектированием рассеивания лазерного излучения с кратными углами (MALLS). Радиус инерции для каждой фракции, элюированной способом ГПХ (как описано выше, но с расходом 0,6 мл/мин и колонкой, заполненной частицами в 30 мкм), измеряется детектированием рассеивания лазерного излучения с кратными углами MALLS (детектор Wyatt Dawn EOS, компании Wyatt Technology, Санта Барбара, Калифорния). Использовался лазерный источник мощностью 120 мВт с длиной волны 658 нм. Удельный коэффициент отражения принимался равным 0,104 мл/г. Оценка данных проводилась с помощью ПО Wyatt ASTRA 4.7.3 и CORONA 1.4. Индекс ПДЦР определялся следующим образом.

Параметр  $g'$  представляет собой отношение измеренного среднеквадратичного радиуса инерции макромолекулы к измеренному среднеквадратичному радиусу инерции макромолекулы линейного полимера, имеющего ту же молекулярную массу. Линейные молекулы имеют  $g'$  равный 1, в то время как значения менее 1 свидетельствуют о наличии длинноцепочечной разветвленности (LCB). Значения  $g'$  как функции молекулярной массы,  $M$ , рассчитывались по формуле:

$$g'(M) = \langle Rg^2 \rangle_{\text{sample},M} / \langle Rg^2 \rangle_{\text{linear ref.},M}$$

где  $\langle Rg^2 \rangle$ , M представляет собой среднеквадратичный радиус инерции макромолекулы для фракции с молекулярной массой M.

5 Радиус инерции для каждой фракции, элюированной способом GPC (как описано выше, но с расходом 0,6 мл/мин и колонкой, заполненной частицами в 30 мкм), измеряется путем анализа рассеяния света под различными углами. Таким образом, способом MALLS можно определить молекулярную массу M и  $\langle Rg^2 \rangle_{\text{sample},M}$  и

10 определить  $g'$  в измеренном  $M = 10^6$  г/моль. Показатель  $\langle Rg^2 \rangle_{\text{linear ref.},M}$  вычисляется по установленной зависимости между радиусом инерции и молекулярной массой для линейного полимера в растворе (Зимм и Штокмайер WH 1949)) и подтверждается путем измерения линейного эталона PE на той же аппаратуре и по описанной методологии.

Данная процедура описана в следующих работах.

15 Zimm BH, Stockmayer WH (1949) The dimensions of chain molecules containing branches and rings. J Chem Phys 17

Rubinstein M., Colby RH. (2003), Polymer Physics, Oxford University Press

Содержание сомономера

20 Содержание сомономера определяется инфракрасным способом в соответствии с ASTM D 6248 98 на ИК-спектрометре Tensor 27 компании Bruker, откалиброванном с помощью хемометрической модели для определения боковых цепочек этила или бутила в полиэтилене для сомономера бутена или гексена, соответственно. Результат сравнивался с расчетным содержанием сомономера, полученного способом расчета баланса массы процесса полимеризации, и было найдено соответствие.

25 Степень разбухания экструдруемого расплава

Степень разбухания экструдруемого расплава исследуемых полимеров измеряется капиллярным вискозиметром Gottfert Rheotester2000 и Rheograph25, при  $T = 190$  °C, оснащенными промышленной головкой экструдера 30/2/2/20 (общая длина 30 мм, активная длина = 2 мм, диаметр = 2 мм,  $L / D = 2/2$  и углом входа в  $20$  °) и оптическим устройством (диодный лазер от компании Gottfert) для измерения толщины 30 экструдированной жилы. Образец плавится в капиллярном цилиндре при  $190$ °C в течение 6 мин и экструдруется поршнем со скоростью, соответствующей получаемой скорости сдвига в головке экструдера в  $1440$  с<sup>-1</sup>.

35 Экструдруемая заготовка разрезается (автоматическим режущим устройством компании Gottfert) на расстоянии 150 мм от выхода головки экструдера, в момент нахождения поршня на расстоянии в 96 мм от входа в головку экструдера. Диаметр экструдруемой заготовки измеряется диодным лазером на расстоянии в 78 мм от выхода головки экструдера как функция времени. Максимальное значение соответствует  $D_{\text{extrudate}}$ . Степень разбухания определяется расчетом:

$$40 \quad SR = (D_{\text{extrudate}} - D_{\text{die}}) 100\% / D_{\text{die}}$$

где  $D_{\text{die}}$  представляет собой соответствующий диаметр на выходе, измеренный диодным лазером.

Испытание на ударную прочность при растяжении с надрезом AZK

45 Ударная прочность при растяжении определяется согласно ISO 8256:2004 на типе 1 двойных образцов с надрезом по условию А. Испытуемые образцы (4×10×80 мм) вырезаются из листа, полученного методом прессования в форме и подготовленного в соответствии с требованиями ISO 1872-2 (средняя скорость охлаждения 15 К/мин и

высокое давление во время фазы охлаждения). Испытуемые образцы имеют V-образный надрез под  $45^\circ$  с двух сторон. Глубина надреза составляет  $2 \pm 0,1$  мм, а радиус кривизны в надрезе  $1,0 \pm 0,05$  мм.

5 Свободная длина между зажимами равна  $30 \pm 2$  мм. Перед измерением все испытываемые образцы подвергаются предварительной выдержке при постоянной температуре  $-30^\circ\text{C}$  в течение 2 – 3 часов. Порядок измерений ударной прочности при растяжении, включая коррекцию энергии удара согласно условия А, описана в стандарте ISO 8256.

10 Испытание стойкости к растрескиванию под действием напряжения окружающей среды (ESCR) по методике Bell Telephone

Стойкость к растрескиванию под действием напряжения окружающей среды (ESCR Bell Telephone Test) измерялась в соответствии с ASTM D1693:2013 (Условие В) и DIN EN ISO 22088-3:2006. Из листа, полученного методом прессования в форме и подготовленного в соответствии с требованиями ISO 1872-2 (средняя скорость  
15 охлаждения  $15\text{ K/мин}$  и высокое давление во время фазы охлаждения) вырезается 10 испытываемых образцов ( $38 \times 13 \times 2$  мм). Они надрезаются бритвенным лезвием на глубину  $0,4$  мм параллельно продольным осям с центром на одной из широких граней. Затем с помощью специального изгибающего устройства им придается U-образный профиль с надрезанной стороной направленной вверх. В течение 10 минут после изгиба образцы  
20 с U-образным профилем помещают в стеклянную пробирку, которую заполняют 10 об.% водного раствора 4-нонилфенилполиэтиленгликоля (Arkopal N100) при  $50^\circ\text{C}$  и герметизируют резиновой пробкой. Образец визуально проверяют на наличие трещин каждый час в первый день, затем каждый день, а через 7 дней еженедельно (каждые 168 часов). Конечное полученное значение представляет собой 50 % -ную точку отказа  
25 ( $F_{50}$ ) 10 испытываемых образцов в стеклянной пробирке.

Стойкость к растрескиванию под напряжением согласно испытаний всего разреза на ползучесть (FNCT)

30 Стойкость к растрескиванию под напряжением образцов полимера определяют в соответствии с международным стандартом ISO 16770 (FNCT) в водном растворе поверхностно-активных веществ. Подготавливался образец полимера из листа, полученного методом прессования в форме, толщиной 10 мм. Стержни с квадратным поперечным сечением ( $10 \times 10 \times 100$  мм) надрезаются бритвенным лезвием с четырех сторон перпендикулярно направлению напряжения. Устройство для надрезания,  
35 описанное в М. Флейсснером в работе Kunststoffe 77 (1987 г), на стр. 45 использовали для острого надреза глубиной  $1,6$  мм.

Прилагаемую нагрузку рассчитывали исходя из силы натяжения, деленной на начальную площадь связи. Площадь связи равна оставшейся площади, т.е. общей площади поперечного сечения образца минус площадь надреза. Образец, подвергаемый  
40 испытанию на FNCT:  $10 \times 10\text{ мм}^2 - 4$  трапецевидных зоны надреза =  $46,24\text{ мм}^2$  (остальное для испытания на разрушение / разрастание трещин). Испытуемый образец нагружают согласно стандарту ISO 16770 с постоянной нагрузкой в 4 МПа при  $80^\circ\text{C}$  или 6 МПа при  $50^\circ\text{C}$  в 2% (по массе) водном растворе неионогенного поверхностно-активного вещества ARKOPAL N100. Определяется время до разрыва образца.

Шарпи aCN

45 Определение стойкости на излом внутренним способом на образцах размерами  $10 \times 10 \times 80$  мм, выпиленных из листа, полученного методом прессования в форме, толщиной 10 мм. Шесть из этих образцов надрезаются в центре с помощью бритвенного лезвия в упомянутом выше устройстве для надрезания при проведении испытания FNCT

. Глубина надреза составляет 1,6 мм. Измерение проводят в соответствии со способом измерения по Шарпи и согласно ISO 179-1, и модифицированными образцами для испытаний и модифицированной геометрией удара (расстояние между опорами).

5 Все испытуемые образцы подвергаются предварительной выдержке до температуры измерения в  $-30^{\circ}\text{C}$  в течении 2 - 3 часов. Испытуемый образец без промедления помещают на опору маятнкового прибора для определения твёрдости в соответствии с ISO 179-1. Расстояние между опорами равно 60 мм. Удар молотка с усилием 2 Дж осуществляется под углом в  $160^{\circ}$ , при длине маятника в 225 мм и скорости удара 2,93 м/с. Значение стойкости на излом выражается в кДж/м<sup>2</sup> и задается как частное от  
10 поглощенной энергии удара и начальной площади поперечного сечения надреза aCN. Только значения полного разрушения и перелома используются здесь как типичные (см. предложение по ISO 179-1).

Измерение дефекта литой пленки

15 Измерение площади гелей в пленках проводилось на экструдере OCS типа ME 202008-V3 с диаметром шнека 20 мм и длиной шнека 25 D с шириной целевой головки 150 мм. Линия литья оснащается охлаждающим валком и намоточной машиной (модель OCS CR-9). Оптическое оборудование состоит из оптического анализатора OSC поверхности пленки, оснащенного камерой для импульсной съемки модели FTA100 с разрешением 26 мкм x 26 мкм. Проверку и регистрацию значений проводят в течение 30 минут после  
20 прогонки смолы, длительностью 1 час, для стабилизации режима экструзии. Смола экструдируется при  $220^{\circ}\text{C}$  со скоростью вытяжки около 2,7 м/мин для получения пленки толщиной 50 мкм. Температура охлаждающего валка составила  $70^{\circ}\text{C}$ .

Указанная проверка с помощью камеры анализатора поверхности показала общее содержание гелей и содержание гелей диаметром более 700 мкм, что приведено в Таблице  
25 1.

Технологический процесс полимеризации

Технологический процесс полимеризации осуществляли в непрерывном режиме на установке, содержащей два последовательно соединенных газофазных реактора, как показано на Рисунке 1.

30 Катализатор полимеризации получали следующим образом.

Процедура получения компонента катализатора

Хлорид магния и спиртовой аддукт, содержащий около 3 молей спирта, получали способом, описанном в примере 2 патента США 4399054, который включен сюда в качестве ссылки, но при 2000 оборотах в минуту, вместо 10000 оборотов в минуту.

35 Аддукт подвергался термической обработке в потоке азота в диапазоне температур  $50-150^{\circ}\text{C}$  до получения массового содержания спирта в 25%.

В 2-х литровую четырехгорлую круглую колбу, продуваемую азотом, вливали 1 литр  $\text{TiCl}_4$  при температуре около  $0^{\circ}\text{C}$ . Затем, примерно при той же температуре, вводили с помешиванием 70 г сферического аддукта  $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ , содержащего 25 мас.% этанола  
40 и полученного, вышеописанным способом. Температуру повышали до  $140^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов и выдерживали в ней в течение 120 минут. Перемешивание вновь прекращали и давали возможность осесть твердому продукту, а надосадочную жидкость сливали через сифон. Твердое вещество затем один раз промывали гептаном при  $80^{\circ}\text{C}$  и пять  
45 раз гексаном при  $25^{\circ}\text{C}$ , а затем сушили под вакуумом при  $30^{\circ}\text{C}$ .

В стеклянный реактор объемом 260 см<sup>3</sup> и снабженный мешалкой подавали 351,5 см<sup>3</sup> гексана при  $20^{\circ}\text{C}$  и 7 г компонента катализатора при перемешивании при  $20^{\circ}\text{C}$ , полученного вышеописанным способом. Поддерживая постоянной внутреннюю

температуру в 10°C, в реактор медленно вводили 5,6 см<sup>3</sup> три-н-октилалюминия (ТНОА) в гексане (приблизительно 370 г/л) и некоторое количество циклогексилметилдиметоксисилана (СММС), чтобы добиться молярного соотношения ТНОА/СММС равного 50. В реактор при той же температуре через 10 минут перемешивания осторожно вводили 10 г пропилена, сохраняя постоянную скорость подачи в течение 4 часов. Расход пропилена в реакторе контролировался и полимеризация прекращалась при достижении теоретической конверсии 1 г полимера на один грамм катализатора. Затем все содержимое фильтровали и промывали три раза гексаном при температуре 30°C (50 г/л). После сушки, предварительно полимеризованный катализатор (А) подвергли анализу и обнаружили содержание в нем 1,05 г полипропилена на один грамм исходного катализатора, 2,7% Ti, 8,94% Mg и 0,1% Al.

Носитель внутреннего донора электронов на полимеризованном катализаторе В продутый азотом стеклянный реактор загружали около 42 г твердого форполимеризованного катализатора и суспендировали в 0,8 л гексана при 50°C.

Затем по каплям осторожно добавляли этилацетат (в течение 10 минут) в таком количестве, чтобы молярное соотношение между Mg форполимеризованного катализатора и органическим основанием по Льюису составило 1,7.

Суспензию выдерживали при перемешивании в течение 2 ч при 50°C в качестве внутренней температуры.

После этого, перемешивание прекратили и дали твердому веществу осесть. До восстановления и сушки конечного катализатора, проводили всего одну промывку гексаном при комнатной температуре.

#### Пример 1

##### Полимеризация

В первый форполимеризационный резервуар с перемешивающим устройством подавалось 13,3 г/час твердого компонента катализатора, который получали вышеописанным способом с молярным соотношением подачи донора электронов/Ti равным 8, и 5 кг/час жидкого пропана, куда дополнительно дозировано вводили триизобутилалюминий (ТИБА), диэтилалюминийхлорид (DEAC) и тетрагидрофуран (ТНФ). Массовое соотношение между триизобутилалюминием и диэтилалюминийхлорид составило 7:1. Массовое соотношение между алкилами алюминия (ТИБА + DEAC) и твердым компонентом катализатора составило 5: 1. Массовое соотношение между алкилами и ТНФ составило 70. Первый форполимеризационный резервуар выдерживали при 50°C со средним временем пребывания 30 минут . Каталитическую суспензию из первого форполимеризационного резервуара непрерывно передавали во второй форполимеризационный резервуар с перемешивающим устройством, среднее время пребывания в котором составляло 30 минут также при 50 °C. Затем каталитическую суспензию непрерывно передавали в реактор с псевдооживленным слоем (FBR) (1) по трубопроводу (10).

В первом реакторе этилен полимеризуется с помощью H<sub>2</sub>, качестве регулятора молекулярной массы, и в присутствии пропана, в качестве инертного разбавителя. В первый реактор по трубопроводу 9 подавали 50 кг/ч этилена и 200 г/ч водорода. Сомономер в первый реактор не подавался.

Полимеризацию проводили при температуре 80 °C и давлении 2,9 МПа. Полимер, полученный в первом реакторе периодически выпускался по линии 11, отделялся от газа в сепараторе 12 газ/твердое вещество и повторно вводился во второй газофазный реактор по линии 14.

Полимер, полученный в первом реакторе, имел индекс текучести расплава МПЕ равный примерно 75 г/10 мин и плотность 0,969 кг/дм<sup>3</sup>.

Второй реактор работал в режиме полимеризации при 80°C и давлении 2,5 МПа. Внутренний диаметр реактора восходящего потока составлял 200 мм, а его длина 19 м. Общая длина реактора нисходящего потока составляла 18 м, причем верхняя 5-ти метровая часть имела внутренний диаметр 300 мм, а диаметр нижней 13 метровой части составлял 150 мм.

В целях расширения молекулярно-массового распределения конечного полимера этилена управление вторым реактором осуществлялось установлением различных условий концентрации мономеров и водорода в реакторе восходящего потока 32 и реакторе нисходящего потока 33. Это достигалось путем подачи по линии 52, 330 кг/ч жидкого потока (разделительного потока) в верхнюю часть реактора нисходящего потока 33. Указанный жидкий поток имел состав, отличный от состава газовой смеси, присутствующей в реакторе восходящего потока. Указанные различные концентрации мономеров и водорода внутри реактора восходящего потока, реактора нисходящего потока второго реактора и состав жидкого разделительного потока приведены в Таблице 1 Жидкий поток из линии 52 идет от стадии конденсации в конденсаторе 49 при эксплуатационных условиях в 48°C и давлении 2,5 МПа, где часть рециркулирующего потока охлаждается и частично конденсируется.

Как показано на рисунке, разделительный резервуар и насос размещены в указанном порядке, ниже по потоку от конденсатора 49.

Мономеры в реактор нисходящего потока подавались в трех местах (трубопроводы 46). В точку дозированной подачи 1, расположенную чуть ниже барьерного слоя, вводили 14 кг/ч этилена и 1,7 кг/ч 1-гексена. В точку дозированной подачи 2, расположенную на 2,3 метра ниже точки дозированной подачи 1, вводили 3 кг/ч этилена. В точку дозированной подачи 3, расположенную на 4 метра ниже точки дозированной подачи 2, вводили 3 кг/ч этилена. В каждую из трех точек дозированной подачи дополнительно добавлялась жидкую среду, отобранную из потока 52, в соотношении с этиленом 1:1. По трубопроводу 45 в систему рециркуляции подавалось 5 кг/ч пропана, 31,4 кг/ч этилена и 30 г/ч водорода.

Конечный полимер периодически выгружали по трубопроводу 54.

Процесс полимеризации во втором реакторе давал фракции полиэтилена с относительно высокой молекулярной массой. В Таблице 1 приведены свойства конечного продукта. Очевидно, что индекс расплава конечного продукта снижается по сравнению с индексом этиленовой смолы, полученной в первом реакторе, показывая образование фракций с большой молекулярной массой во втором реакторе.

В первом реакторе получали около 48 мас.% (диссоциация мас.%) от общего количества конечной полиэтиленовой смолы, полученной совместно первым и вторым реакторами.

Количество сомономера (гексен-1) составило около 1,5 мас.%.

Сравнительный пример 1

Полимер из данного сравнительного примера представляет собой полиэтиленовую композицию, полученную в петлевом реакторе с использованием хромового катализатора, и содержащую менее 1,5% гексена в качестве сомономера в конечной смоле, которая продается компанией LyondellBasell под торговой маркой LP 5021 DX.

Сравнительный пример 2

Полимер из данного сравнительного примера представляет собой полиэтиленовую композицию, полученную в суспензионном реакторе с мешалкой с использованием

катализатора Циглера-Натта, и содержащую менее 1,5% бутена в качестве сомономера в конечной смоле, которая продается компанией LyondellBasell под торговой маркой Hostalen HS GF 4750.

Таблица 1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

	Прим. 1	Сравн. 1	Сравн. 2
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			
40			
45			

FNCT* (Испытание всего разреза на ползучесть) 4 МПа/80°С (часов)	12	5	6,5
FNCT* (Испытание всего разреза на ползучесть) 6 МПа/50°С (часов)	195	22	44
Кол-во гелей/м <sup>2</sup> >700 мкм	0,0	2,0	0,0
Общее кол-во гелей/м <sup>2</sup>	384	1 245	2 554
Индекс HMW СОРО	2,4	3,6	6,7

Примечание: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = этилен; C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> = гексен; C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> = бутен; \*водный раствор 2% Arkopal

N100

(57) Формула изобретения

1. Состав полиэтилена для производства изделий методом выдувного формования, содержащий:

А) 40-60 мас.% гомополимера или сополимера этилена с плотностью, равной или превышающей 0,960 г/см<sup>3</sup>, и индексом текучести расплава МПЕ, составляющим 50 г/10 мин или выше, измеренным в соответствии с ISO 1133-1 при 190°С и с массой груза 2,16 кг;

В) 40-60 мас.% сополимера этилена, имеющего индекс МПЕ ниже, чем индекс МПЕ компонента А);

при этом сомономер или сомономеры, присутствующие в сополимерах этилена, выбраны из пропилена, бутена-1, пентена-1, 4-метилпентена-1, гексена-1, октена-1 и децена-1;

при этом указанный состав характеризуется следующими признаками:

1) плотностью, составляющей от 0,948 до 0,952 г/см<sup>3</sup>, определенной в соответствии с ISO 1183-1 при 23°С;

2) соотношением МПФ/МПР, составляющим от 15 до 22, где МПФ представляет собой индекс текучести расплава при 190°С с массой груза 21,60 кг, а МПР представляет собой индекс текучести расплава при 190°С с массой груза 5 кг, определенные в соответствии с ISO 1133;

3) индексом МПФ, составляющим от 20 до 40 г/10 мин;

4) значением Mz, равным или превышающим 1200000 г/моль, где Mz представляет собой z-среднюю молекулярную массу, измеренную способом GPC;

5) значением  $\eta_{0,02}$ , составляющим от 40000 до 50000 Па·с, где  $\eta_{0,02}$  представляет собой комплексную вязкость в условиях сдвига при угловой частоте 0,02 радиан в секунду, измеренную ротационным коническим вискозиметром при температуре 190°С;

6) показателем длинноцепочечной разветвленности (ПДЦР), равным или превышающим 0,55, где ПДЦР представляет собой отношение измеренного среднеквадратичного радиуса инерции макромолекулы R<sub>g</sub>, измеренного способом GPC-MALLS, к измеренному среднеквадратичному радиусу инерции макромолекулы линейного полимера, имеющего ту же молекулярную массу;

7) соотношением  $(\eta_{0,02}/1000)/\text{ПДЦР}$ , которое представляет собой  $\eta_{0,02}$ , деленное на 1000 и деленное затем на показатель ПДЦР, составляющим от 55 до 72.

2. Состав полиэтилена по п. 1, где компонент А) является гомополимером этилена.

3. Состав полиэтилена по п. 1, характеризующийся плотностью от 0,948 до 0,951 г/см<sup>3</sup>.

4. Состав полиэтилена по п. 1, характеризующийся значением Mz от 1200000 до

2000000 г/моль.

5. Состав полиэтилена по п. 1, характеризующийся ПДЦР, равным или превышающим 0,60.

6. Состав полиэтилена по п. 1, получаемый при использовании катализатора полимеризации Циглера-Натта.

7. Состав полиэтилена по п. 6, отличающийся тем, что катализатор полимеризации Циглера-Натта содержит продукт реакции:

а) твердого компонента катализатора, содержащего соединение Ti, на носителе MgCl<sub>2</sub>, причем указанный компонент получают посредством реакции соединения титана с MgCl<sub>2</sub> или прекурсором соединения Mg, получая таким образом промежуточный продукт а') и затем подвергая а') предварительной полимеризации и реакции с электронодонорным соединением;

б) алюминийорганического соединения.

8. Состав полиэтилена по п. 6, отличающийся тем, что катализатор полимеризации Циглера-Натта дополнительно содержит продукт реакции внешнего электронодонорного соединения.

9. Состав полиэтилена по п. 7, где реакцию соединения титана с MgCl<sub>2</sub> или прекурсором соединения Mg проводят в инертной среде.

10. Состав полиэтилена по п. 1, характеризующийся по меньшей мере одним из следующих дополнительных признаков:

- содержанием сомомера, равным или менее 2 мас.% в расчете на общую массу состава;

- индексом HMW<sub>соро</sub>, составляющим от 1 до 15,

где индекс HMW<sub>соро</sub> определяется по следующей формуле:

$$\text{HMW}_{\text{соро}} = (\eta_{0,02} \times t_{\text{maxDSC}}) / (10^5),$$

где  $\eta_{0,02}$  представляет собой комплексную вязкость расплава в Па·с, измеренную в ротационном коническом вискозиметре при температуре 190°C в условиях сдвига с угловой частотой 0,02 рад/с,  $t_{\text{maxDSC}}$  представляет собой время в минутах, необходимое для достижения максимального значения теплового потока (в мВт) кристаллизации (время, за которое достигается максимальная скорость кристаллизации, эквивалентное половине времени кристаллизации  $t_{1/2}$ ) при температуре 124°C в спокойном состоянии, измеренное в изотермическом режиме прибором дифференциальной сканирующей калориметрии, DSC, ПДЦР представляет собой отношение измеренного среднеквадратичного радиуса инерции макромолекулы  $R_g$ , измеренного способом GPC-MALLS, к среднеквадратичному радиусу инерции макромолекулы линейного полимера, имеющего ту же молекулярную массу в 1000000 г/моль.

11. Изделие, изготовленное методом выдувного формования из состава полиэтилена по п. 1.

12. Способ приготовления состава полиэтилена по п. 1, отличающийся тем, что все стадии полимеризации осуществляются в присутствии катализатора полимеризации Циглера-Натта на носителе MgCl<sub>2</sub>.

13. Способ по п. 12, включающий следующие стадии в любом взаимном порядке:

а) стадию полимеризации этилена или этилена вместе с одним или несколькими сомомерами в газофазном реакторе в присутствии водорода;

б) стадию сополимеризации этилена с одним или несколькими сомомерами в другом газофазном реакторе в присутствии водорода, объем которого меньше, чем на

стадии а),

отличающийся тем, что по меньшей мере в одном из указанных газофазных реакторов растущие полимерные частицы движутся вверх через первую зону полимеризации в режиме быстрого псевдооживления или других режимах транспортировки, покидают  
5 упомянутый реактор восходящего потока и входят во вторую зону полимеризации, через которую они движутся вниз в уплотненной форме под действием силы тяжести, покидают указанную вторую зону полимеризации и повторно поступают в первую зону полимеризации, создавая циркуляцию полимера между двумя указанными зонами полимеризации.

10

15

20

25

30

35

40

45

