



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08F 210/16 (2019.05); C08F 2/001 (2019.05); C08L 23/06 (2019.05); C08L 23/0815 (2019.05); F16L 9/12 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2017126222, 21.12.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.12.2015

Дата регистрации:
16.07.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
22.12.2014 GB 1422957.9

(43) Дата публикации заявки: 24.01.2019 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 16.07.2019 Бюл. № 20

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.07.2017

(86) Заявка РСТ:
EP 2015/080876 (21.12.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/102513 (30.06.2016)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ДРЕНГ Торе (NO),
ЛУНДКВИСТ Мортен (NO),
ЛИНДРОС Ярмо (NO)

(73) Патентообладатель(и):

НОРНЕР ВЕРДАНДИ АС (NO)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2012/015123 A1, 19.01.2012. RU
2468039 C2, 27.11.2012. US 2010/234545 A1,
16.09.2010. WO 98/37103 A1, 27.08.1998. RU
2491298 C2, 27.08.2013. RU 2465291 C2,
27.10.2012. RU 2472817 C2, 20.01.2013.

(54) ПОЛИЭТИЛЕН ДЛЯ ТРУБ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение предлагает способ получения мультимодального полиэтилена, включающий: (i) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера на первой стадии полимеризации с получением первого этиленового полимера; и (ii) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера в присутствии указанного первого этиленового полимера на второй стадии полимеризации, в котором первую и вторую стадии полимеризации проводят в

присутствии ненанесенного металлоценового катализатора полимеризации и каждая стадия полимеризации дает, по меньшей мере, 5% масс. мультимодального полиэтилена, а мультимодальный полиэтилен имеет мультимодальное молекулярно-массовое распределение, молекулярную массу, по меньшей мере, 50000 г/моль и насыпную плотность, по меньшей мере, 250 г/дм³, и в котором используют раствор ненанесенного металлоценового катализатора в растворителе. Настоящее

изобретение также предлагает мультимодальный полиэтилен, способ получения трубы, включающий получение мультимодального полиэтилена и экструдирование

мультимодального полиэтилена с получением трубы, и трубу, полученную таким способом. 6 н. и 54 з.п. ф-лы, 3 табл., 4 ил.

RU 2 6 9 4 7 6 9 C 2

RU 2 6 9 4 7 6 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08F 2/00 (2006.01)*C08F 210/02* (2006.01)*C08F 210/16* (2006.01)*C08L 23/08* (2006.01)*F16L 9/12* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08F 210/16 (2019.05); *C08F 2/001* (2019.05); *C08L 23/06* (2019.05); *C08L 23/0815* (2019.05); *F16L 9/12* (2019.05)

(21)(22) Application: **2017126222, 21.12.2015**

(24) Effective date for property rights:
21.12.2015

Registration date:
16.07.2019

Priority:

(30) Convention priority:
22.12.2014 GB 1422957.9

(43) Application published: **24.01.2019 Bull. № 3**(45) Date of publication: **16.07.2019 Bull. № 20**(85) Commencement of national phase: **24.07.2017**

(86) PCT application:
EP 2015/080876 (21.12.2015)

(87) PCT publication:
WO 2016/102513 (30.06.2016)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**DRENG Tore (NO),
LUNDQUIST Morten (NO),
LINDROOS Jarmo (NO)**

(73) Proprietor(s):

NORNER VERDANDI AS (NO)

(54) **POLYETHYLENE FOR PIPES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention provides a method of producing multimodal polyethylene, involving: (i) polymerisation of ethylene and optionally α -olefin comonomer at a first polymerisation step to produce a first ethylene polymer; and (ii) polymerising ethylene and optionally α -olefin comonomer in the presence of said first ethylene polymer at a second polymerisation step, in which the first and second polymerisation steps are carried out in the presence of a non-degraded metallocene polymerisation catalyst and each polymerisation step provides at least 5 wt. %

multimodal polyethylene, and multimodal polyethylene has a multimodal molecular weight distribution, molecular weight of at least 50,000 g/mol and bulk density of at least 250 g/dm³, and in which solution of non-carried metallocene catalyst in solvent is used.

EFFECT: present invention also discloses multimodal polyethylene, a method of producing a pipe, which includes obtaining multimodal polyethylene and extruding multimodal polyethylene to produce a pipe, and a pipe made using said method.

60 cl, 3 tbl, 4 dwg

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к многостадийному способу полимеризации для получения мультимодального полиэтилена, в котором, по меньшей мере, первую и вторую стадии полимеризации проводят в присутствии ненанесенного металлоценового катализатора. Изобретение также относится к мультимодальному полиэтилену, произведенному таким способом, который имеет мультимодальное молекулярно-массовое распределение, молекулярную массу, по меньшей мере, 50000 г/моль и насыпную плотность, по меньшей мере, 250 г/дм³.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Полиэтилен (ПЭ (PE)), и в частности полиэтилен высокой плотности (ПЭВП (HDPE)), представляет собой материал, наиболее часто используемый для производства труб. Полиэтилен, используемый для изготовления труб из ПЭВП, должен соответствовать определенным механическим критериям, таким как ударная прочность, ударная вязкость и сопротивление царапанию, а также химическим требованиям, например, устойчивостью к коррозии. Трубы часто используют при высоких внутренних давлениях и при воздействии внешних механических сил. Хотя общее давление обычно значительно ниже предела текучести полимера, механическое повреждение почти всегда происходит перед химическим разрушением полимера. Общеизвестно, что это обусловлено наличием локальных неоднородностей микрометрового размера в полиэтиленовой трубе, вызывающих сильное локализованное распределение напряжений вокруг дефектов, которое превышает предел текучести. Такая концентрация напряжений вызывает образование и рост волосяных трещин за счет разрыва фибрилл волосяных трещин. В этой связи крайне важно использовать ПЭ с насколько возможно низкими локальными неоднородностями. Обычно такие неоднородности возникают из-за нанесенных катализаторов, где, особенно когда это касается металлоценовых катализаторов, используют диоксид кремния или другие родственные неорганические носители.

Полиэтиленовые трубы особенно подходят для нестандартной прокладки труб благодаря их гибкости, деформативности и доступности труб с большой длиной. Широкое применение современных технических приемов проведения ремонтных работ и практических методов быстрой перекладки труб предполагают высокие требования к материалам и гарантированные технические характеристики, особенно с точки зрения влияния царапин, надрезов, вмятин и ударов, которые присущи таким техническим приемам и которые способствуют медленному росту трещин (МРТ (SCG)). При прокладке труб с помощью современных методов без закапывания или бестраншейного метода прокладки (например, при разрыве трубы, горизонтально-направленном бурении) трубу горизонтально протаскивают через землю. Хотя методы часто очень выгодны тем, что поверхность земли, например, дорог и других объектов, нет необходимости нарушать и затраты на установку значительно снижаются, с другой стороны, бестраншейные методы имеют недостаток высокой вероятности, что выступающие камни, скалы и т.д. оцарапают наружную поверхность трубы в продольном направлении. Кроме того, на дне таких продольных царапин будет иметь место очень высокое локальное касательное напряжение, когда внутри трубы приложено давление. Таким образом, к сожалению, такие царапины очень вредны, так как они часто дают начало трещинам, распространяющимся через стенки, которые в противном случае никогда не могли бы даже образоваться.

Такие требования по уровню качества труб, в свою очередь, означают, что полиэтилен, используемый для их производства, должен соответствовать определенным

требованиям. Как правило, полиэтилен, используемый для производства труб, имеет следующие свойства:

Свойство	Единица измерения	Подходящий интервал
Молекулярная масса (Mw)	г/моль	100000-500000
ПТР ₅ (MFR ₅)	г/10 мин	0,2-1,4 (EN12201)
Плотность	г/см ³	935-960

Промышленно доступный полиэтилен для производства труб обычно производят с использованием или хромового катализатора, или катализатора Циглера-Натта.

Мономодальный ПЭВП, изготовленный в одном реакторе с хромовым катализатором (катализатором Филлипса), дает относительно плохой профиль свойств с точки зрения предъявляемых требований в областях применения труб высокого давления. Трубный ПЭВП, изготовленный с использованием катализаторов Циглера-Натта, обычно получают с помощью двух реакторов, работающих последовательно, причем один реактор производит более низкомолекулярный гомополимер и один реактор производит более высокомолекулярный полимер, содержащий сомономер, что дает более хороший профиль свойств по сравнению с мономодальным хромовым ПЭВП. Катализаторы Циглера-Натта способны производить высокомолекулярный полиэтилен с высокой плотностью, что дает полиэтилен с требуемыми механическими свойствами. Недостаток использования катализаторов Циглера-Натта, однако, заключается в том, что полиэтилен склонен к неоднородному введению сомономера.

Металлоценовые катализаторы являются привлекательными для использования при производстве полиэтиленовых труб, так как они обеспечивают намного более однородное введение сомономера в полимер по сравнению с катализаторами Циглера-Натта и хромовыми катализаторами. В данном случае однородное введение сомономера означает, что сомономер введен в одинаковых количествах в полимерные цепочки по всему интервалу молекулярной массы. Напротив, с катализаторами Циглера-Натта сомономер, как правило, вводится только в полимерные цепочки с определенной молекулярной массой. Свойство улучшенного введения сомономера с помощью металлоценов будет улучшать существенно, например, характеристики медленного роста трещин и быстрого распространения трещин в полимере, что имеет решающее влияние на свойства труб.

В настоящее время металлоценовые катализаторы применяют в промышленности для получения полиэтилена для производства труб в гораздо меньшей степени, чем катализаторы Циглера-Натта. Когда металлоценовые катализаторы используют в промышленных способах, их обычно используют на внешних носителях или на подложках. Использование подложек позволяет исключить проблемы загрязнения реактора, плохой морфологии полимера и низкой насыпной плотности полимера, которые, как правило, встречаются при использовании ненанесенных металлоценов. Нанесенные металлоценовые катализаторы, однако, имеют относительно низкую активность и неизменный выход полиэтилена с относительно низкой молекулярной массой, что означает, что они не пригодны для производства труб. Из-за низкой активности при полимеризации нанесенные металлоценовые катализаторы также дают полиэтилен с высокой зольностью и высоким содержанием геля. Как описано выше, из-за локальных неоднородностей в структуре полимера высокая зольность и высокое содержание геля часто приводят к механическим повреждениям в трубе, означающим трещины и разрушения. Они также часто влияют на внешний вид труб и производительность за счет внедрения шероховатости на внутреннюю и наружную

поверхность, что оказывает влияние, например, на текучесть жидкостей. Кроме того, высокая зольность влияет на электрические свойства полимера, приводя к более высокой электропроводности.

Обычно в нанесенных металлоценовых катализаторах в качестве носителя используют диоксид кремния, и, следовательно, диоксид кремния остается в произведенном полимере. Диоксид кремния представляет собой твердый материал и будет царапать сталь. Частицы диоксида кремния, присутствующие в полимере, будут царапать металлические поверхности оборудования, перерабатывающего полимерный расплав, например, экструдеров и фильер, как на установке по производству полимера, так и при более позднем формовании расплава в полезные изделия, пока полимер протекает вдоль металлических поверхностей под давлением расплава в сотни бар. Постоянное царапание со временем приводит износу оборудования, перерабатывающего полимерный расплав.

Кроме того, уровень посторонних частиц, например, частиц диоксида кремния, в произведенном полимере является чрезвычайно важным, так как количество остатков, например, катализатора, внутри полимера играет важную роль при определении области применения, где полимер может быть использован. Например, пленка с высокой прочностью и прозрачностью, электроника, оптические носители и фармацевтические упаковки требуют минимального уровня остатков в полимере.

Публикация WO 98/58001 раскрывает способ получения полиэтилена для производства труб, в котором проводят многостадийную полимеризацию с использованием металлоценового катализатора. Водород присутствует на первой стадии полимеризации, но полностью потребляется на этой стадии, так что вторая стадия полимеризации протекает в отсутствие водорода. Первая стадия полимеризации дает более низкомолекулярный полимер, а вторая стадия полимеризации дает более высокомолекулярный полимер.

Публикация WO 98/58001 ориентирована на использование нанесенных металлоценовых катализаторов. Публикация показывает, что особенно желательно, чтобы для использования в реакциях полимеризации металлоценовый комплекс был нанесен на твердую подложку. Предпочтительные подложки представляют собой пористые материалы в форме частиц, такие как неорганические оксиды, например, диоксид кремния, оксид алюминия, (оксид кремния)-(оксид алюминия), оксид циркония, неорганические галогениды или пористые полимерные частицы. Во всех примерах публикации WO 98/58001 используют нанесенные металлоценовые катализаторы.

Публикация WO 98/58001 показывает, что представленный в ней способ дает полиэтилен, имеющий ПТР₂ от 0,01 до 100 г/10 мин, средневесовую молекулярную массу от 30000 до 500000 г/моль, температуру плавления 100-165°C и степень кристалличности от 20 до 70%. Примеры публикации WO 98/58001 иллюстрируют получение многочисленных полиэтиленов. Значения ПТР₂ произведенных полимеров всегда больше чем 1 г/10 мин (сравни, выше минимального значения интервала 0,01 г/10 мин) и во многих случаях значительно больше с некоторыми примерами произведенных полимеров, имеющих значения ПТР₂ 43 и 32 г/10 мин. Ни один из полиэтиленов, произведенных в примерах публикации WO 98/58001, не имеет ПТР₂ <0,1 г/10 мин (ПТР₅=0,2-0,5 г/10 мин для трубы высокого давления), что является идеальным значением для производства полиэтиленовых труб. Как показано позднее в разделе «Примеры», это согласуется с выводом заявителя, что невозможно производить полиэтилен, приемлемый для производства труб (то есть с высокой

молекулярной массой и низким ПТР₂) с использованием нанесенного катализатора, представленного в публикации WO 98/58001.

Патент США 2011/0091674 раскрывает мультимодальные сополимеры этилена и их получение в многостадийном способе полимеризации, проводимой в присутствии металлоценового катализатора. Катализатор используют в твердой форме, либо на подложке в форме частиц, такой как диоксид кремния, на отвержденном алюмоксане, или в виде твердых частиц, приготовленных с использованием способа отверждения эмульсии.

Публикация WO 2013/113797 раскрывает способ производства мультимодального полиэтилена с использованием трехстадийного способа полимеризации. Публикация WO 2013/113797 направлена на использование в случае процесса полимеризации каталитической системы Циглера-Натта.

Публикация WO 2013/091837 раскрывает мостиковые бис(инденильные) лиганды, способы их получения и их применение при приготовлении металлоценовых комплексов, которые могут быть использованы при полимеризации этилена.

Существует необходимость в разработке способа полимеризации до металлоценового полиэтилена, который протекает при низком загрязнении реактора и при высокой активности и который дает полиэтилен, приемлемый для производства труб. Полиэтилен должен иметь высокую молекулярную массу, низкий ПТР₅, высокую насыпную плотность (указывающую на хорошую морфологию частиц) и в идеале низкую зольность и низкое содержание геля.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

С точки зрения первого аспекта настоящее изобретение предлагает способ получения мультимодального полиэтилена, включающий:

(i) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера на первой стадии полимеризации с получением первого этиленового полимера; и

(ii) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера в присутствии указанного первого этиленового полимера на второй стадии полимеризации,

в котором указанные первую и вторую стадии полимеризации проводят в присутствии ненанесенного металлоценового катализатора, а каждая стадия полимеризации дает, по меньшей мере, 5% масс. указанного мультимодального полиэтилена, и

указанный мультимодальный полиэтилен имеет мультимодальное молекулярно-массовое распределение, молекулярную массу, по меньшей мере, 50000 г/моль и

насыпную плотность, по меньшей мере, 250 г/дм³, и в котором используют раствор указанного ненанесенного металлоценового катализатора в растворителе.

С точки зрения другого аспекта настоящее изобретение предлагает мультимодальный полиэтилен, получаемый способом, который определен ранее.

С точки зрения еще одного аспекта настоящее изобретение предлагает мультимодальный полиэтилен, полученный способом, который определен ранее.

С точки зрения другого аспекта настоящее изобретение предлагает металлоценовый мультимодальный полиэтилен, имеющий:

i) мультимодальное молекулярно-массовое распределение;

ii) молекулярную массу, по меньшей мере, 50000 г/моль;

iii) ПТР₂ меньше чем 0,2 г/10 мин;

iv) ПТР₅ меньше чем 1 г/10 мин;

v) насыпную плотность, по меньшей мере, 250 г/дм³; и

vi) зольность меньше чем 800 масс.ч/млн.

С точки зрения еще одного аспекта настоящее изобретение предлагает способ получения трубы, включающий:

- i) получение мультимодального полиэтилена способом, который определен ранее;
- ii) экструдирование указанного мультимодального полиэтилена с получением трубы.

С точки зрения другого аспекта настоящее изобретение предлагает трубу, получаемую способом, который определен ранее.

С точки зрения еще одного аспекта настоящее изобретение предлагает трубу, полученную способом, который определен ранее.

С точки зрения другого аспекта настоящее изобретение предлагает трубу, содержащую металлоценовый мультимодальный полиэтилен, который определен ранее.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Используемый в настоящем документе термин «полиэтилен» относится к полимеру, который содержит, по меньшей мере, 50% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере, 75% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере, 85% масс. и еще более предпочтительно, по меньшей мере, 90% масс. звеньев, полученных из этилена.

Используемый в настоящем документе термин «этиленовый гомополимер» относится к полимеру, который по существу состоит из повторяющихся звеньев, полученных из этилена. Гомополимеры могут содержать, например, по меньшей мере, 99% масс., предпочтительно, по меньшей мере, 99,5% масс., более предпочтительно, по меньшей мере, 99,9% масс. и еще более предпочтительно, по меньшей мере, 99,95% масс., например, 100% масс., повторяющихся звеньев, полученных из этилена.

Используемый в настоящем документе термин «этиленовый сополимер» относится к полимеру, содержащему повторяющиеся звенья из этилена и, по меньшей мере, одного другого мономера. В типичном сополимере, по меньшей мере, 0,05% масс., более предпочтительно, по меньшей мере, 0,1% масс. и еще более предпочтительно, по меньшей мере, 0,4% масс. повторяющихся звеньев образуется, по меньшей мере, из одного мономера, отличного от этилена. Как правило, сополимеры этилена не будут содержать больше чем 15% масс. повторяющихся звеньев, образованных из мономеров, отличных от этилена.

Используемая в настоящем документе единица измерения «% масс.» выражена относительно массы полиэтилена, если не указано иное.

Используемые в документе термины «более низко-» и «более высоко-» используются относительно. Таким образом, более низкомолекулярный этиленовый полимер имеет меньшую молекулярную массу, чем более высокомолекулярный полимер.

Используемый в настоящем документе термин «LMW» полимер относится к более низкомолекулярному этиленовому полимеру.

Используемый в настоящем документе термин «НМW1» относится к первому более высокомолекулярному этиленовому сополимеру. Используемый в настоящем документе термин «НМW2» относится ко второму более высокомолекулярному этиленовому полимеру. НМW1 и НМW2 каждый имеют более высокие молекулярные массы, чем LMW полимер. Либо НМW1, либо НМW2 могут иметь самую высокую молекулярную массу или они могут иметь одинаковую молекулярную массу.

Всякий раз, когда используют термин «молекулярная масса», подразумевают средневесовую молекулярную массу (M_w), если не указано иное.

Используемый в настоящем документе термин «мультимодальный» относится к полимеру, содержащему множество компонентов или фракций, которые были произведены в условиях многостадийной полимеризации, приводящей к различным средневесовым молекулярным массам и молекулярно-массовым распределениям

компонентов и/или к различным содержаниям сомономера. Приставка «мульти» относится к числу различных компонентов, присутствующих в полимере. Таким образом, например, полимер, состоящий только из двух компонентов, называют «бимодальным», а полимер, состоящий только из трех компонентов, называют «тримодальным».

5 Используемый в настоящем документе термин «мультимодальное молекулярно-массовое распределение» относится к форме кривой молекулярно-массового распределения, то есть к внешнему виду графика массовой доли полимера как функции его молекулярной массы. Полиэтилен, имеющей мультимодальное молекулярно-массовое распределение, может проявлять два или несколько максимумов, или, по
10 меньшей мере, может иметь отчетливо уширенную кривую по сравнению с кривыми для отдельных компонентов. Кроме того, мультимодальность может проявляться в виде разницы в кривых температуры плавления или кристаллизации компонентов. Напротив, полимер, содержащий один компонент, произведенный при постоянных условиях полимеризации, в документе называют унимодальным.

15 Используемый в настоящем документе термин «мультимодальная композиция» относится к композиции, содержащей множество компонентов или фракций, каждая из которых отличается по составу. Предпочтительно каждая из компонентов или фракций имеют разную композицию составляющих ингредиентов. Таким образом, например, композиция, содержащая этиленовый гомополимер, этиленовый сополимер,
20 содержащий 0,1% масс. сомономера, представляет собой мультимодальную композицию, а точнее бимодальную композицию.

Используемый в настоящем документе термин «многостадийная полимеризация» относится к полимеризации, которую проводят на двух или нескольких стадиях. Как правило, каждую стадию проводят в отдельном реакторе. Термин «многостадийная
25 полимеризация» используется взаимозаменяемо с термином «многоступенчатая полимеризация».

Используемый в настоящем документе термин «стадия полимеризации» относится к ступени полимеризации, на которой количество произведенного полиэтилена составляет, по меньшей мере, 1% масс., предпочтительно, по меньшей мере, 3% масс.
30 и более предпочтительно, по меньшей мере, 5% масс. от конечного мультимодального полиэтилена. Некоторые реакции полимеризации включают стадию предполимеризации, на которой катализатор полимеризации полимеризуют с относительно небольшим количеством мономера. Предполимеризация, как правило, дает до 3% масс. и несомненно не дает более 5% масс. конечного полиэтилена и не считается в данном случае стадией
35 полимеризации.

Используемый в настоящем документе термин «каталитическая система» относится ко всей активной структуре, которая катализирует реакцию полимеризации. Как правило, каталитическая система представляет собой комплексную каталитическую систему, содержащую соединение переходного металла (активный сайт предшественника) и
40 активатор (иногда называемый сокатализатором), который способен активировать соединение переходного металла.

Используемый в настоящем документе термин «металлоценовый катализатор» относится к комплексу металла из групп 3-10, имеющему, по меньшей мере, два лиганда, в котором каждый из лигандов содержит делокализованную систему пи-электронов.

45 Используемый в настоящем документе термин «нанесенный» относится к отсутствию внешнего носителя. Другими словами, металлоцен не наносится на подложку или не переносится на другом внешнем носителе. Типичными примерами подложек являются диоксид кремния и оксид алюминия.

Используемый в настоящем документе термин «суспензионная полимеризация» относится к полимеризации, при которой полимер образуется в виде твердого вещества в жидкости. Жидкость может представлять собой мономер полимера. В последнем случае полимеризацию иногда называют полимеризацией в объеме. Термин «суспензионная полимеризация» охватывает процесс, который иногда называют в данной области техники полимеризацией в сверхкритической среде, то есть полимеризацией, при которой полимер представляет собой твердое вещество, суспендированное в жидкости, которая находится относительно близко к своей критической точке, или, если жидкость представляет собой смесь, к своей псевдокритической точке. Жидкость можно считать находящейся относительно близко к своей критической точке, если ее коэффициент сжимаемости меньше чем ее удвоенный критический коэффициент сжимаемости, или в случае смеси ее псевдокритический коэффициент сжимаемости.

Используемый в настоящем документе термин «гидрокарбильная группа» охватывает любую группу, содержащую только атомы углерода и водорода.

Используемый в настоящем документе термин «галоген» охватывает атомы, выбранные из группы, состоящей из F, Cl, Br и I.

Используемый в настоящем документе термин «алкил» относится к насыщенным линейным, разветвленным или циклическим группам. Алкильные группы могут быть замещенными или незамещенными.

Используемый в документе термин «алкенил» относится к линейным, разветвленным или циклическим группам, содержащим двойную связь. Алкенильные группы могут быть замещенными или незамещенными.

Используемый в настоящем документе термин «алкинил» относится к линейным, разветвленным или циклическим группам, содержащим тройную связь. Алкинильные группы могут быть замещенными или незамещенными.

Используемый в настоящем документе термин «циклоалкил» относится к насыщенной или частично насыщенной моно- или бициклической алкильной кольцевой системе, содержащей от 3 до 10 атомов углерода. Циклоалкильные группы могут быть замещенными или незамещенными.

Используемый в настоящем документе термин «алкокси-группа» относится к О-алкильным группам, где алкил имеет определенные выше значения.

Используемый в настоящем документе термин «галогеналкил» относится к насыщенным, линейным, разветвленным или циклическим группам, в которых один или несколько атомов водорода замещены на атом галогена, например, F или Cl, особенно F.

Используемый в настоящем документе термин «фторуглерод» относится к углеводороду, в котором один или несколько атомов водорода замещены на атом фтора.

Используемый в настоящем документе термин «фторкарбил» относится к любой группе, состоящей из атомов углерода, фтора и водорода.

Используемый в настоящем документе термин «фторуглеродное поверхностно-активное вещество» относится к синтетическим фторорганическим химическим соединениям, которые содержат множество атомов фтора; они могут быть полифторированными и перфторированными, и они имеют гидрофильную «головную» группу, например, CO_2H , SO_3H , OH , и гидрофобный фторированный «хвост».

Используемый в настоящем документе термин «арил» относится к группе, содержащей, по меньшей мере, одно ароматическое кольцо. Термин «арил» охватывает

гетероарил, а также конденсированные кольцевые системы, в которых одно или несколько ароматических колец конденсированы в циклоалкильное кольцо. Арильные группы могут быть замещенными или незамещенными.

Используемый в настоящем документе термин «арилалкил» или «аралкил» относится к алкильной группе, определенной ранее, которая замещена арильной группой, определенной ранее.

Используемый в настоящем документе термин «арилалкенил» относится к алкенильной группе, определенной ранее, которая замещена арильной группой, определенной ранее.

Используемый в настоящем документе термин «арилокси-группа» относится к О-арильным группам, в которых арил имеет определенные выше значения.

Используемый в настоящем документе термин «арилалкокси-группа» относится к О-арилалкильным группам, в которых арилалкил имеет определенные выше значения.

Используемый в настоящем документе термин «гетероарил» относится к группе, содержащей, по меньшей мере, одно ароматическое кольцо, в котором один или несколько атомов углерода в кольце замещены, по меньшей мере, одним гетероатомом, например, -O-, -N- или -S-.

Необязательные заместители, которые могут присутствовать на алкильных, циклоалкильных, алкенильных и алкинильных группах, а также на алкильном или алкенильном фрагменте арилалкильной или арилалкенильной группы соответственно включают C₁₋₁₆-алкил или C₁₋₁₆-циклоалкил, где один или несколько несмежных C-атомов могут быть заменены на O, S, N, C=O и -COO-, замещенный или незамещенный C₅₋₁₄-арил, замещенный или незамещенный C₅₋₁₄-гетероарил, C₁₋₁₆-алкокси-группу, C₁₋₁₆-алкилтио-группу, атом галогена, например, фтор и хлор, циано-группу и арилалкил.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ по настоящему изобретению представляет собой многостадийный способ полимеризации, в котором этилен и необязательно α -олефиновый сомономер полимеризуют на первой стадии полимеризации с получением первого этиленового полимера, и затем в присутствии первого этиленового полимера проводят вторую стадию полимеризации с этиленом и необязательно α -олефиновым сомономером. Первую и вторую стадии полимеризации обе проводят с ненанесенным металлоценовым катализатором. Предпочтительно загрязнение реактора не происходит, активность ненанесенного катализатора является высокой и общая активность полимеризации высокая. Мультимодальный полиэтилен, полученный способом по настоящему изобретению, обладает мультимодальным молекулярно-массовым распределением, удивительно высокой молекулярной массой (Mw), по меньшей мере, 50000 г/моль и насыпной плотностью, отражающей хорошую морфологию частиц, по меньшей мере, 250 г/дм³. Следовательно, мультимодальный полиэтилен приемлем для экструзии с целью получения труб.

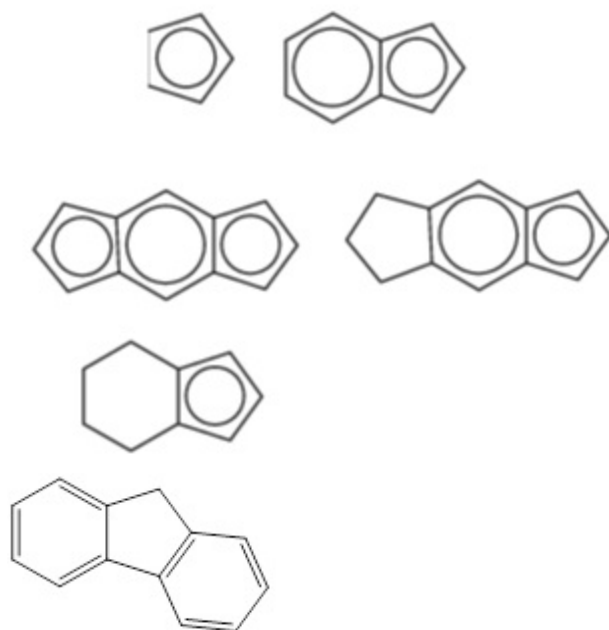
Металлоценовый катализатор

В способе по настоящему изобретению применяют ненанесенный металлоценовый катализатор. Таким образом, металлоценовые катализаторы настоящего изобретения не включают носитель, такой как диоксид кремния или оксид алюминия. Отсутствие подложки приносит ряд преимуществ, включая более высокую каталитическую активность на моль металла по сравнению с нанесенными катализаторами.

Ненанесенный металлоценовый катализатор, применяемый в способе по изобретению, дает мультимодальный полиэтилен с более высокой молекулярной массой, более низким

значением ПТР_{2/5} и сравнимой насыпной плотностью относительно соответствующего нанесенного металлоценового катализатора при тех же условиях. Ненанесенный металлоценовый катализатор также неожиданно дает мультимодальный полиэтилен с низкой зольностью и низким содержанием гелей. Преимущественно полученный

таким способом мультимодальный полиэтилен приемлем для производства труб. Металлоценовый катализатор представляет собой комплекс металла группы от 3 до 10, имеющий, по меньшей мере, два лиганда, в котором каждый из лигандов содержит делокализованную систему пи-электронов. Предпочтительно лиганд содержит цикlopентадиенильную группу. Лиганд может представлять собой, например, замещенный или незамещенный цикlopентадиенил, замещенный или незамещенный инденил, замещенный или незамещенный флуоренил или замещенный или незамещенный тетрагидроинденил. Таким образом, подходящие лиганды включают приведенные ниже структуры, которые необязательно могут быть замещены:



Металлоцены, содержащие замещенные или незамещенные цикlopентадиенильные, замещенные или незамещенные инденильные или замещенные или незамещенные тетрагидроинденильные лиганды являются предпочтительными. Металлоцены, содержащие замещенные или незамещенные тетрагидроинденильные лиганды особенно

предпочтительны. В предпочтительном металлоцене для использования в способе по изобретению присутствует два лиганда, необязательно соединенные мостиковой группой. Схема замещения на двух лигандах может быть одинаковой или разной. Металлоцены, используемые в настоящем изобретении, могут быть симметричными или

асимметричными. Металлоцен предпочтительно содержит, по меньшей мере, один ион металла группы от 3 до 10, более предпочтительно группы от 4 до 6 и еще более предпочтительно группы 4. Ион металла является η -связанным с пи-электронами лигандов.

Предпочтительные ионы металлов образованы металлом, выбранным из Zr, Hf или Ti, более предпочтительно из Zr или Hf и еще более предпочтительно Zr.

Предпочтительные металлоцены представляют собой соединения формулы (I):



в которой

каждый лиганд Ср независимо представляет собой циклическую группу, имеющую делокализованную систему пи-электронов;

L представляет собой мостик из 1-7 атомов;

n принимает значения 0 или 1;

5 М представляет собой переходный металл группы от 3 до 10, предпочтительно группы от 4 до 6, более предпочтительно 4-ой группы, например, Т, Zr или Hf, особенно Zr или Hf и точнее Zr; и

каждый X независимо представляет собой сигма-лиганд.

В соединениях формулы (I) Ср представляет собой предпочтительно незамещенный
10 или замещенный лиганд, содержащий, по меньшей мере, одну циклопентадиенильную группу. Более предпочтительно Ср представляет собой замещенный или незамещенный циклопентадиенил, замещенный или незамещенный инденил или замещенный или незамещенный тетрагидроинденил. Еще более предпочтительно Ср представляет собой циклопентадиенил, инденил или тетрагидроинденил, каждый необязательно замещенный,
15 как определено выше. Еще более предпочтительно Ср представляет собой замещенный или незамещенный тетрагидроинденил.

Предпочтительно один или несколько необязательных заместителей, присутствующих на группах Ср, независимо выбирают из атома галогена, гидрокарбила (например, C₁-
20-алкила, C₂-20-алкенила, C₂-20-алкинила, C₃-12-циклоалкила, C₆-20-арила или C₇-20-арилалкила), C₃-12-циклоалкила, который содержит 1, 2, 3 или 4 гетероатома в кольцевой части молекулы, C₆-20-гетероарила, C₁-20-галогеналкила, -SiR"₃, -OSiR"₃, -SR", -PR", -OR" или -NR"₂, где каждый R" независимо представляет собой атом водорода или гидрокарбил, например, C₁-20-алкил, C₂-20-алкенил, C₂-20-алкинил, C₃-20-циклоалкил
25 или C₆-20-арил; или, например, в случае -NR"₂, два заместителя R" могут образовывать кольцо, например, пяти- или шести-членное кольцо, вместе с атомом азота, к которому они прикреплены.

В некоторых предпочтительных соединениях формулы (I) каждый Ср замещен 1, 2,
30 3 или 4 заместителями, как определено выше, предпочтительно 1, 2 или 3 заместителями и более предпочтительно 1 или 2 заместителями, например, 1 заместителем.

Предпочтительные заместители выбирают из C₁-20-алкила, C₆-20-арила, C₇-20-арилалкила (в котором арильное кольцо отдельно или как часть еще другого фрагмента может быть также замещено, как указано выше), -OSiR"₃, где R" независимо представляет
35 собой атом водорода или гидрокарбил, например, C₁-20-алкил, C₂-20-алкенил, C₂-20-алкинил, C₃-20-циклоалкил или C₆-20-арил; или, например, в случае -NR"₂, два заместителя R" могут образовывать кольцо, например, пяти- или шести-членное кольцо, вместе с атомом азота, к которому они прикреплены. C₁-20-алкил является особенно
40 предпочтительным заместителем. Метил, этил, пропил (например, н-пропил), бутил (например, н-бутил), пентил (например, н-пентил) и гексил (например, н-гексил) особенно предпочтительны. В других предпочтительных соединениях формулы (I) каждый Ср является незамещенным.

В некоторых предпочтительных соединениях формулы (I) n равно 0, то есть между лигандами нет мостика. В других предпочтительных соединениях формулы (I) n равно
45 1.

В соединениях формулы (I), когда n равно 1, L предпочтительно представляет собой мостик из 1-4 С-атомов и 0-4 гетероатомов, где гетероатомы могут представлять собой, например, атом(ы) Si, Ge и/или О, где каждый из атомов мостика независимо может

нести заместители (например, C₁₋₂₀-алкильный, три(C₁₋₂₀-алкил)силильный, три(C₁₋₂₀-алкил)силоксильный или C₆₋₂₀-арильный заместители); или мостик из 1-3, например, одного или двух гетероатомов, таких как атом(ы) Si, Ge и/или O, например, -SiR"³₂, где
 5 каждый R"³ независимо представляет собой C₁₋₂₀-алкил, C₃₋₁₂-циклоалкил, C₆₋₂₀-арил или три(C₁₋₂₀-алкил)силил, такой как триметилсилил. Более предпочтительно L, если присутствует (то есть n равно 1), представляет собой метиленовый, этиленовый или силильный мостик, в результате чего силил может быть замещен, как определено выше. Более предпочтительно, когда L присутствует, он представляет собой метиленовый
 10 или этиленовый мостик, и особенно предпочтительно этиленовый мостик.

В соединениях формулы (I) M предпочтительно представляет собой переходный металл группы 4, например, T, Zr или Hf, особенно Zr или Hf и особенно Zr. Степень окисления иона металла в первую очередь управляется природой рассматриваемого иона металла и стабильностью отдельных состояний окисления каждого иона металла.

15 Предпочтительно, однако, чтобы ион металла находился в степени окисления 3⁺ или 4⁺, и особенно 4⁺.

В соединениях формулы (I) каждый X независимо предпочтительно представляет собой H, атом галогена, C₁₋₂₀-алкил, C₁₋₂₀-алкокси-группу, C₂₋₂₀-алкенил, C₂₋₂₀-алкинил,
 20 C₃₋₁₂-циклоалкил, C₆₋₂₀-арил, C₆₋₂₀-арилокси-группу, C₇₋₂₀-арилалкил, C₇₋₂₀-арилалкенил, -SR", -PR", -SiR"³₃, -OSiR"³₃, -NR"²₂ или -CH₂Y, где Y представляет собой C₆₋₂₀-арил, C₆₋₂₀-гетероарил, C₁₋₂₀-алкокси-группу, C₆₋₂₀-арилокси-группу, -NR"²₂, -SR", -PR"³₃, -SiR"³₃ или -OSi"³₃ и где каждый R" независимо представляет собой атом водорода или
 25 гидрокарбил, например, C₁₋₂₀-алкил, C₂₋₂₀-алкенил, C₂₋₂₀-алкинил, C₃₋₂₀-циклоалкил или C₆₋₂₀-арил; или, например, в случае -NR"²₂, два заместителя R" могут образовывать кольцо, например, пяти- или шести-членное кольцо, вместе с атомом азота, к которому они прикреплены. Предпочтительно X представляет собой атом галогена, C₁₋₂₀-алкил,
 30 C₁₋₂₀-алкокси-группу, C₆₋₂₀-арил, C₇₋₂₀-арилалкенил или NR"²₂, как определено выше, например, -N(C₁₋₂₀-алкил)₂. Более предпочтительно каждый X представляет собой галогенид, особенно предпочтительно Cl.

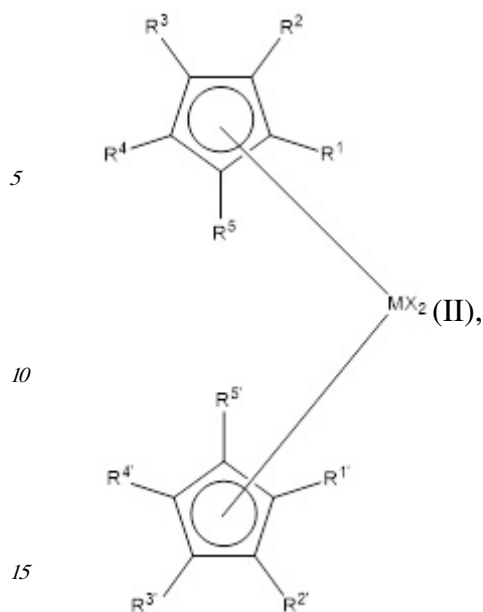
Предпочтительно лиганды, присутствующие на металлоцене, являются одинаковыми. Предпочтительно лиганды присутствуют в одинаковых положениях на каждом кольце.

35 Предпочтительно металлоценовые соединения по изобретению находятся в рацемической форме.

Одну предпочтительную подгруппу металлоценов составляют металлоцены формулы (II):

40

45



в которой

М представляет собой переходный металл группы от 4 до 6, например, группы 4, например, Т, Zr или Hf, особенно Zr или Hf и в частности Hf;

каждый Х независимо представляет собой сигма-лиганд, предпочтительно атом галогена, C₁₋₂₀-алкил, C₁₋₂₀-алкокси-группу, C₆₋₂₀-арил, C₇₋₂₀-арилалкенил или -NR^{''}₂, как определено выше, например, -N(C₁₋₂₀-алкил)₂;

R¹ и R^{1'} каждый независимо представляет собой гидрокарбил (например, C₁₋₂₀-гидрокарбильную группу, такую как C₁₋₂₀-алкил, C₂₋₂₀-алкенил, C₂₋₂₀-алкинил, C₃₋₂₀-циклоалкил, C₃₋₂₀-циклоалкенил, C₆₋₂₀-арил, C₇₋₂₀-алкиларил или C₇₋₂₀-арилалкил); и

R², R^{2'}, R³, R^{3'}, R⁴, R^{4'}, R⁵ и R^{5'} каждый независимо представляет собой H или C₁₋₂₀-гидрокарбил.

В предпочтительных соединениях формулы (II) М представляет собой переходный металл 4-ой группы, например, Т, Zr или Hf, особенно Zr или Hf, и в частности Hf.

В предпочтительных соединениях формулы (II) Х предпочтительно представляет собой H, атом галогена, C₁₋₂₀-алкил, C₁₋₂₀-алкокси-группу, C₂₋₂₀-алкенил, C₂₋₂₀-алкинил, C₃₋₁₂-циклоалкил, C₆₋₂₀-арил, C₆₋₂₀-арилокси-группу, C₇₋₂₀-арилалкил, C₇₋₂₀-арилалкенил, -SR^{''}₃, -PR^{''}₃, -SiR^{''}₃, -OSiR^{''}₃, -NR^{''}₂ или -CH₂Y, где Y представляет собой C₆₋₂₀-арил, C₆₋₂₀-гетероарил, C₁₋₂₀-алкокси-, C₆₋₂₀-арилокси-группу, -NR^{''}₂, -SR^{''}, -PR^{''}₃, -SiR^{''}₃ или -OSiR^{''}₃ и где каждый R^{''} независимо представляет собой атом водорода или гидрокарбил, например, C₁₋₂₀-алкил, C₂₋₂₀-алкенил, C₂₋₂₀-алкинил, C₃₋₁₂-циклоалкил или C₆₋₂₀-арил; или, например, в случае -NR^{''}₂, два заместителя R^{''} могут образовывать кольцо, например, пяти- или шести-членное кольцо, вместе с атомом азота, к которому они прикреплены. Предпочтительно Х представляет собой атом галогена, C₁₋₂₀-алкил, C₁₋₂₀-алкокси-группу, C₆₋₂₀-арил, C₇₋₂₀-арилалкенил или -NR^{''}₂, как определено выше, например, -N(C₁₋₂₀-алкил)₂. Более предпочтительно каждый Х представляет собой галогенид, особенно предпочтительно Cl.

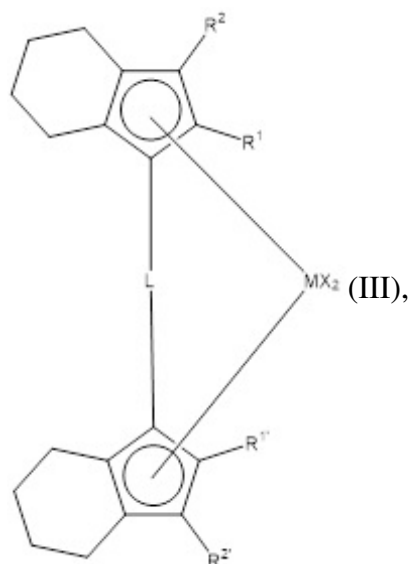
В предпочтительных соединениях формулы (II) R¹ и R^{1'} каждый независимо

представляет собой C_{1-20} -гидрокарбильные группы и более предпочтительно C_{1-20} -алкильные группы или C_{6-20} -арильные группы, еще более предпочтительно C_{1-20} -алкильные группы. Еще более предпочтительно R^1 и $R^{1'}$ представляют собой C_{1-10} -алкильные группы и особенно предпочтительно C_{1-6} -алкильные группы. Особенно предпочтительными гидрокарбильными группами являются метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, трет-бутил, фенил или бензил.

В предпочтительных соединениях формулы (II) R^2 , $R^{2'}$, R^3 , $R^{3'}$, R^4 , $R^{4'}$, R^5 и $R^{5'}$ независимо представляют собой H.

В предпочтительных соединениях формулы (II) X представляет собой H, атом галогена, C_{1-20} -алкил, C_{1-20} -алкокси-группу, C_{2-20} -алкенил, C_{2-20} -алкинил, C_{3-12} -циклоалкил, C_{6-20} -арил, C_{6-20} -арилокси-группу, C_{7-20} -арилалкил, C_{7-20} -арилалкенил, $-SR''$, $-PR''_3$, $-SiR''_3$, $-OSiR''_3$, $-NR''_2$ или $-CH_2Y$, где Y представляет собой C_{6-20} -арил, C_{6-20} -гетероарил, C_{1-20} -алкокси-группу, C_{6-20} -арилокси-группу, $-NR''_2$, $-SR''$, $-PR''_3$, $-SiR''_3$ или $-OSiR''_3$ и где каждый R'' независимо представляет собой атом водорода или гидрокарбил, например, C_{1-20} -алкил, C_{2-20} -алкенил, C_{2-20} -алкинил, C_{3-12} -циклоалкил или C_{6-20} -арил; или, например, в случае $-NR''_2$, два заместителя R'' могут образовывать кольцо, например, пяти- или шести-членное кольцо, вместе с атомом азота, к которому они прикреплены. Предпочтительно X представляет собой атом галогена, C_{1-20} -алкил, C_{1-20} -алкокси-группу, C_{6-20} -арил, C_{7-20} -арилалкенил или $-NR''_2$, как определено выше, например, $-N(C_{1-20}\text{-алкил})_2$. Более предпочтительно каждый X представляет собой галогенид, особенно предпочтительно Cl.

Более предпочтительную подгруппу металлоценов составляют металлоцены формулы (III):



в которой

M представляет собой переходный металл группы от 4 до 6, например, группы 4, например, Ti, Zr или Hf, особенно Zr или Hf и в частности Zr;

каждый X независимо представляет собой сигма-лиганд, предпочтительно атом галогена, C_{1-20} -алкил, C_{1-20} -алкокси-группу, C_{6-20} -арил, C_{7-20} -арилалкенил или $-NR''_2$, как определено выше, например, $-N(C_{1-20}\text{-алкил})_2$;

$R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}$ каждый независимо представляет собой H или C_{1-20} -гидрокарбил (например, C_{1-20} -гидрокарбильную группу, такую как C_{1-20} -алкил, C_{2-20} -алкенил, C_{2-20} -алкинил, C_{3-20} -циклоалкил, C_{3-20} -циклоалкенил, C_{6-20} -арил, C_{7-20} -алкиларил или C_{7-20} -арилалкил); и

L представляет собой мостик из 1-4 C-атомов и 0-4 гетероатомов, где гетероатомы могут представлять собой, например, атом(ы) Si, Ge и/или O, где каждый из атомов мостика независимо может нести заместители (например, C_{1-20} -алкильный, три(C_{1-20} -алкил)силильный, три(C_{1-20} -алкил)силоксильный или C_{6-20} -арильный заместители); или мостик из 1-3, например, одного или двух гетероатомов, таких как атом(ы) кремния, германия и/или кислорода, например, $-SiR''^2-$, где каждый R'' независимо представляет собой C_{1-20} -алкильный, C_{3-12} -циклоалкильный, C_{6-20} -арильный или три(C_{1-20} -алкил)силильный остаток, такой как триметилсилил.

В предпочтительных соединениях формулы (III) M представляет собой переходный металл группы 4, например, T, Zr или Hf, особенно Zr или Hf и в частности Zr.

В предпочтительных соединениях формулы (III) X предпочтительно представляет собой H, атом галогена, C_{1-20} -алкил, C_{1-20} -алкокси-группу, C_{2-20} -алкенил, C_{2-20} -алкинил, C_{3-12} -циклоалкил, C_{6-20} -арил, C_{6-20} -арилокси-группу, C_{7-20} -арилалкил, C_{7-20} -арилалкенил, $-SR''$, $-PR''^3$, $-SiR''^3$, $-OSiR''^3$, $-NR''^2$ или $-CH_2Y$, где Y представляет собой C_{6-20} -арил, C_{6-20} -гетероарил, C_{1-20} -алкокси-группу, C_{6-20} -арилокси-группу, $-NR''^2$, $-SR''$, $-PR''^3$, $-SiR''^3$ или $-OSiR''^3$ и где каждый R'' независимо представляет собой атом водорода или гидрокарбил, например, C_{1-20} -алкил, C_{2-20} -алкенил, C_{2-20} -алкинил, C_{3-12} -циклоалкил или C_{6-20} -арил; или, например, в случае $-NR''^2$, два заместителя R'' могут образовывать кольцо, например, пяти- или шести-членное кольцо, вместе с атомом азота, к которому они прикреплены. Предпочтительно X представляет собой атом галогена, C_{1-20} -алкил, C_{1-20} -алкокси-группу, C_{6-20} -арил, C_{7-20} -арилалкенил или $-NR''^2$, как определено выше, например, $-N(C_{1-20}\text{-алкил})_2$. Более предпочтительно каждый X представляет собой галогенид, особенно предпочтительно Cl.

В предпочтительных соединениях формулы (III) $R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}$ каждый независимо представляет собой H.

В предпочтительных соединениях формулы (III) L представляет собой метиленовый, этиленовый или силильный мостик, в результате чего силил может быть замещен, как определено выше, например, (диметил)Si=, (метилфенил)Si=, (метилциклогексил)Si= или (триметилсилилметил)Si=. Более предпочтительно, когда L присутствует, он представляет собой метиленовый или этиленовый мостик.

Особенно предпочтительные металлоцены включают $(nBuCp)_2ZrCl_2$, $(Ind)_2ZrCl_2$ и Et(тетрагидроинденил) $_2ZrCl_2$, (тетрагидроинденил) $_2ZrCl_2$, Et(Ind) $_2ZrCl_2$, $(nBuCp)_2HfCl_2$, $(Ind)_2HfCl_2$ и Et(тетрагидроинденил) $_2HfCl_2$, (тетрагидроинденил) $_2HfCl_2$ и Et(Ind) $_2HfCl_2$. Особенно предпочтительны $(nBuCp)_2HfCl_2$, $(Ind)_2ZrCl_2$ и Et(тетрагидроинденил) $_2ZrCl_2$. Особенно предпочтительным является Et(тетрагидроинденил) $_2ZrCl_2$.

Получение металлоценов может быть проведено в соответствии или по аналогии с методами, известными из литературы и находится в пределах квалификации специалиста в данной области. Лиганды, требуемые для образования металлоценов по изобретению,

могут быть синтезированы любым способом, и опытный химик-органик может разработать различные синтетические протоколы для получения необходимых лигандов.

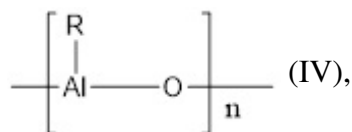
Катализатор предпочтительно производят без использования фторуглерода или фторуглеродного поверхностно-активного вещества.

5 Сокатализатор

В способе по настоящему изобретению вместе с металлоценовым катализатором предпочтительно используют сокатализатор. Сокатализатор может представлять собой, например, алюминоксан, боран или борат. Предпочтительно сокатализатор представляет собой алюминоксанный сокатализатор. Предпочтительно алюминоксан разбавляют в насыщенном C₃₋₁₀-алкане или в ароматическом углеводороде. Более предпочтительно алюминоксан разбавляют в насыщенном C₄₋₁₀-алкане или в толуоле. Сокатализатор может быть добавлен в реактор вместе с металлоценовым катализатором или в виде отдельной подачи. Предпочтительно смесь алюминоксана и металлоцена разводят в насыщенном C₃₋₁₀-алкане или в ароматическом углеводороде и подают в реактор. Более предпочтительно смесь алюминоксана и металлоцена разбавляют в насыщенном C₄₋₁₀-алкане или в толуоле и подают в реактор. Когда растворитель представляет собой насыщенный C₃₋₁₀-алкан, предпочтительно растворитель выбирают из пропана, изобутана, гексана и циклогексана. Когда растворитель представляет собой насыщенный C₄₋₁₀-алкан, предпочтительно растворитель выбирают из гексана и циклогексана.

Алюминоксанный сокатализатор является предпочтительно олигомерным.

Предпочтительно алюминоксанный сокатализатор имеет формулу (IV):



в которой

n принимает значения от 1 до 20, более предпочтительно от 3 до 20 и еще более предпочтительно от 6 до 20; и

R представляет C₁₋₁₀-алкил (предпочтительно C₁₋₅-алкил), C₃₋₁₀-циклоалкил, C₇₋₁₂-аралкил, C₇₋₁₂-алкарил, фенил или нафтил.

Алюминоксаны образуются при частичном гидролизе алюминийорганических соединений, например, формулы AlR₃, AlR₂Y и Al₂R₃Y₃, где R может представлять собой, например, C₁₋₁₀-алкил, предпочтительно C₁₋₅-алкил, C₃₋₁₀-циклоалкил, C₇₋₁₂-аралкил, C₇₋₁₂-алкарил, фенил или нафтил, где Y представляет собой атом водорода, атом галогена (предпочтительно хлор или бром) или C₁₋₁₀-алкокси-группу (предпочтительно метокси- или этокси-группу). Образовавшиеся кислородсодержащие алюминоксаны, как правило, не являются чистыми соединениями, а представляют собой смеси олигомеров формулы (IV).

Еще более предпочтительно алюминоксан представляет собой клеткоподобную (например, полициклическую) молекулу, например, приблизительной формулы (Al₁₋₄R_{0.8}O)_n, где n имеет значения 10-60 и R представляет собой алкильную группу, например, C₁₋₂₀-алкильную группу. В предпочтительных алюминоксанах R представляет собой C₁₋₈-алкильную группу, например, метил.

Метилалюминоксан (МАО (МАО)) представляет собой смесь олигомеров с

распределением молекулярных масс, предпочтительно со средней молекулярной массой от 700 до 1500. МАО является предпочтительным алюминоксидом для использования в каталитической системе. Так как алюминоксиды, используемые в способе по изобретению в качестве сокатализаторов, в силу их режима получения не являются чистыми соединениями, молярность растворов алюминоксидов в дальнейшем основывается на содержании в них алюминия. Отношение Al в алюминоксиде к иону металла металлоцена предпочтительно находится в интервале от 20:1 до 1000:1 моль/моль, предпочтительно от 50:1 до 500:1, особенно от 100:1 до 200:1 моль/моль.

Алюминоксид может быть модифицирован с помощью алкилалюминиевого или алкоксиалюминиевого соединения. Особенно предпочтительными модифицирующими соединениями являются алкилалюминиевые соединения, в частности триалкилалюминиевые соединения, такие как триметилалюминий, триэтилалюминий и триизобутилалюминий. Триметилалюминий является особенно предпочтительным. Предпочтительные металлоцены и сокатализаторы по настоящему изобретению не модифицируют алюминийорганическим соединением.

Алюминоксиды, такие как МАО, которые приемлемы для приготовления каталитических систем, описанных в настоящем документе, являются коммерчески доступными, например, от компаний Albemarle и Chemtura. Также можно создавать активатор *in situ*, например, путем медленного гидролиза триметилалюминия внутри пор носителя. Этот процесс хорошо известен в данной области техники.

Общий способ многостадийной полимеризации

Способ по настоящему изобретению представляет собой способ многостадийной полимеризации. Предпочтительно способ включает две или три стадии, или ступени, и еще более предпочтительно две стадии или ступени. Предпочтительно каждую стадию или ступень многостадийного способа проводят в разных реакторах. Предпочтительно способ является полу-непрерывным или непрерывным. Более предпочтительно способ является непрерывным.

В способе по настоящему изобретению каждая стадия полимеризации может быть проведена в суспензии, в сверхкритических или газофазных условиях. В предпочтительных способах по изобретению, однако, по меньшей мере, первую стадию полимеризации проводят в условиях суспензии. В других предпочтительных способах по изобретению вторую стадию полимеризации проводят в суспензии, в сверхкритических или газофазных условиях, и более предпочтительно в условиях суспензии. В еще более предпочтительных способах по изобретению, третью стадию полимеризации (при ее наличии) проводят в суспензии, в сверхкритических или газофазных условиях, и более предпочтительно в условиях суспензии.

Походящие способы полимеризации включают, например, поэтапный процесс Hostalen (при котором каталитическая система и полимер последовательно проходят из реактора в реактор) в суспензионном реакторе для производства полиэтилена от компании LyondellBasell, поэтапный процесс LyondellBasell-Maruzen в суспензионном реакторе для производства полиэтилена, поэтапный процесс Mitsui в суспензионном реакторе для производства полиэтилена от компании Mitsui, процесс CPC в однопетлевом суспензионном реакторе для производства полиэтилена компании Chevron Phillips, поэтапный процесс Innovene в петлевом суспензионном реакторе компании Ineos, поэтапный процесс Borstar в петлевом суспензионном и газофазном реакторе для производства полиэтилена компании Borstar и процесс Spheripol в суспензионном (объемном) петлевом и газофазном реакторе для производства полиэтилена компании LyondellBasell.

Условия проведения суспензионной полимеризации хорошо представлены в данной области техники. Полимеризацию предпочтительно проводят в обычных циркуляционных петлевых реакторах или реакторах смешения, предпочтительно в реакторах смешения.

5 Температура реакции предпочтительно находится в интервале от 30 до 120°C, например, от 50 до 100°C. Давление реакции предпочтительно находится в интервале от 1 до 100 бар (0,1-10 МПа), например, от 5 до 70 бар (0,5-7 МПа) или от 2 до 50 бар (2-5 МПа). Общее время пребывания в реакторе находится предпочтительно в интервале от 0,2 до 6 час, например, от 0,5 до 1,5 час.

10 Разбавитель, используемый для суспензионной полимеризации, как правило, представляет собой алифатический углеводород, имеющий температуру кипения в интервале от -70 до 100°C. Разбавитель предпочтительно представляет собой углеводород из 3-10 атомов углерода. Предпочтительно разбавитель представляет собой н-гексан или изобутан. Наиболее предпочтительно разбавителем является н-гексан.

15 Условия проведения газофазной полимеризации также хорошо представлены в данной области техники. Полимеризацию предпочтительно проводят в обычном газофазном реакторе, таком как реактор со слоем, флюидизированным подачей газа, или реактор с механическим перемешиванием слоя, или в процессе с циркулирующим слоем.

20 Температура газофазного реактора предпочтительно находится в интервале от 30 до 120°C, например, от 50 до 100°C. Общее манометрическое давление предпочтительно находится в интервале от 1 до 100 бар (0,1-10 МПа), например, от 10 до 40 бар (1-4 МПа). Общее парциальное давление мономера предпочтительно находится в интервале от 2 до 20 бар (0,2-20 МПа), например, от 3 до 10 бар (0,3-1 МПа). Время пребывания в каждом газофазном реакторе предпочтительно находится в интервале от 0,3 до 7 час, более предпочтительно от 0,5 до 4 час, еще более предпочтительно от 0,7 до 3 час, например, от 0,9 до 2 час.

30 В газофазный реактор также предпочтительно подают водород, который функционирует как регулятор молекулярной массы. Предпочтительно в газофазный реактор также подают азот. Азот функционирует как продувочный газ.

Предпочтительно насыщенный C₃₋₈-углеводород также подают в газофазный реактор. Особенно предпочтительно в реактор подают C₃₋₆-алкан (например, пропан, н-бутан). Он функционирует так, чтобы повысить эффективность теплопередачи, отводя тепло более эффективно от внутренней части реактора.

35 Независимо от условий полимеризации, когда присутствует α -олефиновый сомономер, предпочтительно он представляет собой альфа-олефин из 3-10 атомов углерода. Предпочтительно он представляет собой пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 4-метилпентен-1, н-гексен или н-октен. В суспензионной полимеризации, если растворителем является н-гексан, то сомономер предпочтительно представляет собой пропилен, 1-бутен, 1-пентен или 4-метил-пентен-1. Более предпочтительно сомономер представляет собой 1-бутен или 1-пентен и наиболее предпочтительно 1-бутен.

40 Водород предпочтительно подают, по меньшей мере, в один, и предпочтительно во все из реакторов, чтобы он функционировал как регулятор молекулярной массы. Предпочтительно первую стадию полимеризации проводят в присутствии водорода и особенно предпочтительно в присутствии относительно высокого уровня водорода. Отношение водорода и этилена в первом реакторе составляет предпочтительно 0,1-10 моль/кмоль и более предпочтительно от 0,2 до 4 моль/кмоль. Вторая стадия

полимеризации может быть проведена в отсутствие или в присутствии водорода. Любая дополнительная (например, третья) стадия полимеризации может быть проведена в отсутствие или в присутствии водорода. При использовании на второй или дополнительной (например, третьей) стадиях полимеризации водород предпочтительно присутствует на более низком уровне, чем на первой стадии полимеризации. При использовании на второй или дополнительной (например, третьей) стадиях полимеризации отношение водорода и этилена предпочтительно составляет от 0 до 0,1:1 моль/кмоль и более предпочтительно от 0 до 0,2:1 моль/кмоль.

Значительное преимущество использования металлоценовых катализаторов при полимеризации заключается в том, что очень небольшое количество водорода требуется в реакторе, чтобы получать тот же индекс расплава полимера по сравнению с катализаторами Циглера-Натта. Это связано с высокой конверсией водорода с помощью металлоценовых катализаторов по сравнению с катализаторами Циглера-Натта. Особенно на стадии первого реактора, где обычно получают высокий индекс расплава, очень низкое парциальное давление водорода может быть использовано с металлоценовым катализатором, что позволяет использовать повышенное давление этилена в реакторе, достигая в результате более высокой производительности при низкой скорости подачи катализатора и тем самым снижая затраты на катализатор. Это особенно важно в способах, где используют низкое общее давление реактора (например, в процессах Hostalen, Mitsui CX).

Использование низкого уровня водорода в первом реакторе также означает, что только небольшое количество водорода необходимо удалять до начала стадии второго реактора. Таким образом, использование металлоценовых катализаторов означает дешевую, простую операцию для системы отделения водорода (если она вообще нужна) и низкий унос/потери ценных материалов, таких как этилен и летучая жидкость суспензии.

В способе по изобретению вначале готовят раствор ненанесенного металлоценового катализатора и необязательно сокатализатора (например, алюминоксана) в растворителе. Предпочтительно готовят отдельный раствор сокатализатора (например, алюминоксана) в растворителе. Предпочтительно используют раствор ненанесенного металлоценового катализатора в растворителе. Предпочтительно используют раствор сокатализатора (например, алюминоксана) в растворителе. Предпочтительно растворителем для обоих растворов является ненасыщенный C₃₋₁₀-алкан или ароматический углеводород. Когда растворителем является ароматический углеводород, предпочтительно растворитель выбирают из толуола, бензола, этилбензола, пропилбензола, бутилбензола и ксилола. Тoluол является предпочтительным растворителем. Когда растворитель представляет собой насыщенный C₃₋₁₀-алкан, растворитель предпочтительно выбирают из пропана, изобутана, гексана и циклогексана. Когда растворитель представляет собой насыщенный C₃₋₁₀-алкан, предпочтительно растворитель выбирают из насыщенного C₄₋₁₀-алкана, более предпочтительно гексана и циклогексана. Каждый из растворов может состоять из одного или нескольких растворителей. Предпочтительно один и тот же растворитель используют для обоих растворов.

В предпочтительном способе по изобретению в первый реактор вначале загружают разбавитель и водород. Затем в реактор подают описанные выше растворы (то есть металлоцен и необязательно сокатализатор и сокатализатор соответственно), этилен и необязательно α-олефиновый сомономер. Сокатализатор может быть добавлен в

реактор вместе с металлоценовым катализатором или в виде отдельной подачи. Предпочтительно полимер выпадает в осадок из раствора по мере его образования.

Предпочтительно реакции полимеризации проводят в виде непрерывного или полунепрерывного процесса. Таким образом, мономер, растворитель и водород предпочтительно подают в реактор непрерывно или полунепрерывно. Кроме того, суспензия из любого предыдущего реактора может быть подана непрерывно или полунепрерывно. Предпочтительно каталитическую систему, когда требуется прямая подача, подают в реактор непрерывно или полунепрерывно. Еще более предпочтительно суспензию непрерывно или полунепрерывно выводят из реактора. Под «полунепрерывно» подразумевают, что добавление и/или выведение контролируют таким образом, что они происходят при сравнительно коротких промежутках времени по сравнению с со временем пребывания полимера в реакторе, например, от 20 сек до 2 мин, в течение, по меньшей мере, 75% (например, 100%) от продолжительности полимеризации.

Предпочтительно концентрация полимера, присутствующего в реакторе во время полимеризации, находится в интервале от 15 до 55% масс. в пересчете на всю, например, суспензию, более предпочтительно от 25 до 50% масс. в пересчете на всю, например, суспензию. Такую концентрацию можно поддерживать за счет регулирования скорости добавления мономера, скорости добавления разбавителя и каталитической системы и, в некоторой степени, скоростью выведения полимера, например, суспензии полимера, например, из суспензионного реактора.

Катализатор, используемый в способе по изобретению, является ненанесенным и имеет высокую активность. Предпочтительно активность катализатора составляет больше чем 20000 кг ПЭ/(моль металла·час), более предпочтительно больше чем 40000 кг ПЭ/(моль металла·час) и еще более предпочтительно больше чем 60000 кг ПЭ/(моль металла·час). Без привлечения какой-либо теории считают, что активность катализатора обусловлена большей доступностью активного сайта катализатора для этилена и сомономера, что приводит к более высокой концентрации мономеров в активном сайте катализатора. Экономически эти преимущества являются значительными по сравнению с использованием нанесенных катализаторов.

Предпочтительно в способе по изобретению никакого загрязнения реактора не происходит. Одним из недостатков многих процессов полимеризации является склонность реактора к загрязнению. Загрязнение, как используется в данном случае, обозначает явление, когда частицы продукта полимеризации или частицы твердого катализатора в суспензии или в газовой фазе оседают на стенках реактора. Частицы также могут оседать на других поверхностях реактора, включая импеллер, технологическое оборудование и т.д. Накопление частиц на стенках реактора приводит к различным проблемам, включая пониженную теплопередачу, уменьшенную скорость производства полимера и пониженную способность контролировать процесс. Как правило, при суспензионной полимеризации используют емкостной или петлевой реактор, оборудованный мешалкой. Когда загрязнение имеет место, гладкость поверхности стенки реактора пропадает и мощность, используемая для перемешивания, резко возрастает; в то же время теплопередача через стенку реактора уменьшается. Результатом является неспособность контролировать температуру, а в худшем случае реакция может выйти из-под контроля. После того как загрязнение произошло, очень сложно удалить осадок во время непрерывной работы, и во многих случаях реактор не восстанавливает свое нормальное состояние, если его не очистить после разборки.

В конечном итоге загрязнение реактора приводит к ситуации, когда промышленная эксплуатация должна быть остановлена, а реактор должен быть отключен. До того, как может быть произведен повторный запуск, должны быть очищены не только поверхности реактора, но также импеллер, теплообменники и другое технологическое оборудование. Загрязнение также может повредить реакторные насосы, редукторы и вентили. Остановка промышленного производства, техническое обслуживание, очистка и повторный запуск могут занять несколько дней и представляют собой весьма трудоемкий и дорогостоящий процесс.

Предпочтительно на первой стадии полимеризации загрязнения реактора не происходит. Предпочтительно это проявляется в производстве первого этиленового полимера, имеющего насыпную плотность от 100 до 200 г/дм³. Предпочтительно этиленовый полимер с первой стадии полимеризации находится в форме свободно текучих частиц. Предпочтительно загрязнение реактора не происходит на второй или последующих стадиях полимеризации. Это проявляется в производстве

мультимодального полиэтилена, имеющего плотность, по меньшей мере, 250 г/дм³, например, 250-400 г/см³. Это очень выгодно, так как частицы мультимодального полиэтилена с хорошей морфологией являются удобными для работы с ними и для переработки экструзией при изготовлении труб. Однако это также весьма удивительно, поскольку загрязнение реактора является обычным делом при использовании ненанесенных металлоценовых катализаторов обычно из-за худшей морфологии полимера. Без привлечения какой-либо теории считают, что отсутствие загрязнения реактора обусловлено предпочтительным производством гомополимера и контролируемым использованием водорода на первой стадии полимеризации.

Производство гомополимера с более высокой температурой плавления по сравнению с этиленовым сополимером и производство низкомолекулярного полиэтилена в контролируемом интервале молекулярной массы в реакторе первой стадии, как полагают, являются ключевыми факторами, которые способны также исключить загрязнение на поздних стадиях.

Предпочтительно первая стадия полимеризации дает более низкомолекулярный (LMW) этиленовый полимер. Предпочтительно первая стадия полимеризации дает гомополимер. Предпочтительно вторая стадия полимеризации дает более высокомолекулярный (HMW) этиленовый полимер. Предпочтительно вторая стадия полимеризации дает сополимер.

Первый предпочтительный способ

Предпочтительный способ по изобретению включает первую стадию полимеризации и вторую стадию полимеризации. В таком способе первая стадия полимеризации предпочтительно дает от 1 до 65% масс, более предпочтительно от 10 до 60% масс. и еще более предпочтительно от 30 до 55% масс. мультимодального полиэтилена. В таком способе вторая стадия полимеризации предпочтительно дает от 35 до 99% масс., более предпочтительно от 40 до 85% масс. и еще более предпочтительно от 45 до 70% масс. мультимодального полиэтилена.

В предпочтительном способе в первый реактор предпочтительно подают катализатор, этилен, необязательно α -олефин и водород. Также подают разбавитель.

Предпочтительно в первый реактор подают по существу катализатор для всех реакторов.

Условия, используемые для полимеризации, и особенно количества водорода и сомономера в реакторе зависят от используемого типа металлоценового катализатора.

Специалист может осуществить любые необходимые изменения. Предпочтительно, однако, условия проведения полимеризации в первом реакторе, как правило, следующие:

Температура: от 50 до 270°C, более предпочтительно от 60 до 120°C, еще более предпочтительно от 50 до 100°C, еще более предпочтительно от 70 до 90°C;

5 *Давление:* от 1 до 220 бар (0,1-22 МПа), предпочтительно от 1 до 60 бар (0,1-6 МПа), более предпочтительно от 1 до 35 бар (0,1-3,5 МПа), еще более предпочтительно от 5 до 15 бар (0,5-1,5 МПа) (если используют гексан) и от 15 до 35 бар (1,5-3,5 МПа) (если используют изобутан);

10 *Парциальное давление этилена:* 1-200 бар (0,1-20 МПа), предпочтительно 1-15 бар (0,1-1,5 МПа), более предпочтительно 1-10 бар (0,1-1,0 МПа), еще более предпочтительно 2-10 бар (0,2-1,0 МПа);

Время пребывания: от 1 мин до 6 час, предпочтительно от 10 мин до 4 час, более предпочтительно от 15 мин до 1 час;

15 *Разбавитель/растворитель:* насыщенный C₄₋₁₀-алкан, предпочтительно гексан или изобутан в качестве разбавителя;

Водород в реакторе (H₂:этилен, моль/кмоль): от 0,1:1 до 10:1, предпочтительно от 0,2:1 до 4:1;

20 *Сомономер в реакторе (сомономер:этилен, моль/кмоль):* от 0 до 50:1, предпочтительно от 0 до 10:1, более предпочтительно 0.

Предпочтительно необязательным сомономером является 1-бутен или 1-гексен.

Поток из первого реактора направляют во второй реактор. Наиболее летучие компоненты предпочтительно удаляют из выходящего потока первого реактора так, что больше чем 80% водорода, более предпочтительно, по меньшей мере, 90% водорода и более предпочтительно по существу весь водород удаляют перед тем, как поток

25 поступает во второй реактор.

Во второй реактор подают этилен и необязательно α -олефиновый сомономер. Водород предпочтительно присутствует при более низком уровне, чем в первом реакторе, или отсутствует. Предпочтительно условия для проведения полимеризации во втором реакторе следующие:

30 *Температура:* от 50 до 290°C, предпочтительно от 50 до 100°C, более предпочтительно от 60 до 100°C, еще более предпочтительно от 70 до 90°C;

35 *Давление:* от 1 до 220 бар, предпочтительно от 1 до 60 бар, более предпочтительно от 1 до 15 бар, еще более предпочтительно от 2 до 15 бар, еще более предпочтительно от 2 до 10 бар, например, от 5 до 15 бар (если используют гексан) и от 15 до 35 бар (если используют изобутан);

Парциальное давление этилена: 0,2-200 бар, предпочтительно 0,5-15 бар, более предпочтительно 0,5-10 бар, например, от 0,7 до 8 бар;

40 *Время пребывания:* от 1 мин до 4 час, предпочтительно от 10 мин до 4 час, более предпочтительно от 15 мин до 2 час, еще более предпочтительно от 15 мин до 1 час;

Разбавитель/растворитель: насыщенный C₄₋₁₀-алкан, предпочтительно гексан или изобутан в качестве разбавителя;

Водород в реакторе (H₂:этилен, моль/кмоль): от 0 до 1:1, предпочтительно от 0 до 0,2:1;

45 *Сомономер в реакторе (сомономер:этилен, моль/кмоль):* от 0,1:1 до 200:1, предпочтительно от 2:1 до 50:1.

Предпочтительно необязательным сомономером является 1-бутен или 1-гексен. Предпочтительно H₂ отсутствует.

Второй предпочтительный способ

Другой предпочтительный способ по изобретению включает первую стадию полимеризации, вторую стадию полимеризации и третью стадию полимеризации. Предпочтительно третью полимеризацию проводят в условиях суспензии.

5 Предпочтительно первая полимеризация дает гомополимер. Предпочтительно вторая и/или третья полимеризация дают сополимер. Предпочтительно вторую и третью полимеризацию проводят в присутствии меньшего количества водорода, чем первую стадию полимеризации, или в отсутствие водорода. Предпочтительно на второй и/или третьей стадии полимеризации загрязнение реактора отсутствует.

10 Одна предпочтительная трехстадийная полимеризация включает последовательные ступени (а)-(с):

(а) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера на первой стадии полимеризации с получением более низкомолекулярного (LMW) этиленового полимера;

15 (б) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера на второй стадии полимеризации с получением первого более высокомолекулярного (HMW1) этиленового полимера; и

(с) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера на третьей стадии полимеризации с получением второго более высокомолекулярного (HMW2)

20 этиленового сополимера.

В предпочтительном способе по изобретению мультимодальный полиэтилен производят путем получения его этиленовых полимерных компонентов последовательно от наиболее низкой молекулярной массы до наиболее высокой молекулярной массы, то есть молекулярная масса компонентов растет в порядке $LMW < HMW1 < HMW2$. В

25 еще одном предпочтительном способе по изобретению мультимодальный полиэтилен производят путем получения его этиленовых полимерных компонентов последовательно от наиболее низкого содержания сомономера до наиболее высокого содержания сомономера, то есть содержание сомономера в компонентах растет в порядке $LMW < HMW1 < HMW2$. В таком последнем случае LMW полимер обычно также будет представлять собой наиболее низкомолекулярный полимер, но любой из HMW1 или HMW2 может представлять наиболее высокомолекулярный полимер. Предпочтительно HMW2 имеет наиболее высокое содержание сомономера и наиболее высокую молекулярную массу.

В предпочтительном способе во время полимеризации с получением первого более 35 высокомолекулярного этиленового полимера, по меньшей мере, некоторое количество более низкомолекулярного этиленового полимера присутствует во втором реакторе. В другом предпочтительном способе только часть более низкомолекулярного этиленового полимера присутствует во втором реакторе. Предпочтительно другую часть более низкомолекулярного этиленового полимера переносят непосредственно 40 на полимеризацию второго более высокомолекулярного этиленового полимера в третий реактор. В особенно предпочтительном способе во время полимеризации с получением второго высокомолекулярного этиленового полимера более низкомолекулярный этиленовый полимер и первый более высокомолекулярный этиленовый полимер присутствуют в третьем реакторе.

45 В таком предпочтительном способе по существу весь катализатор, используемый в реакторах, предпочтительно подают в первый (LMW) реактор. В первый реактор также предпочтительно подают этилен, необязательно α -олефин и водород. Также подают разбавитель. Предпочтительно условия проведения полимеризации в первом реакторе

следующие:

Температура: от 50 до 270°C, более предпочтительно от 60 до 120°C, еще более предпочтительно от 50 до 100°C, даже более предпочтительно от 70 до 90°C;

Давление: от 1 до 220 бар (0,1-22 МПа), предпочтительно от 1 до 60 бар (0,1-6 МПа),
5 более предпочтительно от 1 до 35 бар (0,1-3,5 МПа), еще более предпочтительно от 5 до 15 бар (0,5-1,5 МПа) (если используют гексан) и от 15 до 35 бар (1,5-3,5 МПа) (если используют изобутан);

Парциальное давление этилена: 1-200 бар (0,1-22 МПа), предпочтительно 1-15 бар (0,1-1,5 МПа), более предпочтительно 1-10 бар (0,1-1,0 МПа), еще более предпочтительно
10 2-10 бар (0,1-1,0 МПа);

Время пребывания: от 1 мин до 6 час, предпочтительно от 10 мин до 4 час, более предпочтительно от 15 мин до 1 час;

Разбавитель/растворитель: насыщенный C₄₋₁₀-алкан, предпочтительно гексан или изобутан в качестве разбавителя;

Водород в реакторе (H₂:этилен, моль/кмоль): от 0,1:1 до 10:1, предпочтительно от 0,2:1 до 4:1;

Сомономер в реакторе (сомономер:этилен, моль/кмоль): от 0 до 50:1, предпочтительно от 0 до 10:1, более предпочтительно 0.

Предпочтительно необязательным сомономером является 1-бутен или 1-гексен.

20 Полимеризация в первом реакторе предпочтительно дает 30-70% масс. всего мультимодального полиэтилена, более предпочтительно 35-65% масс., еще более предпочтительно 40-60% масс. и наиболее предпочтительно 45-55% масс.

Поток из первого (LMW) реактора предпочтительно направляют во второй реактор. Предпочтительно 100% потока идет на второй реактор. Большую часть летучих
25 компонентов предпочтительно удаляют из выходящего потока первого реактора так, что больше чем 80% водорода, более предпочтительно, по меньшей мере, 90% водорода и еще более предпочтительно 100% водорода удаляют прежде чем поток поступает во второй реактор.

Во второй реактор подают этилен и необязательно α-олефиновый сомономер.
30 Водород необязательно подают во второй реактор. Также разбавитель предпочтительно подают во второй реактор. Предпочтительно условия проведения полимеризации во втором реакторе следующие:

Температура: от 50 до 290°C, предпочтительно от 50 до 100°C, более предпочтительно от 60 до 100°C, еще более предпочтительно от 70 до 90°C;

Давление: от 1 до 220 бар (0,1-20 МПа), предпочтительно от 1 до 60 бар (0,1-6 МПа), более предпочтительно от 1 до 15 бар (0,1-1,5 МПа), еще более предпочтительно от 2 до 15 бар (0,2-1,5 МПа), даже более предпочтительно от 2 до 10 бар (0,1-1,0 МПа),
например, от 5 до 15 бар (0,5-1,5 МПа) (если используют гексан) и от 15 до 35 бар (1,5-3,5 МПа) (если используют изобутан);

Парциальное давление этилена: 0,2-200 бар (0,02-20 МПа), предпочтительно 0,5-15 бар (0,05-1,5 МПа), более предпочтительно 0,5-10 бар (0,05-1,0 МПа), например, от 0,7 до 8 бар (0,07-0,8 МПа);

Время пребывания: от 1 мин до 4 час, предпочтительно от 10 мин до 4 час, более предпочтительно от 15 мин до 2 час, даже более предпочтительно от 15 мин до 1 час;

Разбавитель/растворитель: насыщенный C₄₋₁₀-алкан, предпочтительно гексан или изобутан в качестве разбавителя;

Водород в реакторе (H₂:этилен, моль/кмоль): от 0 до 1:1, предпочтительно от 0 до

0,2:1;

Сомономер в реакторе (сомономер:этилен, моль/кмоль): от 0,1:1 до 200:1, предпочтительно от 2:1 до 20:1.

Предпочтительно необязательным сомономером является 1-бутен или 1-гексен.

5 Во втором реакторе предпочтительно получают 30-70% масс. всего мультимодального полиэтилена, более предпочтительно 35-65% масс., еще более предпочтительно 40-60% масс. и наиболее предпочтительно 40-50% масс.

По существу, весь поток из второго реактора предпочтительно подают в третий реактор. Любой водород предпочтительно удаляют. В третий реактор подают этилен и необязательно α -олефиновый сомономер. Водород также необязательно подают в
10 третий реактор. Предпочтительно разбавитель дополнительно подают в третий реактор. Предпочтительно условия проведения полимеризации в третьем реакторе следующие:

Температура: от 50 до 320°C, более предпочтительно от 50 до 100°C, еще более предпочтительно от 60 до 100°C, даже более предпочтительно от 70 до 90°C;

15 *Давление:* от 0,5 до 220 бар (0,05-22 МПа), более предпочтительно от 1 до 60 бар (0,1-6 МПа), еще более предпочтительно от 1 до 10 бар (0,1-1,0 МПа), предпочтительно от 1,5 до 7 бар (0,15-0,7 МПа), еще более предпочтительно от 5 до 15 бар (0,5-1,5 МПа) (если используют гексан) и от 15 до 35 бар (1,5-3,5 МПа) (если используют изобутан);

Парциальное давление этилена: от 0,2 до 200 бар (0,02-20 МПа), предпочтительно
20 от 0,5 до 10 бар (0,05-1,0 МПа), еще более предпочтительно 0,3-4 бар (0,03-0,4 МПа);

Время пребывания: от 0,2 мин до 2 час, предпочтительно от 2 мин до 1 час, более предпочтительно от 5 до 30 мин;

Разбавитель/растворитель: насыщенный C_{4-10} -алкан, предпочтительно гексан или изобутан в качестве разбавителя;

25 *Водород в реакторе (H_2 :этилен, моль/кмоль):* от 0 до 1:1, предпочтительно от 0 до 0,2:1;

Сомономер в реакторе (сомономер:этилен, моль/кмоль): от 0,1:1 до 200:1, предпочтительно от 2:1 до 50:1.

30 Предпочтительно необязательным сомономером является 1-бутен или 1-гексен.

Мольное отношение α -олефинового сомономера и этилена в третьем реакторе предпочтительно в 1,5-20 раз, более предпочтительно в 2-15 раз и еще более предпочтительно в 3-10 раз выше, чем мольное отношение сомономера и этилена во втором реакторе.

35 В третьем реакторе предпочтительно получают 0,5-30% масс. всего мультимодального полиэтилена. Предпочтительно, по меньшей мере, 1,0% масс., например, 1,2% масс. или 1,5% масс. всего мультимодального полиэтилена получают в третьем реакторе. Предпочтительно меньше чем 30% масс., например, 27% масс. или 25% масс. всего мультимодального полиэтилена получают в третьем реакторе. Особенно
40 предпочтительно получают от 1 до 25% масс., более предпочтительно 1,5-15% масс. и наиболее предпочтительно 1,5-9% масс. всего мультимодального полиэтилена.

После полимеризации в третьем реакторе мультимодальный полиэтилен предпочтительно получают путем центрифугирования или мгновенного испарения.

Необязательно полимеризация во втором и третьем реакторе может быть выполнена в виде полимеризации в разных зонах с различными условиями полимеризации в
45 пределах оболочки одного реактора. Однако это не является предпочтительным.

Третий предпочтительный способ

В еще одном предпочтительном способе по изобретению мультимодальный полиэтилен производят путем получения его этиленовых полимерных компонентов в

последовательности более низкомолекулярный этиленовый полимер, второй более высокомолекулярный этиленовый сополимер и затем первый более высокомолекулярный этиленовый сополимер.

Такой предпочтительный способ включает последовательные ступени (а)-(с):

- 5 (а) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера в первом реакторе с получением более низкомолекулярного (LMW) этиленового полимера;
- (б) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера во втором реакторе с получением второго более высокомолекулярного (HMW2) этиленового сополимера; и
- 10 (с) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера в третьем реакторе с получением первого более высокомолекулярного (HMW1) этиленового сополимера.

В таком предпочтительном способе по изобретению мультимодальный полиэтилен предпочтительно производят путем получения этиленовых полимерных компонентов

15 в последовательности: наиболее низкая молекулярная масса, наиболее высокая молекулярная масса и затем вторая наиболее высокая молекулярная масса (LMW/HMW2/HMW1), то есть молекулярная масса компонентов растет в следующем порядке: LMW<HMW1<HMW2. В другом предпочтительном способе по изобретению мультимодальный полиэтилен производят путем получения его этиленовых полимерных

20 компонентов в последовательности: наиболее низкое содержание сомономера, наиболее высокое содержание сомономера и затем второе наиболее высокое содержание сомономера, то есть содержание сомономера в компонентах растет в порядке LMW<HMW1<HMW2. В этом последнем случае LMW полимер будет, как правило, также представлять собой наиболее низкомолекулярный полимер, но любой из HMW1

25 или HMW2 может представлять собой наиболее высокомолекулярный полимер. Предпочтительно HMW2 имеет наиболее высокое содержание сомономера и наиболее высокую молекулярную массу.

Такой предпочтительный способ представлен на фигуре 1, которая ниже обсуждена более детально.

30 В предпочтительном способе во время полимеризации с получением второго более высокомолекулярного этиленового полимера, по меньшей мере, некоторая часть более низкомолекулярного этиленового полимера присутствует во втором реакторе. В другом предпочтительном способе только часть более низкомолекулярного этиленового полимера присутствует во втором реакторе. Предпочтительно другую часть более

35 низкомолекулярного этиленового полимера переносят непосредственно на полимеризацию первого более высокомолекулярного этиленового полимера в третьем реакторе. В другом предпочтительном способе во время полимеризации с получением первого более высокомолекулярного этиленового полимера более низкомолекулярный этиленовый полимер и второй более высокомолекулярный этиленовый полимер,

40 присутствуют в третьем реакторе.

В таком предпочтительном способе по существу весь катализатор, используемый в реакторах, предпочтительно подают в первый реактор. В первый реактор также предпочтительно подают этилен, водород и необязательно α -олефиновый сомономер. Разбавитель также предпочтительно подают в первый реактор. Предпочтительно

45 условия проведения полимеризации в первом реакторе следующие:

Температура: от 50 до 270°C, более предпочтительно от 50 до 120°C, более предпочтительно от 50 до 100°C, еще более предпочтительно от 70 до 90°C;

Давление: от 1 до 220 бар (0,1-22 МПа), предпочтительно от 1 до 70 бар (0,1-7 МПа),

более предпочтительно от 3 до 20 бар (0,3-2,0 МПа), еще более предпочтительно от 5 до 15 бар (0,5-1,5 МПа) (если используют гексан) и от 15 до 35 бар (1,5-3,5 МПа) (если используют изобутан);

Парциальное давление этилена: от 0,2 до 200 бар (0,02-20 МПа), более предпочтительно от 0,5 до 15 бар (0,05-1,5 МПа), еще более предпочтительно 1-10 бар (0,1-1,0 МПа), например, 2-10 бар (0,2-1,0 МПа);

Время пребывания: от 1 мин до 6 час, предпочтительно от 10 мин до 4 час, более предпочтительно от 15 мин до 2 час;

Разбавитель/растворитель: насыщенный C₄₋₁₀-алкан, предпочтительно гексан или изобутан в качестве разбавителя;

Водород в реакторе (H₂:этилен, моль/кмоль): от 0,1:1 до 10:1, предпочтительно от 0,2:1 до 4:1;

Сомономер в реакторе (сомономер:этилен, моль/кмоль): от 0 до 50:1, предпочтительно от 0 до 10:1, более предпочтительно 0.

Предпочтительно необязательным сомономером является 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен или 1-октен и более предпочтительно 1-бутен или 1-гексен.

Полимеризация в первом реакторе предпочтительно дает 30-70% масс. мультимодального полиэтилена, более предпочтительно 35-65% масс., еще более предпочтительно 40-60% масс. и наиболее предпочтительно 45-55% масс.

Водород предпочтительно удаляют из потока из первого реактора. Поток из первого реактора, например, после удаления водорода, может быть весь направлен во второй реактор. Более предпочтительно, однако, его делят между потоком, проходящим непосредственно в третий реактор, и потоком, проходящим через второй реактор.

Предпочтительно 5-100% потока проходит через второй реактор, более предпочтительно 10-70%, наиболее предпочтительно 15-50%, например, 20-40%. Необязательно нежелательные соединения удаляют из потока. Большую часть летучих компонентов предпочтительно удаляют из выходящего потока первого реактора, например, так, что больше чем 96% водорода удаляют перед поступлением потока во второй реактор, и больше чем 80% водорода удаляют перед поступлением потока непосредственно в третий реактор напрямую. Поток, выходящий из второго реактора, и поток, поступающий непосредственно в третий реактор, следовательно, состоят в основном из полиэтилена и разбавителя. Предпочтительно по существу весь (например, весь) водород удаляют перед делением потока. Необязательное деление потока может быть достигнуто с использованием регулирования за счет измерений массового расхода, например, суспензии, и/или с использованием питателей с объемным дозированием или переключателя потока между вторым и третьим реакторами при коротких очередностях.

Во второй реактор подают этилен и необязательно α -олефиновый сомономер. Водород также необязательно подают во второй реактор. Значительная доля подачи сомономера предпочтительно представляет собой неочищенный рецикловый поток из третьего реактора. Разбавитель предпочтительно подают во второй реактор.

Предпочтительно условия проведения полимеризации во втором реакторе следующие:

Температура: от 50 до 290°C, более предпочтительно от 55 до 120°C, более предпочтительно от 50 до 100°C, например, от 60 до 100°C, еще более предпочтительно от 70 до 90°C;

Давление: от 0,5 до 220 бар (0,05-22 МПа), предпочтительно от 0,75 до 70 бар (0,075-7,0 МПа), более предпочтительно от 1 до 50 бар (0,1-5,0 МПа), еще более предпочтительно от 1 до 16 бар (0,1-1,6 МПа), например, от 5 до 15 бар (0,5-1,5 МПа) (если используют гексан) и от 15 до 35 бар (1,5-3,5 МПа) (если используют изобутан);

Парциальное давление этилена: от 0,2 до 200 бар (0,02-20 МПа), предпочтительно от 0,3 до 10 бар (0,03-1,0 МПа), более предпочтительно 0,4-4 бар (0,04-4,0 МПа);

Время пребывания: от 0,2 мин до 1 час, предпочтительно от 1 мин до 1 час, предпочтительно от 2 до 20 мин;

5 *Разбавитель:* или отсутствует (в случае газовой фазы или насыщенный C_{4-10} -алкан, более предпочтительно гексан или изобутан в качестве разбавителя и еще более предпочтительно гексан в качестве разбавителя;

Водород в реакторе (H_2 :этилен, моль/кмоль): от 0 до 1:1, предпочтительно от 0 до 0,2:1;

10 *Сомономер в реакторе (сомономер:этилен, моль/кмоль):* от 0,1:1 до 200:1, предпочтительно от 10:1 до 50:1.

Предпочтительно необязательным сомономером является 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен или 1-октен и наиболее предпочтительно 1-бутен или 1-гексен.

15 Во втором реакторе предпочтительно производят 0,5-30% масс. всего мультимодального полимера. Предпочтительно, по меньшей мере, 1,0% масс., например, 1,2% масс. или 1,5% масс. всего мультимодального полиэтилена производят во втором реакторе. Предпочтительно меньше чем 30% масс., например, 27% масс. или 25% масс. всего мультимодального полиэтилена производят во втором реакторе. Особенно предпочтительно производят от 1 до 25% масс., более предпочтительно 1,5-15% масс.

20 и наиболее предпочтительно 1,5-9% масс. всего мультимодального полиэтилена. По существу, весь поток полимера из второго реактора предпочтительно подают в третий реактор. Этот поток состоит в основном из полиэтилена и разбавителя. Необязательно летучие компоненты частично удаляют из потока перед его поступлением в третий реактор, например, летучий сомономер (например, 1-бутен), может быть удален

25 из потока. Любой поток полимера из первого реактора, который не поступает во второй реактор, также предпочтительно подают в третий реактор. В третий реактор подают этилен и необязательно α -олефиновый сомономер. Необязательно в третий реактор подают водород. Разбавитель или растворитель необязательно подают в третий реактор. Предпочтительно основное количество подачи сомономера поступает с полимером из второго реактора. Предпочтительно условия

30 проведения полимеризации в третьем реакторе следующие: *Температура:* от 50 до 320°C, предпочтительно от 50 до 120°C, более предпочтительно от 50 до 100°C и еще более предпочтительно от 70 до 90°C;

35 *Давление:* от 1 до 220 бар (0,1-22 МПа), предпочтительно от 1 до 70 бар (0,1-7,0 МПа), более предпочтительно от 1 до 50 бар (0,1-5,0 МПа), еще более предпочтительно от 1 до 15 бар (0,1-1,5 МПа) и еще более предпочтительно от 2 до 10 бар (0,2-1,0 МПа), например, от 5 до 15 бар (0,5-1,5 МПа) (если используют гексан) и от 15 до 35 бар (1,5-3,5 МПа) (если используют изобутан);

40 *Парциальное давление этилена:* от 0,4 до 200 бар (0,04-20 МПа), более предпочтительно от 0,5 до 15 бар (0,05-1,5 МПа), еще более предпочтительно 0,5-6 бар (0,05-0,6 МПа);

Время пребывания: от 1 мин до 4 час, предпочтительно от 0,5 мин до 4 час, более предпочтительно 1-2 час;

45 *Разбавитель:* или отсутствует (в случае газовой фазы) или насыщенный C_{4-10} -алкан, предпочтительно гексан или изобутан в качестве разбавителя, еще более предпочтительно гексан в качестве разбавителя;

Водород в реакторе (H_2 :этилен, моль/кмоль): от 0 до 1:1, предпочтительно от 0 до

0,2:1;

Сомономер в реакторе (сомономер:этилен, моль/кмоль): от 0,1:1 до 200:1, предпочтительно от 1:1 до 20:1.

Предпочтительно необязательным сомономером является 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен
5 или 1-октен и еще более предпочтительно 1-бутен или 1-гексен

Мольное отношение сомономер/этилен предпочтительно составляет 5-90% от отношения во втором реакторе, более предпочтительно 10-40% от отношения во втором реакторе.

В третьем реакторе предпочтительно производят 30-70% масс. всего
10 мультимодального полимера, более предпочтительно 35-65% масс., еще более предпочтительно 40-60% масс. и наиболее предпочтительно 40-50% масс.

Необязательно порцию или часть потока, покидающего третий реактор, рециркулируют во второй реактор.

После полимеризации в третьем реакторе полиэтилен предпочтительно получают
15 путем центрифугирования или мгновенного испарения.

Мультимодальный полиэтилен

Конечный мультимодальный полиэтилен для переработки в изделия, такие как трубы и пленки (например, выдувная пленка), часто содержит добавки, такие как углеродная сажа и красители, описанные ниже, которые, как правило, компаундируют в полиэтилен
20 в виде концентрированной маточной смеси после окончания синтеза полиэтилена. Приведенная ниже информация по полиэтилену относится к полиэтилену как таковому и не включает какие-либо другие добавки, если не указано четко.

Мультимодальный полиэтилен предпочтительно имеет бимодальное или тримодальное молекулярно-массовое распределение. Более предпочтительно
25 мультимодальный полиэтилен имеет бимодальное молекулярно-массовое распределение. Мультимодальность и широкое молекулярно-массовое распределение полиэтилена гарантирует, что может быть достигнуто перспективное соотношение свойств полимера. В частности, это гарантирует, что получают высокомолекулярный полимер и, следовательно, это делает полиэтилен подходящим для производства труб. Такой
30 результат, как полагают, достигается благодаря тому, что ненанесенный катализатор обеспечивает легкий доступ этилена к активному сайту катализатора, что означает, что может быть достигнута высокая концентрация этилена у активного сайта. Предпочтительно мультимодальный полиэтилен имеет мультимодальную (например, бимодальную или тримодальную) композицию.

Общее количество этиленового мономера, присутствующего в мультимодальном
35 полиэтилене, составляет предпочтительно 50-99,9% масс., более предпочтительно 50-99,5% масс., еще более предпочтительно 75-99,0% масс., например, от 85 до 98% масс. Особенно предпочтительно общее количество этиленового мономера в мультимодальном полиэтилене составляет 92-99,8% масс. и более предпочтительно от
40 98 до 99,9% масс.

Общее содержание сомономера в мультимодальном полиэтилене по настоящему изобретению составляет предпочтительно 0,1-10% масс., еще более предпочтительно 0,2-5% масс. и даже более предпочтительно 0,3-3% масс. Когда в данном документе утверждается, что количество данного мономера, присутствующего в полимере,
45 составляет определенное количество, следует понимать, что мономер присутствует в полимере в виде повторяющихся звеньев. Специалист может легко определить, что представляет собой повторяющееся звено в случае любого данного мономера. Сомономером предпочтительно является один или несколько (например, один) α -

олефинов. Особенно предпочтительно сомономер выбирают из пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 4-метил-1-пентена, 1-гексена, 1-октена и их смесей. Предпочтительно, однако, α -олефин представляет собой 1-бутен.

Значительное преимущество использования металлоценового катализатора при сополимеризации, особенно для производства полиэтиленовых труб, заключается в том, что получают однородное введение сомономера в полимер по сравнению с катализатором Циглера-Натта и хромовым катализатором. Характеристика улучшенного введения сомономера с помощью металлоценов существенно усиливает, например, характеристики медленного роста трещин и быстрого распространения трещин полимера, которые оказывают критическое влияние на свойства полиэтиленовых труб.

Средневесовая молекулярная масса (M_w) мультимодального полиэтилена по настоящему изобретению составляет предпочтительно, по меньшей мере, 50000 г/моль, более предпочтительно 100000-250000 г/моль, еще более предпочтительно 130000-225000 г/моль и даже более предпочтительно 140000-200000 г/моль. Среднечисленная молекулярная масса (M_n) мультимодального полиэтилена предпочтительно составляет 18000-40000 г/моль, еще более предпочтительно 20000-35000 г/моль и даже более предпочтительно 20000-30000 г/моль. Молекулярно-массовое распределение (ММР (MMD)) мультимодального полиэтилена составляет предпочтительно от 1 до 25, более предпочтительно от 2 до 15 и еще более предпочтительно от 5 до 10. Такие выгодные свойства, особенно способность обеспечивать высокую M_w , позволяет производить трубы из мультимодального полиэтилена в соответствии с настоящим изобретением.

Мультимодальный полиэтилен предпочтительно имеет ПТР₂ меньше чем 0,2 г/10 мин. Еще более предпочтительно мультимодальный полиэтилен имеет ПТР₂ от 0,005 до 0,2, более предпочтительно от 0,0075 до 0,2, еще более предпочтительно от 0,01 до 0,1 и даже более предпочтительно от 0,015 до 0,05 г/10 мин. Мультимодальный полиэтилен предпочтительно имеет ПТР₅ меньше чем 1 г/10 мин. Еще более предпочтительно мультимодальный полиэтилен имеет ПТР₅ от 0,05 до 1, более предпочтительно от 0,01 до 0,9, еще более предпочтительно от 0,1 до 0,8 и даже более предпочтительно от 0,3 до 0,75 г/10 мин. Это является приемлемым интервалом для производства труб, то есть гарантирует, что полиэтилен можно формовать экструзией. Такие значения ПТР значительно ниже, чем значения ПРТ полиэтиленов, произведенных с использованием нанесенного варианта в остальном идентичного катализатора.

Мультимодальный полиэтилен предпочтительно имеет температуру плавления 120-135°C, еще более предпочтительно 125-133°C и даже более предпочтительно 127-132°C.

Мультимодальный полиэтилен предпочтительно имеет плотность от 920 до 980 кг/дм³. Более предпочтительно мультимодальный полиэтилен представляет собой полиэтилен высокой плотности (ПЭВП (HDPE)). ПЭВП имеет преимущество относительно низкой собственной массы, но высокой механической прочности, коррозионной и химической стойкости и долговременной стабильности.

Предпочтительно мультимодальный полиэтилен имеет плотность 920-970 кг/м³, более предпочтительно 935-963 кг/м³, еще более предпочтительно 940-960 кг/м³ и даже более предпочтительно 945-955 кг/м³. Мультимодальный полиэтилен, предпочтительно в форме порошка, предпочтительно имеет насыпную плотность от 250 до 400 г/дм³, более предпочтительно от 250 до 350 г/дм³ и еще более предпочтительно от 250 до 300 г/дм³.

Кроме того, мультимодальный полиэтилен, предпочтительно в форме порошка, предпочтительно имеет насыпную плотность, по меньшей мере, 250 г/дм^3 , более предпочтительно, по меньшей мере, 300 г/дм^3 .

Мультимодальный полиэтилен по настоящему изобретению предпочтительно имеет зольность от 0 до 800 массовых частей на миллион (масс.ч/млн), более предпочтительно от 0 до 600 масс.ч/млн, еще более предпочтительно от 0 до 400 масс.ч/млн. Зола, как правило, представляет собой оксиды металлов, которые образуются из катализатора, сокатализатора и полимерных добавок. С нанесенными металлоценовыми катализаторами используют, как правило, диоксид кремния или другие родственные неорганические носители. Кроме того, нанесенные металлоценовые катализаторы, как правило, страдают низкой активностью. Использование носителей в сочетании с низкой активностью полимеризации приводит к высокой зольности и высоким локальным неоднородностям в полимере. Когда используют ненанесенные катализаторы, описанные в настоящей заявке, получают значительно более низкую зольность и более низкие локальные неоднородности в полимере.

Зола образуется при нагревании полимера, содержащего остатки катализатора, сокатализатора и каталитические добавки, до высоких температур. Таким образом, уровень золы существенно повышается, например, при использовании носителя в катализаторе. К сожалению, зола, которая образуется, может влиять на свойства полимера. Повышенный уровень золы приводит к повышению локальных неоднородностей в структуре полимера, которые часто приводят к механическим повреждениям в трубе, означаящим трещины и разрывы, которые ухудшают особенно характеристики медленного роста трещин в трубе. Они также влияют на внешний вид труб и технические характеристики из-за введения шероховатости на внутренней и наружной поверхности, которая оказывает влияние, например, на текучесть жидкостей. Кроме того, высокое содержание золы влияет на электрические свойства полимера, приводя к более высокой электропроводности.

Мультимодальный полиэтилен по настоящему изобретению предпочтительно содержит меньше чем 100 масс.ч/млн материала твердостью больше чем 3 по шкале Мооса, более предпочтительно 50-4, предпочтительно 20-5 и наиболее предпочтительно меньше чем 10 масс.ч/млн материала с твердостью больше чем 6 по шкале Мооса. Шкала Мооса представляет собой практическую шкалу для определения, какой материал что царапает. Диоксид кремния представляет собой твердый материал, имеющий твердость 7,0 по шкале Мооса. Материал с более высокой твердостью по Моосу будет поцарапать материал с более низкой твердостью по Моосу. Так как типичные марки стали соответствуют 4,0-4,5 по этой шкале, диоксид кремния будет царапать сталь. Частицы диоксида кремния, присутствующие в полиэтилене, таким образом, будут царапать металлические поверхности оборудования для переработки полимерного расплава, что со временем приводит к износу оборудования и в конечном итоге к необходимости его замены. Диоксид кремния обычно используют в качестве носителя в нанесенных металлоценовых катализаторах и, следовательно, он остается в полимере, произведенном способами с использованием нанесенных металлоценов.

Мультимодальный полиэтилен по настоящему изобретению предпочтительно не содержит диоксид кремния. Однако он может содержать небольшое количество остатков на основе алюминия. Однако остатки будут присутствовать в качестве мельчайших частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Это соединение не является твердым. Его твердость по шкале Мооса составляет всего 3,0. Поэтому оно не поцарапает металлические

поверхности оборудования для переработки расплава и износ будет сведен к минимуму.

Сорта бимодального и тримодального полиэтилена требуют высокой интенсивности перемешивания расплава для достижения гомогенности. Таким образом, бимодальный и тримодальный сорта имеют особенно высокую потребность в полимере без частиц, приводящих к царапанию и тем самым к износу. Таким образом, для мультимодального полиэтилена особенно необходимо низкое содержание диоксида кремния.

Мультимодальный полиэтилен по настоящему изобретению предпочтительно производят без использования фторуглерода или фторуглеродного поверхностно-активного вещества. Мультимодальный полиэтилен по настоящему изобретению предпочтительно имеет содержание фторуглерода и фторкарбила меньше чем 20 масс.ч/млн, более предпочтительно меньше чем 15 масс.ч/млн, даже более предпочтительно меньше чем 10 масс.ч/млн и наиболее предпочтительно меньше чем 5 масс.ч/млн. Это является преимуществом, поскольку существует растущая обеспокоенность с точки зрения экологических и медицинских аспектов относительно стойкости и бионакопления фторсодержащих поверхностно-активных веществ. Аналогичные опасения имеют место по поводу фторуглеродов.

Первый этиленовый полимер, производимый на первой стадии полимеризации
(Все способы полимеризации)

Первый этиленовый полимер представляет собой металлоценовый полимер, то есть его получают катализируемой металлоценом полимеризацией.

Первый этиленовый полимер, присутствующий в мультимодальном полиэтилене, может представлять собой этиленовый гомополимер или этиленовый сополимер. Предпочтительные сополимеры содержат один или несколько (например, один) α -олефиновых сомономеров. Предпочтительные α -олефиновые сомомеры выбирают из пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 4-метил-1-пентена, 1-гексена, 1-октена и их смесей. Предпочтительно α -олефином является 1-бутен. Предпочтительно, однако, первый этиленовый полимер представляет собой этиленовый гомополимер.

Предпочтительно первый этиленовый полимер представляет собой более низкомолекулярный полимер, чем второй и, если присутствует, третий этиленовый полимеры.

Средневесовая молекулярная масса (M_w) первого этиленового полимера составляет предпочтительно 10000-80000 г/моль, еще более предпочтительно 15000-60000 г/моль и даже более предпочтительно 20000-45000 г/моль, например, 25000-40000 г/моль. M_n первого этиленового полимера составляет предпочтительно 5000-40000 г/моль, еще более предпочтительно 7000-20000 г/моль и даже более предпочтительно 8000-15000 г/моль, например, 10000 г/моль. ММР (M_w/M_n) первого этиленового полимера предпочтительно равно 1,8-5, еще более предпочтительно 2,0-4 и даже более предпочтительно 2,3-3,5.

Предпочтительно первый этиленовый полимер имеет ПТР₂, по меньшей мере, 10 г/10 мин, более предпочтительно 10-1000 г/10 мин, еще более предпочтительно 50-600 г/10 мин, даже более предпочтительно 150-500 г/10 мин и даже более предпочтительно 250-350 г/10 мин. С другой стороны, первый этиленовый полимер предпочтительно имеет ПТР₂ 100-300 г/10 мин.

Предпочтительно первый этиленовый полимер имеет плотность 960-975 кг/м³, более предпочтительно 965-974 кг/м³ и еще более предпочтительно 969-972 кг/м³.

Первый этиленовый полимер предпочтительно имеет температуру плавления 128-135°C, еще более предпочтительно 130-134,5°C и даже более предпочтительно 132-

134°C.

Количество первого этиленового полимера, присутствующего в мультимодальном полиэтилене, составляет предпочтительно 1-65% масс., более предпочтительно 10-60% масс., еще более предпочтительно 30-55% масс. и еще более предпочтительно 40-50% масс., где % масс. указан в пересчете на массу полиэтилена.

Второй этиленовый полимер, производимый на второй стадии полимеризации
(Двухстадийные способы полимеризации)

Второй этиленовый полимер представляет собой металлоценовый полимер, то есть его получают катализируемой металлоценом полимеризацией.

Второй этиленовый полимер, присутствующий в мультимодальном полиэтилене, может представлять собой этиленовый гомополимер или этиленовый сополимер, но предпочтительно этиленовый сополимер. Предпочтительные сополимеры содержат один или несколько (например, один) α -олефиновых сомономеров. Предпочтительные α -олефиновые сомомеры выбирают из пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 4-метил-1-пентена, 1-гексена, 1-октена и их смесей. Предпочтительно α -олефин представляет собой 1-бутен. Предпочтительно количество α -олефинового сомономера составляет от 0,3 до 8% масс.

Средневесовая молекулярная масса (M_w) второго этиленового полимера составляет предпочтительно 150000-700000 г/моль, еще более предпочтительно 200000-600000 г/моль и даже более предпочтительно 300000-500000 г/моль. M_n второго этиленового полимера составляет предпочтительно 20000-350000 г/моль, еще более предпочтительно 50000-200000 г/моль и даже более предпочтительно 80000-150000 г/моль. ММР (M_w/M_n) второго этиленового полимера равно предпочтительно 2-8 и еще более предпочтительно 2,5-5.

Предпочтительно второй этиленовый полимер имеет ПТР₂₁ 0,3-4 г/10 мин, еще более предпочтительно 0,5-3,5 г/10 мин и даже более предпочтительно от 1 до 2,5 г/10 мин. Предпочтительно второй этиленовый полимер имеет ПТР₅ 0,02-0,04 г/10 мин и еще более предпочтительно от 0,025 до 0,035 г/10 мин.

Предпочтительно второй этиленовый полимер имеет плотность 890-940 кг/м³, более предпочтительно 900-935 кг/м³ и еще более предпочтительно 910-930 кг/м³.

Количество второго этиленового полимера, присутствующего в мультимодальном полиэтилене, составляет предпочтительно 35-99% масс., более предпочтительно 40-85% масс., еще более предпочтительно 45-70% масс. и даже более предпочтительно 50-60% масс., где % масс. указан в пересчете на массу полиэтилена.

НМW1 полимер, производимый в трехстадийном способе полимеризации

НМW1 полимер представляет собой металлоценовый полимер, то есть его получают катализируемой металлоценом полимеризацией.

НМW1 полимер, присутствующий в мультимодальном полиэтилене, может представлять собой этиленовый гомополимер или этиленовый сополимер, но предпочтительно этиленовый сополимер. Предпочтительные сополимеры содержат один или несколько (например, один) α -олефиновых сомономеров. Предпочтительные α -олефиновые сомомеры выбирают из пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 4-метил-1-пентена, 1-гексена, 1-октена и их смесей. Предпочтительно α -олефин представляет собой 1-бутен. Предпочтительно количество α -олефинового сомономера составляет от 0,3 до 2,5% масс.

Средневесовая молекулярная масса (M_w) НМW1 полимера составляет предпочтительно 200000-700000 г/моль, еще более предпочтительно 250000-600000 г/моль.

моль и даже более предпочтительно 300000-500000 г/моль. M_n НМW1 полимера составляет предпочтительно 25000-350000 г/моль, еще более предпочтительно 50000-200000 г/моль и даже более предпочтительно 80000-150000 г/моль. ММР (M_w/M_n) НМW1 полимера равно предпочтительно 2-8 и еще более предпочтительно 2,5-5.

5 Предпочтительно НМW1 полимер имеет ПТР₂₁ 0,3-4 г/10 мин, еще более предпочтительно 0,5-3,5 г/10 мин и еще более предпочтительно от 1 до 2,5 г/10 мин. Предпочтительно НМW1 полимер имеет ПТР₅ 0,02-0,04 г/10 мин и еще более предпочтительно от 0,025 до 0,035 г/10 мин.

10 Предпочтительно НМW1 полимер имеет плотность 890-930 кг/м³, более предпочтительно 900-925 кг/м³ и еще более предпочтительно 910-920 кг/м³.

Количество НМW1 полимера, присутствующего в мультимодальном полиэтилене, составляет предпочтительно 30-70% масс., более предпочтительно 35-65% масс., еще более предпочтительно 40-60% масс. и даже более предпочтительно 40-50% масс., где
15 % масс. указан в пересчете на массу полиэтилена.

НМW2 полимер, производимый в трехстадийном способе полимеризации

НМW2 полимер представляет собой металлоценовый полимер, то есть его получают катализируемой металлоценом полимеризацией.

НМW2 полимер, присутствующий в мультимодальном полиэтилене, может
20 представлять собой этиленовый гомополимер или этиленовый сополимер, но предпочтительно этиленовый сополимер. Предпочтительные сополимеры содержат один или несколько (например, один) α -олефиновых сомономеров. Предпочтительные α -олефиновые сомомеры выбирают из пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 4-метил-1-пентена, 1-гексена, 1-октена и их смесей. Предпочтительно α -олефин представляет
25 собой 1-бутен. Предпочтительно количество α -олефинового сомономера составляет от 2 до 10% масс.

Средневесовая молекулярная масса (M_w) НМW2 полимера составляет предпочтительно 300000-1000000 г/моль, еще более предпочтительно 400000-800000 г/моль и даже более предпочтительно 500000-750000 г/моль. M_n НМW2 полимера
30 составляет предпочтительно 40000-500000 г/моль, еще более предпочтительно 50000-300000 г/моль и даже более предпочтительно 70000-250000 г/моль. ММР (M_w/M_n) НМW2 полимера равно предпочтительно 2-8 и еще более предпочтительно 2,5-5.

Предпочтительно НМW2 полимер имеет ПТР₂₁ 0,0075-1 г/10 мин.

35 Предпочтительно НМW2 полимер имеет плотность 890-925 кг/м³, более предпочтительно 900-920 кг/м³ и еще более предпочтительно 905-915 кг/м³.

Количество НМW2 полимера, присутствующего в мультимодальном полиэтилене, составляет предпочтительно 0,5-30% масс., более предпочтительно 1,0-25% масс., еще более предпочтительно 1,5-15% масс. и даже более предпочтительно 1,5-9% масс., где
40 % масс. указан в пересчете на массу полиэтилена.

Последующая переработка

Когда конечный мультимодальный полиэтилен получают из суспензионного реактора, полимер выводят из него и разбавитель предпочтительно отделяют от полимера мгновенным испарением или фильтрованием. Большую часть разбавителя
45 и любой непрореагировавший сомономер предпочтительно рециркулируют обратно в реактор(а) полимеризации. Предпочтительно полимер затем сушат (например, для удаления остатков жидкостей и газов из реактора). Необязательно полимер подвергают стадии обеззоливания, то есть промывают спиртом, необязательно смешанным с

углеводородной жидкостью или водой. Предпочтительно стадия обеззоливания отсутствует.

Чтобы полиэтилен можно было без труда перерабатывать как внутри процесса, так и далее по технологическому потоку способа полимеризации, полиэтилен из реакторов предпочтительно находится в свободно текучем состоянии предпочтительно за счет относительно больших частиц с высокой насыпной плотностью.

Полиэтилен предпочтительно экструдировать и гранулируют в гранулы. Предпочтительно указанные способы от полимеризации до выхода из гранулирующего экструдера проводят в атмосфере инертного (например, N_2) газа.

Предпочтительно к мультимодальному полиэтилену добавляют антиоксиданты (технологические стабилизаторы и антиоксиданты длительного действия). В качестве антиоксиданта могут быть использованы все типы соединений, известных для этой цели, такие как, стерически затрудненные или полу-затрудненные фенолы, ароматические амины, алифатические стерически затрудненные амины, органические фосфаты и серосодержащие соединения (например, простые тиоэфиры). Другие добавки (антиадгезивы, красители-концентраты, антистатики, антифрикционные добавки, наполнители, УФ-абсорберы, смазывающие вещества, нейтрализаторы кислот и фторэластомеры, а также другие полимерные технологические добавки) необязательно могут быть добавлены к полимеру.

Если мультимодальный полиэтилен должен быть использован для производства трубы, перед экструзией предпочтительно добавляют пигмент (например, углеродную сажу). Пигменты предпочтительно добавляют в форме маточной смеси.

Другие добавки (например, полимерные технологические агенты или антиадгезив) могут быть добавлены после гранулирования мультимодального полиэтилена. В этом случае добавки предпочтительно используют в форме маточных смесей и гранулы смешивают с ними прежде чем, например, их подвергают формованию в изделия, такие как трубы.

Области применения

Мультимодальный полиэтилен, получаемый (например, полученный) способом, который определен в настоящем документе, составляет еще один аспект изобретения. Предпочтительные свойства мультимодального полиэтилена представлены выше в связи со способом полимеризации.

Металлоценовый мультимодальный полиэтилен имеет:

- i) мультимодальное молекулярно-массовое распределение;
- ii) молекулярную массу, по меньшей мере, 100000 г/моль;
- iii) ПТР₂ меньше чем 0,2 г/10 мин;
- iv) ПТР₅ меньше чем 1 г/10 мин;

v) насыпную плотность, по меньшей мере, 250 г/дм³; и

vi) зольность меньше чем 800 масс.ч/млн.

Предпочтительно мультимодальный полиэтилен имеет M_w 100000-250000 г/моль, еще более предпочтительно 130000-225000 г/моль и даже более предпочтительно 140000-200000 г/моль.

Предпочтительно мультимодальный полиэтилен имеет M_n от 18000 до 40000 г/моль, более предпочтительно от 20000 до 35000 г/моль и более предпочтительно от 20000 до 30000 г/моль.

Предпочтительно мультимодальный полиэтилен имеет ММР от 1 до 25, предпочтительно от 2 до 15 и еще более предпочтительно от 5 до 10.

Предпочтительно мультимодальный полиэтилен имеет ПТР₂ 0,005-0,2, более предпочтительно 0,0075-0,2, еще более предпочтительно от 0,01 до 0,1 и даже более предпочтительно 0,015 до 0,05 г/10 мин.

5 Предпочтительно мультимодальный полиэтилен имеет ПТР₅ от 0,05 до 1, более предпочтительно от 0,01 до 0,9, еще более предпочтительно от 0,1 до 0,8 и даже более предпочтительно от 0,3 до 0,75 г/10 мин.

10 Предпочтительно мультимодальный полиэтилен имеет плотность 920-970 кг/м³, более предпочтительно 935-963 кг/м³, еще более предпочтительно 940-960 кг/м³ и даже более предпочтительно 945-955 кг/м³.

Предпочтительно мультимодальный полиэтилен, предпочтительно в форме порошка, имеет насыпную плотность от 250 до 400 г/дм³, более предпочтительно от 250 до 350 г/дм³ и еще более предпочтительно от 250 до 300 г/дм³.

15 Предпочтительно мультимодальный полиэтилен имеет зольность от 0 до 800 масс.ч/млн, более предпочтительно от 0 до 600 масс.ч/млн и еще более предпочтительно от 0 до 400 масс.ч/млн.

20 Предпочтительно мультимодальный полиэтилен содержит меньше чем 100 масс.ч/млн материала с твердостью больше чем 3 по шкале Мооса, более предпочтительно 50-4, предпочтительно 20-5 и наиболее предпочтительно меньше чем 10 масс.ч/млн материала с твердостью по шкале Мооса больше чем 6.

25 Предпочтительно мультимодальный полиэтилен имеет содержание фторуглерода и фторкарбила меньше чем 20 масс.ч/млн, более предпочтительно меньше чем 15 масс.ч/млн, даже более предпочтительно меньше чем 10 масс.ч/млн и наиболее предпочтительно меньше чем 5 масс.ч/млн.

Мультимодальный полиэтилен предпочтительно используют при экструзии и более предпочтительно при экструзии труб. Процесс производства трубы включает:

- i) получение мультимодального полиэтилена способом, определенным выше;
- ii) экструдирование указанного мультимодального полиэтилена с получением трубы.

30 Мультимодальный полиэтилен по настоящему изобретению может быть использован для экструзии или формования (например, выдувного формования или литья под давлением). Таким образом, мультимодальный полиэтилен может быть использован для изготовления широкого спектра изделий, включая трубы, пленки и контейнеры.

35 Предпочтительно мультимодальный полиэтилен используют в области производства труб. Предпочтительно его используют в трубах ПЭВП, например, в соответствии со стандартами PE80 или PE100. Трубы могут быть использованы, например, для подачи воды и газа, для канализационных отходов, сточных вод, для сельскохозяйственных нужд, шламов, химических веществ и т.д.

40 Далее изобретение будет описано со ссылкой на следующие не ограничивающие примеры и чертежи.

ФИГ. 1 представляет собой схему способа по настоящему изобретению.

45 ФИГ. 2 представляет собой график, показывающий активность полимеризации в случае способа по изобретению, в котором используют ненанесенный катализатор рац-этилен-бис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконийдихлорид, и для сравнительного способа с использованием нанесенного катализатора рац-этилен-бис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконийдихлорида.

ФИГ. 3 представляет собой график, показывающий активность полимеризации в случае способа по изобретению, в котором используют ненанесенный катализатор бис-

н-бутилциклопентадиенил-цирконийдихлорид, и для сравнительного способа с использованием нанесенного катализатора бис-н-бутилциклопентадиенилцирконийдихлорида;

ФИГ. 4А представляет собой изображение в оптическом микроскопе образца прессованной тонкой пленки бимодального полиэтилена, произведенного способом бимодальной полимеризации по изобретению с использованием ненанесенного катализатора бис-н-бутилциклопентадиенилцирконийдихлорида; и

ФИГ. 4В представляет собой изображение в оптическом микроскопе образца прессованной тонкой пленки бимодального полиэтилена, произведенного сравнительным способом бимодальной полимеризации с использованием нанесенного катализатора бис-н-бутилциклопентадиенилцирконийдихлорида;

ПРИМЕРЫ

Методы определения для полимеров

Если не указано иное, приведенные ниже параметры измеряют на полимерных образцах, как указано ниже в таблицах.

Показатели текучести расплава (ПТР₂ и ПТР₅) измеряют в соответствии со стандартом ISO 1133 при нагрузках 2,16 и 5,0 кг соответственно. Измерения проводят при температуре 190°C.

Молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение, M_n , M_w и MMP , измеряют с помощью геляпроникающей хроматографии (ГПХ (GPC)) в соответствии с приведенным ниже методом. Средневесовую молекулярную массу M_w и молекулярно-массовое распределение ($MMP = M_w/M_n$, где M_n представляет собой среднечисленную молекулярную массу, а M_w средневесовую молекулярную массу) измеряют методом, основанном на стандарте ISO 16014-4:2003. Используют прибор Waters Alliance GPCV2000, оборудованный рефрактометрическим детектором и встроенным вискозиметром, с 1 PLgel GUARD+3 PLgel MIXED-B и 1,2,4-трихлорбензолом (ТХБ, стабилизированный 250 мг/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола) в качестве растворителя при 160°C и при постоянной скорости потока 1 мл/мин. Впрыскивают образец раствора объемом 206 мкл на анализ. Расчетный колонку калибруют с использованием универсальной калибровки (в соответствии с ISO 16014-2:2003) с помощью 15 полистирольных (ПС (PS)) стандартов с узким молекулярно-массовым распределением в интервале от 0,58 до 7500 кг/моль. Такие стандарты получают от Polymer Labs и имеют M_w/M_n от 1,02 до 1,10. Для полистирола и полиэтилена используют константы Марка-Хоувинка (для ПС - $K: 0,19 \times 10^{-5}$ дл/г и $a: 0,655$; и для ПЭ - $K: 3,9 \times 10^{-4}$ дл/г и $a: 0,725$). Все образцы готовят путем растворения 0,5-3,5 мг полимера в 4 мл (при 140°C) стабилизированного ТХБ (то же самое в качестве подвижной фазы) и выдерживания в течении 3 час при 140°C и еще 1 час при 160°C с периодическим встряхиванием перед введением пробы в прибор ГПХ.

Содержание сомомера (% масс.) определяют на основе ИК спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИК-Фурье (FTIR)), калиброванной с помощью ^{13}C ЯМР.

Плотность материалов измеряют в соответствии со стандартом ISO 1183:1987 (Е), метод D, с градиентом жидкости изопропанол-вода. Скорость охлаждения дисков при кристаллизации образцов составляет 15°C/мин. Время кондиционирования равно 16 час.

Реологию полимеров определяют за счет скорости качания частоты при 190°C в атмосфере азота в соответствии со стандартом ISO 6721-10, используя динамический реометр Rheometrics RDA II с геометрией параллельных пластин, диаметром пластины

25 мм и зазором 1,2 мм. Измерения дают динамический модуль упругости (G'), модуль механических потерь (G'') и суммарный модуль (G^*) вместе с комплексной вязкостью (η^*) все в виде функции частоты (ω). Эти параметры связаны следующим образом: для любой частоты ω : суммарный модуль: $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$; комплексная вязкость: $\eta^* = G^*/\omega$. Единицей измерения, используемой для модулей, является Па (или кПа), для вязкости Па·сек и для частоты (1/сек). $\eta^*_{0,05}$ представляет собой комплексную вязкость при частоте $0,05 \text{ сек}^{-1}$, а η^*_{300} - комплексную вязкость при 300 сек^{-1} . В соответствии с эмпирическим правилом Кокса-Мерца для данного полимера и данной температуры комплексная вязкость как функция частоты, измеренная таким динамическим методом, является такой же, как и вязкость как функция скорости сдвига для установившегося потока (например, для капилляра).

Индекс уменьшения вязкости при сдвиге (SHI) ($0,05/300$) определяют в виде отношения двух вязкостей $\eta_{0,05}^*$ и η_{300}^* .

Активность полимеризации, (кг ПЭ)/(моль металла)·час, рассчитывают на каждой стадии полимеризации, исходя из выхода полимера, мольного количества металлоценового комплекса и времени пребывания в реакторе.

Производительность полимеризации, (кг ПЭ)/(моль металла), рассчитывают на каждой стадии полимеризации, исходя из выхода полимера и мольного количества металлоценового комплекса.

Общая активность и общая производительность основаны на выходах полимера и времени пребывания в каждом реакторе с учетом образцов полимера, отобранных из реактора между различными стадиями.

Используемую в настоящем документе насыпную плотность измеряют на порошке полимера. Насыпная плотность порошка (свободная насыпная плотность) представляет собой отношение массы образца неуплотненного порошка и его объема (г/дм^3). Насыпную плотность полимерного порошка определяют взвешиванием приблизительно 100 г образца порошка, свободным пропусканием порошка через воронку в цилиндр объемом 100 мл с сертифицированным объемом и определением массы порошка.

Размер частиц полимера анализируют из сухого порошка с использованием прибора Malvern Mastersizer 2000.

Для распределения частиц по размерам срединное значение называют d_{50} . d_{50} определяют, как диаметр, при котором половина совокупности находится ниже этого значения. Аналогично, 90 процентов распределения лежит ниже d_{90} и 10% совокупности лежит ниже d_{10} .

Зольность образцов полимера измеряют при нагревании полимера в микроволновой печи при 650°C в течение 20 мин в соответствии со стандартом ISO 3451-1.

Содержание посторонних частиц в полимерных образцах анализируют с использованием оптического микроскопа (Leica MZ16a; контрастный режим: пропущенный свет/темное поле) на образце прессованной тонкой пленки. Образцы готовят путем плавления одного грамма порошка полимера и его горячего прессования в пленку между двумя майларовыми листами с толщиной приблизительно 200 мкм. Количественную оценку посторонних частиц проводят по анализу изображения на образцах прессованной тонкой пленки ($3,3 \times 2,5 \text{ мм}$).

Al/Me представляет собой отношение при полимеризации (моль/моль) алюминия в алюминоксанах к иону металла (например, Zr) металлоцена. Количество алюминия

рассчитывают из МАО, а количество металла из металлоценового комплекса.

Эксперименты и результаты

Экспериментальная часть

При полимеризации используют следующий ненанесенный односайтовый катализатор:

- SSC1: рац-этилен-бис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)-цирконийдихлорид ($M_w=426,2$ г/моль; коммерчески доступен от компании MCAT, Германия).

- SSC2: бис-н-бутилциклопентадиенилцирконийдихлорид ($M_w=404,2$ г/моль; коммерчески доступен от компании STREM, Германия).

В качестве эталона используют два нанесенных односайтовых катализатора.

Катализаторы представляют собой:

- сравнительный катализатор 1: нанесенный металлоценовый комплекс рац-этилен-бис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконий-дихлорид (количество Zr 0,2% масс.). Этот катализатор синтезирован в соответствии с публикацией US 6291611;

- сравнительный катализатор 2: нанесенный металлоценовый комплекс бис-н-бутилциклопентадиенилцирконийдихлорид (количество Zr 0,2% масс.). Этот катализатор синтезирован в соответствии с публикацией WO 93/023439. Он является тем же самым катализатором, который используют в примерах публикации WO 98/58001.

Полимеризацию проводят реакторах объемом 3,5 и 8 литров, снабженных мешалкой и системой регулирования температуры. Во всех опытах используют одну и ту же систему подачи сомомера. Методика включает следующие ступени.

Полимеризация более низкомолекулярного этиленового полимера:

Реактор продувают азотом и нагревают до 110°C. Затем в реактор добавляют 1200/3500 мл жидкого разбавителя и начинают перемешивание при 270 об/мин. Температура реактора равна 80°C. Затем ненанесенный металлоценовый катализатор и метилалюминоксан (МАО) предварительно вводят в контакт в течение 5 мин и загружают в реактор с 300 мл разбавителя. Затем подают этилен и водород до достижения определенного общего давления. Затем этилен и водород подают непрерывно. После получения достаточного количества порошка полимеризацию останавливают и гексан упаривают.

Полимеризация более высокомолекулярного этиленового полимера:

Затем в реактор добавляют 1500/3500 мл жидкого разбавителя и начинают перемешивание при 270 об/мин. Температура реактора равна 80°C. Затем подают этилен, водород и 1-бутен до достижения определенного общего давления. Затем этилен, водород и 1-бутен подают непрерывно. После получения достаточного количества порошка полимеризацию останавливают и гексан упаривают.

Полимеризация второго более высокомолекулярного этиленового полимера:

Затем в реактор добавляют 1500/3500 мл жидкого разбавителя и начинают перемешивание при 270 об/мин. Температура реактора равна 80°C. Затем подают этилен, водород и 1-бутен до достижения определенного общего давления. Затем этилен, водород и 1-бутен подают непрерывно. После получения достаточного количества порошка полимеризацию останавливают и гексан упаривают.

Также проводят две сравнительные бимодальные полимеризации. Первую сравнительную полимеризацию (C1) проводят таким же образом, как и выше, за исключением того, что вместо использования ненанесенного металлоценового катализатора и МАО используют нанесенный металлоценовый комплекс рац-этилен-бис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконийдихлорид. Вторую сравнительную полимеризацию (C2) проводят также, как описано выше, за исключением того, что вместо использования ненанесенного металлоценового катализатора и МАО используют

нанесенный металлоценовый комплекс бис-н-бутилциклопентадиенил-цирконийдихлорид.

Загрязнение стенок реактора не происходит ни при какой из реакций полимеризации E1-E5, C1 или C2. Дополнительные детали методики полимеризации и информация по полученным полиэтиленовым полимерам обобщены ниже в таблице 1, где RI относится к полимеризации и к продукту первого реактора, RII относится к полимеризации во втором реакторе и к продукту первого и второго реактора вместе, который представляет собой конечный полиэтиленовый продукт на двух стадиях полимеризации, и RIII относится к полимеризации в третьем реакторе и к продукту первого, второго и третьего реакторов вместе, который представляет собой конечный продукт на трех стадиях полимеризации.

Результаты

Результаты стабильно показывают следующее:

- Активность полимеризации (на моль металла) значительно выше в случае ненанесенного катализатора, чем в случае нанесенных катализаторов. Особенно ясно это видно на ФИГ. 2 и 3, на которых синим показана активность при первой полимеризации, красным показана активность при второй полимеризации и зеленым показана общая активность.

- Производительность катализатора является высокой в сравнении с нанесенным металлоценовым катализатором (на моль металла)

- Первая полимеризация дает свободно текущие полиэтиленовые частицы с насыпной плотностью 100-200 г/дм³, и вторая полимеризация дает свободно текущие полиэтиленовые частицы с насыпной плотностью 200-300 г/дм³.

Реакции полимеризации, проводимые в примере 1 и сравнительном примере 1, протекают в одинаковых условиях и с одним и тем же катализатором, за исключением того, что в примере 1 катализатор является ненанесенным, в сравнении с нанесенным, как в сравнительном примере 1. Реакции полимеризации протекают без использования водорода на второй стадии, чтобы получить бимодальные полимеры с наиболее высокой Mw, возможной при применяемых условиях.

Сравнение результатов примера 1 и сравнительного примера 1 в таблицах 1 и 2 показывает следующее:

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при бимодальной полимеризации дает полиэтилен со значительно более высокой Mw (142000 в сравнении с 120000 г/моль), чем в случае полимеризации с нанесенным вариантом того же катализатора при прочих одинаковых условиях.

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при бимодальной полимеризации приводит к полиэтилену со значительно более низким ПТР₅ (0,38 в сравнении с 1,14 г/10 мин соответственно), чем при полимеризации с нанесенным вариантом того же катализатора при прочих одинаковых условиях. Значения ПТР, полученные с использованием ненанесенного односайтового катализатора, делают бимодальный полиэтилен приемлемым для производства трубы.

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при бимодальной полимеризации удивительным образом не приводят к загрязнению реактора.

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при бимодальной полимеризации дает частицы полимера, обладающие хорошей морфологией и допустимо высокой насыпной плотностью (310 в сравнении с 350 г/дм³).

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при бимодальной

полимеризации дает полиэтилен, имеющий значительно более низкую зольность (500 в сравнении с 1310 масс.ч/млн), чем полимеризация с нанесенным вариантом того же катализатора при прочих одинаковых условиях.

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при бимодальной полимеризации дает полиэтилен, имеющий значительно более низкое содержания геля, чем полимеризация с нанесенным вариантом того же катализатора при прочих одинаковых условиях.

Сравнение результатов примера 2 и сравнительного примера 2 в таблицах 1 и 2 показывает следующее:

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при бимодальной полимеризации дает полиэтилен со значительно более высокой Mw (100000 в сравнении с 60000 г/моль), чем полимеризация с нанесенным вариантом того же катализатора при прочих одинаковых условиях.

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при бимодальной полимеризации дает полиэтилен со значительно более низкими значениями ПТР_{2,16} и ПТР₅ (2,3 в сравнении с 13 г/10 мин и 4,4 в сравнении с 31 г/10 мин соответственно), чем полимеризация с нанесенным вариантом того же катализатора при прочих одинаковых условиях.

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при бимодальной полимеризации удивительным образом не приводит к какому-либо загрязнению реактора.

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при бимодальной полимеризации дает частицы полимера, обладающие хорошей морфологией и допустимо высокой насыпной плотностью.

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при бимодальной полимеризации дает полиэтилен, имеющий значительно более низкую зольность (470 в сравнении с 910 масс.ч/млн), чем полимеризация с нанесенным вариантом того же катализатора при прочих одинаковых условиях.

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при бимодальной полимеризации дает полиэтилен, имеющий значительно более низкое содержание геля, чем полимеризация с нанесенным вариантом того же катализатора при прочих одинаковых условиях.

Содержание посторонних частиц в бимодальном полимерном продукте примера 2 (E2-RII) и сравнительного примера 2 (C2-RII) анализируют с помощью оптической микроскопии, как описано выше. Результаты представлены на фигурах 4А (E2-RII) и 4В (C2-RII). Сравнение результатов показывает, что при использовании ненанесенного односайтового катализатора на образце пластины никаких посторонних частиц не находят. При использовании нанесенного варианта того же катализатора при прочих одинаковых условиях на образце пластины обнаруживают большое количество посторонних частиц (идентифицированных как диоксид кремния).

В таблице 3 представлена количественная оценка посторонних частиц в бимодальном полимерном продукте примера 2 (E2-RII) и сравнительного примера 2 (C2-RII). Сравнение проводят с помощью анализа изображения. Частицы делят на различные категории по размеру (по диаметру).

Сравнение результатов показывает, что никакие посторонние частицы не находятся на образце пластины, когда используют ненанесенный катализатор. Когда используют нанесенный катализатор, наблюдают в основном частицы с диаметром 20-40 мкм и 40-60 мкм. Это показывает, что использование ненанесенного односайтового катализатора

при бимодальной полимеризации дает полиэтилен, содержащий значительно меньше посторонних частиц, например, диоксида кремния, чем в случае полимеризации с нанесенным вариантом того же катализатора при прочих одинаковых условиях.

Реакции полимеризации в примере 3 и сравнительном примере 2 проводят с одним и тем же катализатором, за исключением того, что в примере 3 катализатор является ненанесенным, нежели нанесенным, как в сравнительном примере 2, но при различных условиях, подобранных так, чтобы получать один и тот же бимодальный полиэтилен. В примере 3 на второй стадии полимеризации присутствует водород в качестве регулятора M_w , тогда как в сравнительном примере 2 водород не используют ни на первой, ни на второй стадии полимеризации.

Сравнение результатов примера 3 и сравнительного примера 2 в таблицах 1 и 2 показывает, что произведенные полимеры имеют сопоставимые плотность, $ПТР_{2,16}$, $ПТР_5$ и молекулярные массы. Полимер, произведенный в примере 3 с использованием ненанесенного односайтового катализатора, однако, имеет гораздо более низкую зольность (320 в сравнении 910 масс.ч/млн).

Результаты примеров 4 и 5, которые оба представляют собой пример трехстадийной полимеризации, показывают следующее:

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при тримодальной полимеризации дает полиэтилен, имеющий высокую M_w (125000 и 138000 г/ммоль), плотность около 950 кг/дм³ и значение $ПТР_5$ 0,47 и 0,49 г/10 мин. Значения $ПТР$, полученные при использовании ненанесенного односайтового катализатора, делают полиэтилен приемлемым для производства трубы.

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при тримодальной полимеризации удивительным образом не приводит к какому-либо загрязнению реактора.

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при тримодальной полимеризации дает частицы полимера, имеющие хорошую морфологию.

- Использование ненанесенного односайтового катализатора при тримодальной полимеризации дает полиэтилен, имеющий низкую зольность и низкое содержание геля.

Реакции полимеризации, проведенные в примерах 6-8, показывают характеристики загрязнения реактора на первой стадии гомополимеризации, на которой $ПТР_2$ составляет меньше чем 10. Проведены испытания Е6, Е7 и Е8, чтобы подтвердить влияние индекса расплава полимера на характеристики загрязнения реактора. В испытаниях Е6 и Е7 используют ненанесенный металлоценовый комплекс рац-этилен-бис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконийдихлорид, а в испытании Е8 используют ненанесенный металлоценовый комплекс бис-н-бутилциклопента-диенилцирконийдихлорид. В случае Е6 и Е7 в качестве сравнения используют Е1-RI, а в случае Е8 в качестве сравнения используют Е2-RI.

В сравнительных испытаниях Е1-RI и Е2-RI с $ПТР_2 > 10$ не наблюдают загрязнение реактора и образование комков. Когда испытания первой стадии полимеризации Е6, Е7 и Е8 проводят путем получения полимера с $ПТР_2 < 10$ (0,39, 2,1 и 8,8 соответственно), значительное загрязнение реактора наблюдают во всех испытаниях. Уровень загрязнения реактора растет с уменьшением индекса расплава; в испытаниях Е6, Е7 и Е8 приблизительно 40, 20 и 5% масс. соответственно от общего количество полимера было прикреплено на поверхностях реакторного оборудования. Помимо загрязнения на стенках реактора, также наблюдают агломерацию и полимерные комки в испытаниях Е6 и Е7. Во всех примерах Е6, Е7 и Е8 загрязнение реактора и комки вызывают серьезные

проблемы в работе реактора, например, при охлаждении реактора и при перемешивании.

Таблица 1

	Пример, №	E1-RI	E1-RII	C1-RI	C1-RII	C2-RI	C2-RII	E2-RI	E2-RII	E3-RI	E3-RII
5	Тип катализатора		Ненанесенный катализатор	Нанесенный катализатор	Нанесенный катализатор	Нанесенный катализатор	Нанесенный катализатор	Нанесенный катализатор	Нанесенный катализатор	Нанесенный катализатор	Нанесенный катализатор
	Тип комплекса		Et(тетрагидроинд) ₂ ZrCl ₂	Et(тетрагидроинд) ₂ ZrCl ₂	Et(тетрагидроинд) ₂ ZrCl ₂	(nBuCp) ₂ ZrCl ₂	(nBuCp) ₂ ZrCl ₂	(nBuCp) ₂ ZrCl ₂	(nBuCp) ₂ ZrCl ₂	(nBuCp) ₂ ZrCl ₂	(nBuCp) ₂ ZrCl ₂
	Mw комплекса	г/моль	426,2	426,2	426,2	426,2	404,2	404,2	404,2	404,2	404,2
	Al/Me	моль/моль	1000	1000					1000	1000	1000
10	Количество комплекса	мг	9,9	9,84					1,8	1,68	1,7
	Количество металла	ммоль	0,023	0,023	0,02	0,02	0,011	0,011	0,004	0,004	0,004
	Количество MAO	г	4,598						0,882		0,833
	Количество MAO	мл	5,11						0,98		0,93
	Катализатор	мг			924	917	490	490			
15	ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ		Гомо	Сопо	Гомо	Сопо	Гомо	Сопо	Гомо	Сопо	Гомо
	Температура	°C	80	80	80	80	80		80	80	80
	Общее давление	бар (×0,1 МПа)	18,6	19,6	18,6	19,6	7,8	8,8	7,8	8,8	7,8
	Растворитель		i-бутан	i-бутан	i-бутан	i-бутан	гексан	гексан	гексан	гексан	гексан
20	Парциальное давление растворителя	бар (×0,1 МПа)	13,6	13,6	13,6	13,6	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
	Количество растворителя	мл	3800	3800	3800	3800	1500	1500	1500	1500	1500
	Скорость перемешивания	об/мин	270	270	270	270	270	270	270	270	270
25	Парциальное давление этилена	бар (×0,1 МПа)	5	6	5	6	5	6	5	6	5
	Водород (в подаче C2=)	об.ч/млн	3950	0	3950	0	3000	0	3000	0	3000
	Тип сомономера	-	1-бутен	1-бутен	1-бутен	1-бутен	1-бутен	1-бутен	1-бутен	1-бутен	1-бутен
	Количество сомономера	мл	0	56	0	56	0	56	0	10	0
30	Время опыта	мин	40	38	40	39	40	15	20	10	20
	Деление по реакторам	% масс.	50	50	50	50	50	50	52	48	52
	Выход	г	890	885	670	660	260	255	150	140	140
	Активность	кг ПЭ/моль Me·час	58059	61115	49489	50376	36214	94714	101050	202100	99861
35	Общая активность	кг ПЭ/моль Me·час		59548		49927		51662		134733	
	Активность	кг полимера/г кат час			1,09	1,11	0,80	2,08			
	Производительность	кг ПЭ/моль Me	38706	38706	32992	32744	24143	23679	33683	33683	33287
	Общая производительность	кг ПЭ/моль Me		77412		65737		47357		68570	
40											

Таблица 1 (продолжение)

	Пример, №	E4-RI	E4-RII	E4-RIII	E5-RI	E5-RII	E5-RIII	E6-RI	E7-RI	E8-RI
45	Тип катализатора		Ненанесенный катализатор	Ненанесенный катализатор	Ненанесенный катализатор	Ненанесенный катализатор	Ненанесенный катализатор	Ненанесенный катализатор	Ненанесенный катализатор	Ненанесенный катализатор
	Тип комплекса		Et(тетрагидроинд) ₂ ZrCl ₂	Et(тетрагидроинд) ₂ ZrCl ₂	Et(тетрагидроинд) ₂ ZrCl ₂	Et(тетрагидроинд) ₂ ZrCl ₂	Et(тетрагидроинд) ₂ ZrCl ₂	Et(тетрагидроинд) ₂ ZrCl ₂	Et(тетрагидроинд) ₂ ZrCl ₂	(nBuCp) ₂ ZrCl ₂
	Mw комплекса	г/моль	426,2	426,2	426,2	426,2	426,2	426,2	426,2	404,2
	Al/Me	моль/моль	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	Количество комплекса	мг	16,2	15,9	15,6	16,2	15,9	15,6	3,6	1,4

5	Количество металла	ммоль	0,038	0,037	0,036	0,038	0,037	0,037	0,008	0,003	0,005
	Количество MAO	г	7,524			7,524			1,672	0,650	0,979
	Количество MAO	мл	8,36			8,36			1,86	0,72	1,09
	Катализатор	мг									
	ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ		Гомо	Сопо	Сопо	Гомо	Сопо	Сопо	Гомо	Гомо	Гомо
10	Температура	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	Общее давление	бар (×0,1 МПа)	16,2	16,6	16,6	16,2	16,6	16,6	6,4	6,4	6,4
	Растворитель		i-бутан	i-бутан	i-бутан	i-бутан	i-бутан	i-бутан	гексан	гексан	гексан
	Парциальное давление растворителя	бар (×0,1 МПа)	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	2,8	2,8	2,8
	Количество растворителя	мл	3800	3800	3800	3800	3800	3800	1500	1500	1500
15	Скорость перемешивания	об/мин	270	270	270	270	270	270	270	270	270
	Парциальное давление этилена	бар (×0,1 МПа)	5	6	6	5	6	6	5	5	5
	Водород (в подаче C2=)	об.ч/млн	2400	150	0	2400	170	0	0	900	900
	Тип сомономера		-	1-бутен	1-бутен	-	1-бутен	1-бутен			
	Количество сомономера	мл		5	90		5	80	0	0	0
20	Время опыта	мин	40	27	5	40	36	5	40	60	20
	Деление по реакторам	% масс.	51	40	9	51	40	9	100	100	100
	Выход	г	570	440	100	500	610	110	100	160	200
	Активность	кг ПЭ/моль Ме·час	22494	26183	32881	19731	27293	36027	17758	48709	121260
	Общая активность	кг ПЭ/моль Ме·час			24889			24260	17758	48709	121260
25	Активность	кг полимера/г кат час									
	Производительность	кг ПЭ/моль Ме	14996	11783	2740	13154	16376	3002	11839	48709	40420
	Общая производительность	кг ПЭ/моль Ме			29867			32752	11839	48709	40420

Таблица 2

	ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ Пример/Опыт, №		E1-RI	E1-RII	C1-RI	C1-RII	C2-RI	C2-RII	E2-RI	E2-RII	E3-RI	E3-RII
35	Плотность	кг/дм ³		948		947		942		938,8		941
	ПТР _{2,16}		270				290	13	285	2,3		12
	ПТР ₅			0,38		1,1		31		4,4		32
	eta0,05 (η [*] _{0,05})							740		7740		660
	eta300 (η [*] ₃₀₀)							165		680		120
40	SHI							4		11		5
	Mw			142000		120000		60000		100000		60000
	Mn			24700		15300		18000		26000		19000
	MMP			5,8		7,8		3,3		3,9		3,2
	d10	мкм						180		155		45
45	d50	мкм						435		240		110
	d90	мкм						800		440		400
	Содержание C4 (ИК-Фурье)	% масс.		0,5		0,9		1,9		1,6		1,4
	Температура плавления	°C	132,4	131,8		129,3				127,4	132,9	127,9
	Температура кристаллизации	°C	116,9	116,2		114,7				113	116,9	112,6

Теплота плавления	Дж/г	273	232		230				181	233	193
Кристалличность	%	94	80		79				62,5	80,5	66,5
Насыпная плотность	г/дм ³		310		350		260		130		190
Зольность	масс.ч./млн		500		1310		910		470		320

Таблица 2 (продолжение)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ Пример/Опыт, №		E4-RI	E4-RII	E4-RIII	E5-RI	E5-RII	E5-RIII	E6-RI	E7-RI	E8-RI
Плотность	кг/дм ³			949,1		952,8	949	940,1	954,5	957,2
ПТР _{2,16}		106						0,39	2,1	8,8
ПТР ₅				0,47			0,49			
eta _{0,05} ($\eta^*_{0,05}$)								56156	4686	1019
eta ₃₀₀ (η^*_{300})								857	809	346
SHI										
Mw				125000			138000	165000	105000	80000
Mn				29000			29700	41000	42000	34000
MMP				4,3			4,7	4	2,5	2,3
d ₁₀	мкм									
d ₅₀	мкм									
d ₉₀	мкм									
Содержание С4 (ИК-Фурье)	% масс.			0,5			0,5			
Температура плавления	°C	132,5	133,5	133,1			132,8			
Температура кристаллизации	°C	115,7	117,6	117,1			116,8			
Теплота плавления	Дж/г	251	234	240			235			
Кристалличность	%	86,5	81	82,5			81			
Насыпная плотность	г/дм ³			240			200			
Зольность	масс.ч./млн									

Таблица 3

Анализ посторонних частиц	E2-RII		C2-RII	
Диаметр частиц (мкм)	Число частиц	Площадь фракции (%)	Число частиц	Площадь фракции (%)
0-20	0	0	56	11
20-40	0	0	32	32
40-60	0	0	17	47
60-80	0	0	2	11

(57) Формула изобретения

1. Способ получения мультимодального полиэтилена в виде частиц, включающий:

(i) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера на первой стадии суспензионной полимеризации с получением первого этиленового полимера; и

(ii) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера в присутствии указанного первого этиленового полимера на второй стадии суспензионной полимеризации,

в котором указанные первую и вторую стадии полимеризации проводят в присутствии ненанесенного металлоценового катализатора, причём используют раствор указанного ненанесённого металлоценового катализатора в растворителе; и

на каждой стадии полимеризации, количество полученного полиэтилена составляет по меньшей мере, 5% масс. от конечного мультимодального полиэтилена, и

указанный мультимодальный полиэтилен имеет бимодальное или тримодальное молекулярно-массовое распределение, средневесовую молекулярную массу 50000-250000 г/моль, молекулярно-массовое распределение (ММР) от 1 до 25 и насыпную плотность 250- 400 г/дм³.

2. Способ по п. 1, в котором указанный растворитель представляет собой насыщенный C₃₋₁₀-алкан или ароматический углеводород.

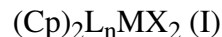
3. Способ по п. 2, в котором указанный растворитель представляет собой насыщенный C₄₋₁₀-алкан, который предпочтительно выбирают из гексана и циклогексана.

4. Способ по п. 2, в котором растворитель представляет собой толуол.

5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором металлоценовый катализатор представляет собой комплекс металла группы от 3 до 10, имеющий, по меньшей мере, два лиганда, где каждый лиганд представляет собой замещенный или незамещенный цикlopентадиенил, замещенный или незамещенный инденил, замещенный или незамещенный флуоренил или замещенный или незамещенный тетрагидроинденил.

6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором металлоценовый катализатор представляет собой комплекс иона металла, образованный металлом, выбираемым из Zr, Hf или Ti.

7. Способ по любому из пп. 1-6, в котором указанный металлоцен представляет собой соединение формулы (I):



где

каждый Cp независимо представляет собой циклическую группу, имеющую делокализованную систему пи-электронов;

L представляет собой мостик из 1-7 атомов;

n равно 0 или 1;

M представляет собой переходный металл группы от 3 до 10; и

X каждый независимо представляет собой сигма-лиганд.

8. Способ по п. 7, в котором Cp представляет собой замещенный или незамещенный цикlopентадиенил, замещенный или незамещенный инденил, замещенный или незамещенный флуоренил или замещенный или незамещенный тетрагидроинденил.

9. Способ по п. 7 или 8, в котором каждый Cp является незамещенным.

10. Способ по любому из пп. 7-9, в котором n равно 0.

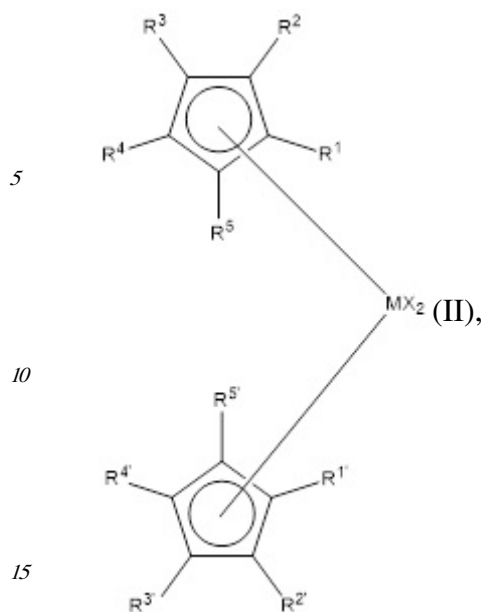
11. Способ по любому из пп. 7-9, в котором n равно 1.

12. Способ по п. 11, в котором L представляет собой метиленовый, этиленовый или силильный мостик.

13. Способ по любому из пп. 7-12, в котором M представляет собой T, Zr или Hf.

14. Способ по любому из пп. 7-13, в котором каждый X независимо выбирают из H, атома галогена, C₁₋₂₀-алкила, C₁₋₂₀-алкокси-группы, C₂₋₂₀-алкенила, C₂₋₂₀-алкинила, C₃₋₁₂-циклоалкила, C₆₋₂₀-арила, C₆₋₂₀-арилокси-группы, C₇₋₂₀-арилалкила, C₇₋₂₀-арил-алкенила, -SR", -PR", -SiR"₃, -OSiR"₃, -NR"₂ или -CH₂Y, где Y представляет собой C₆₋₂₀-арил, C₆₋₂₀-гетероарил, C₁₋₂₀-алкокси-группу, C₆₋₂₀-арилокси-группу, -NR"₂, -SR", -PR"₃, -SiR"₃ или -OSi"₃ и где каждый R" независимо представляет собой атом водорода или гидрокарбил; или в случае -NR"₂ два заместителя R" могут образовывать кольцо вместе с атомом азота, к которому они прикреплены.

15. Способ по любому из пп. 1-8, в котором указанный металлоцен имеет формулу (II):



где

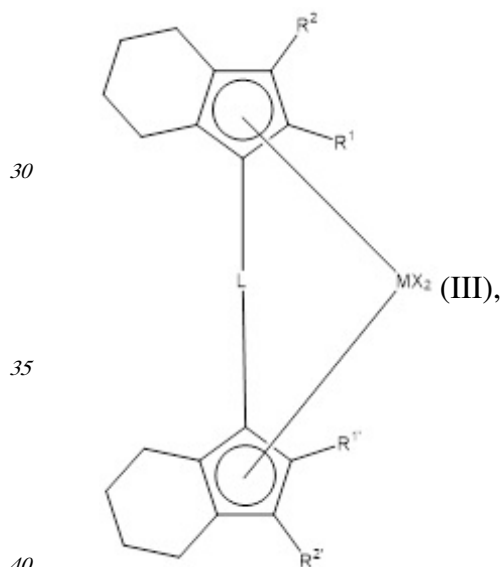
М представляет собой переходный металл группы с 4 по 6;

каждый Х независимо представляет собой сигма-лиганд;

20 R^1 и $R^{1'}$ каждый независимо представляет собой C_{1-20} -гидрокарбил; и

$R^2, R^{2'}, R^3, R^{3'}, R^4, R^{4'}, R^5$ и $R^{5'}$ каждый независимо представляют собой H или C_{1-20} -гидрокарбил.

25 16. Способ по любому из пп. 1-8, в котором указанный металлоцен имеет формулу (III):



где

М представляет собой переходный металл группы с 4 по 6;

каждый Х независимо представляет собой сигма-лиганд;

45 $R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}$ каждый независимо представляет собой H или C_{1-20} -гидрокарбил; и

L представляет собой мостик из 1-4 C-атомов и 0-4 гетероатомов, где каждый из атомов мостика независимо может нести заместители; или мостик из 1-3 гетероатомов.

17. Способ по п. 16, в котором М представляет собой Т, Zr или Hf.

18. Способ по п. 16 или 17, в котором каждый Х независимо представляет собой H,

атом галогена, C₁₋₂₀-алкил, C₁₋₂₀-алкокси-группу, C₂₋₂₀-алкенил, C₂₋₂₀-алкинил, C₃₋₁₂-циклоалкил, C₆₋₂₀-арил, C₆₋₂₀-арилокси-группу, C₇₋₂₀-арилалкил, C₇₋₂₀-арилалкенил, -SR", -PR"₃, -SiR"₃, -OSiR"₃, -NR"₂ или -CH₂Y, где Y представляет собой C₆₋₂₀-арил, C₆₋₂₀-гетероарил, C₁₋₂₀-алкокси-группу, C₆₋₂₀-арилокси-группу, -NR"₂, -SR", -PR"₃, -SiR"₃ или -OSiR"₃ и где каждый R" независимо представляет собой атом водорода или гидрокарбил; или в случае -NR"₂ два заместителя R" могут образовывать кольцо вместе с атомом азота, к которому они прикреплены.

19. Способ по п. 18, в котором каждый X независимо представляет собой атом галогена, C₁₋₂₀-алкил, C₁₋₂₀-алкокси-группу, C₆₋₂₀-арил, C₇₋₂₀-арилалкенил или -NR"₂, как определено выше.

20. Способ по любому из пп. 16-19, в котором R¹, R^{1'}, R², R^{2'} каждый независимо представляет собой H.

21. Способ по любому из пп. 16-20, в котором L представляет собой метиленовый, этиленовый или силильный мостик.

22. Способ по любому из пп. 1-21, в котором указанный металлоцен представляет собой (nBuCp)₂HfCl₂, (Ind)₂ZrCl₂, Et-(тетрагидроинденил)₂ZrCl₂ или (nBuCp)₂ZrCl₂.

23. Способ по любому из пп. 1-22, дополнительно включающий алюмооксановый сокатализатор.

24. Способ по п. 23, в котором используют раствор указанного алюмооксанового сокатализатора.

25. Способ по п.24, в котором указанный растворитель представляет собой насыщенный C₃₋₁₀-алкан или ароматический углеводород.

26. Способ по п. 24, в котором указанный растворитель представляет собой насыщенный C₄₋₁₀-алкан.

27. Способ по п.25, в котором указанный растворитель выбирают из гексана и циклогексана.

28. Способ по п. 25, в котором указанный растворитель представляет собой толуол.

29. Способ по п. 24, в котором используют смесь алюмооксанового сокатализатора и металлоцена, разбавленную в насыщенном C₄₋₁₀-алкане или в толуоле.

30. Способ по любому из пп.1-29, в котором указанную суспензионную полимеризацию проводят в алифатическом углеводородном разбавителе.

31. Способ по любому из пп. 1-30, в котором указанную первую стадию полимеризации проводят в присутствии водорода.

32. Способ по любому из пп. 1-31, в котором отсутствует загрязнение реактора на указанной первой стадии полимеризации.

33. Способ по любому из пп. 1-32, в котором указанную вторую полимеризацию проводят в присутствии водорода.

34. Способ по любому из пп. 1-32, в котором указанную вторую полимеризацию проводят в отсутствие водорода.

35. Способ по любому из пп. 1-34, в котором отсутствует загрязнение реактора на указанной второй стадии полимеризации.

36. Способ по любому из пп. 1-35, в котором указанный способ состоит из первой стадии полимеризации и второй стадии полимеризации.

37. Способ по любому из пп. 1-36, в котором количество полиэтилена, полученного на указанной первой стадии полимеризации составляет от 5 до 65% масс. от конечного

мультимодального полиэтилена.

38. Способ по любому из пп. 1-37, в котором количество полиэтилена, полученного на указанной второй стадии полимеризации составляет от 35 до 95% масс. от конечного мультимодального полиэтилена.

5 39. Способ по любому из пп. 1-38, в котором указанный способ состоит из первой стадии полимеризации, второй стадии полимеризации и, дополнительно, третьей стадии полимеризации.

40. Способ по п. 39, в котором указанную третью полимеризацию проводят в условиях суспензии.

10 41. Способ по п. 39 или 40, в котором количество полиэтилена, полученного на указанной третьей стадии полимеризации составляет 5-30% масс. от конечного мультимодального полиэтилена.

42. Способ по любому из пп. 39-41, включающий последовательные ступени (а)-(с):

15 (а) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера на первой стадии полимеризации с получением более низкомолекулярного (LMW) этиленового полимера;

(b) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера на второй стадии полимеризации с получением первого более высокомолекулярного (HMW1) этиленового полимера; и

20 (с) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера на третьей стадии полимеризации с получением второго более высокомолекулярного (HMW2) этиленового полимера.

43. Способ по любому из пп. 39-41, включающий последовательные ступени (а)-(с):

25 (а) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера на первой стадии полимеризации с получением более низкомолекулярного (LMW) этиленового полимера;

(b) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера на второй стадии полимеризации с получением второго более высокомолекулярного (HMW2) этиленового полимера; и

30 (с) полимеризацию этилена и необязательно α -олефинового сомономера на третьей стадии полимеризации с получением первого более высокомолекулярного (HMW1) этиленового полимера.

44. Способ по любому из пп. 1-43, в котором отсутствует загрязнение реактора на указанной второй и/или третьей стадии полимеризации.

35 45. Способ по любому из пп. 1-44, в котором указанный способ является полунепрерывным или непрерывным, предпочтительно непрерывным.

46. Способ по любому из пп. 1-45, в котором указанный мультимодальный полиэтилен имеет средневесовую молекулярную массу (M_w) от 100000 до 250000 г/моль.

40 47. Способ по любому из пп. 1-46, в котором указанный мультимодальный полиэтилен имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) от 18000 до 40000 г/моль.

48. Способ по любому из пп. 1-47, в котором указанный мультимодальный полиэтилен имеет молекулярно-массовое распределение (ММР) от 2 до 15.

49. Способ по любому из пп. 1-48, в котором указанный мультимодальный полиэтилен имеет показатель текучести расплава₂ (ПТР₂) от 0,005 до 0,2 г/10 мин.

45 50. Способ по любому из пп. 1-49, в котором указанный мультимодальный полиэтилен имеет показатель текучести расплава₅ (ПТР₅) от 0,05 до 1 г/10 мин.

51. Способ по любому из пп. 1-50, в котором указанный мультимодальный полиэтилен содержит от 0,5 до 10% масс. сомономера.

52. Способ по любому из пп. 1-51, в котором указанный мультимодальный полиэтилен имеет плотность от 920 до 980 кг/дм³.

53. Способ по любому из пп. 1-52, в котором указанный мультимодальный полиэтилен имеет насыпную плотность от 250 до 400 г/дм³.

54. Способ по любому из пп. 1-53, в котором указанный мультимодальный полиэтилен имеет зольность от 0 до 800 масс.ч/млн.

55. Способ по любому из пп. 1-54, в котором указанный первый этиленовый полимер имеет ПТР₂ от 10 до 1000 г/10 мин.

56. Мультимодальный полиэтилен, полученный способом по любому из пп. 1-55.

57. Мультимодальный полиэтилен в виде частиц, полученный способом по любому из пп. 1-55, имеющий:

i) бимодальное или тримодальное молекулярно-массовое распределение;

ii) средневесовую молекулярную массу 50000- 250000 г/моль;

iii) молекулярно-массовое распределение (ММР) 1-25;

iv) ПТР₂ 0,005- 0,2 г/10 мин;

v) ПТР₅ 0,05- 1 г/10 мин;

vi) насыпную плотность 250- 400 г/дм³; и

vii) зольность 0- 800 масс.ч/млн.

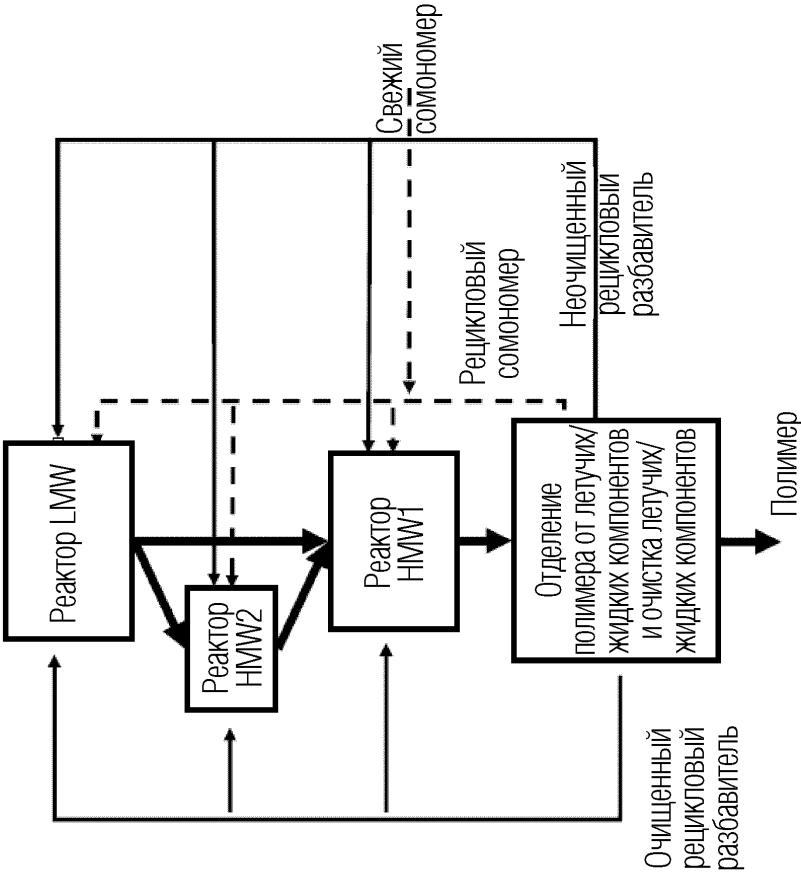
58. Способ получения трубы, включающий:

i) получение мультимодального полиэтилена способом по любому из пп. 1-55; и

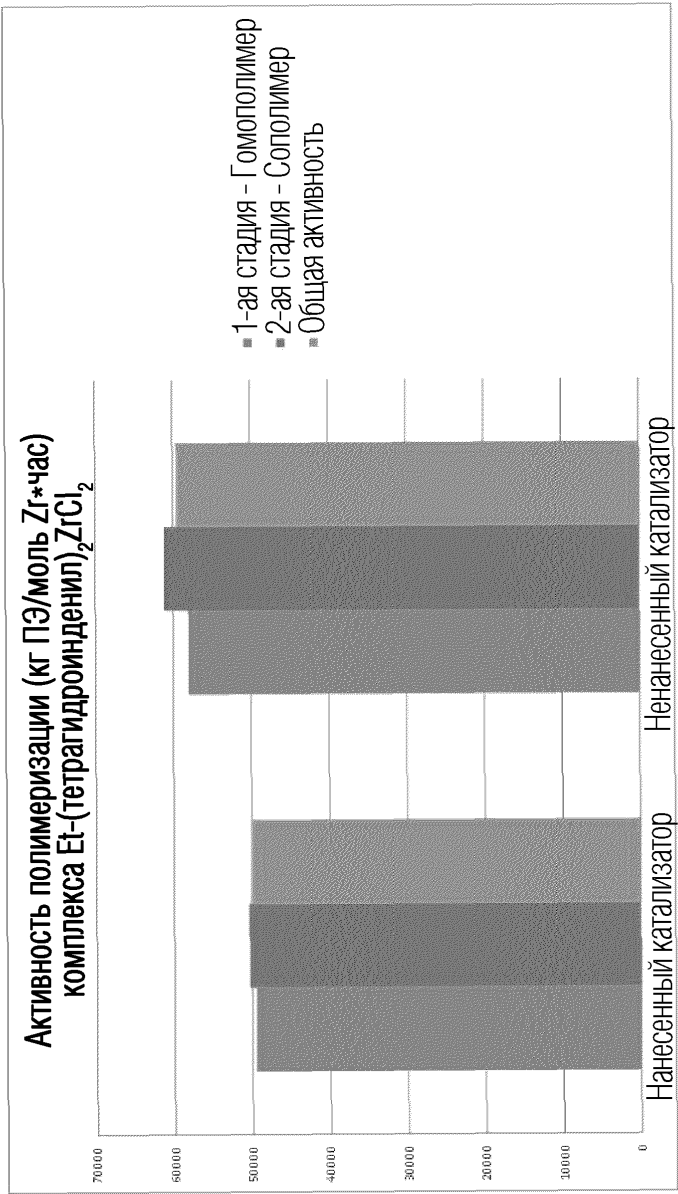
ii) экструдирование указанного мультимодального полиэтилена с получением трубы.

59. Труба, полученная способом по п. 58.

60. Труба, содержащая мультимодальный полиэтилен по любому из пп. 56 и 57.

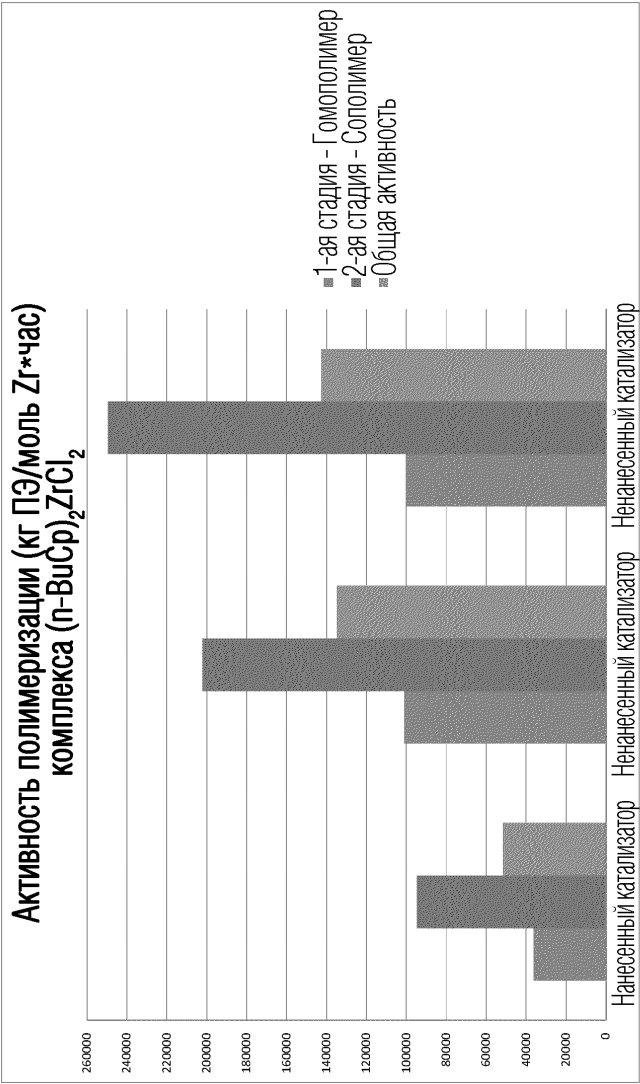


ФИГ. 1



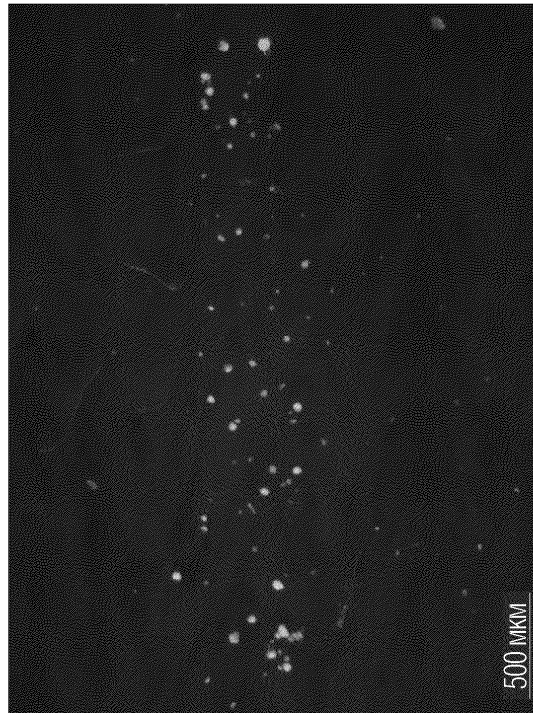
ФИГ. 2

3/4

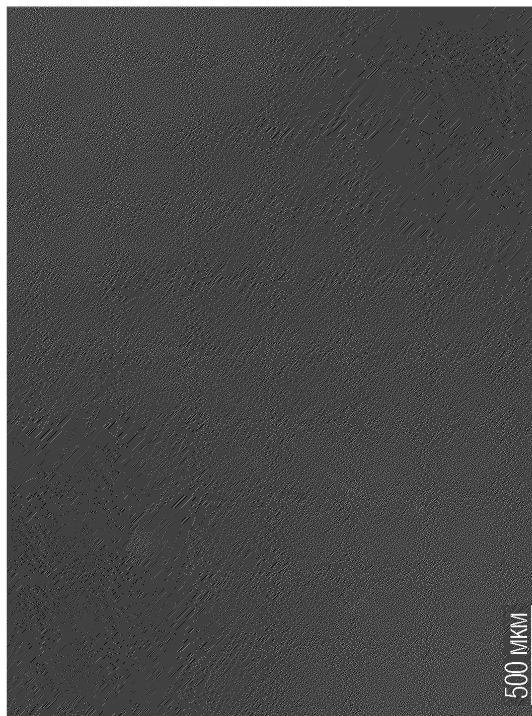


ФИГ. 3

4/4



ФИГ. 4В



ФИГ. 4А