

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11)

014642

(13)

B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации
и выдачи патента: 2010.12.30

(51) Int. Cl. C08F 297/08 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

(21) Номер заявки: 200702170

(22) Дата подачи: 2006.04.27

(54) ПОЛИЭТИЛЕНОВАЯ СМОЛА (ВАРИАНТЫ), СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ СМОЛЫ

(31) 05009984.5

(32) 2005.05.06

(33) EP

(43) 2008.04.28

(86) PCT/EP2006/003945

(87) WO 2006/119875 2006.11.16

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

БОРЕАЛИС ТЕКНОЛОДЖИ ОЙ (FI)

(56) US-B1-6185349

US-A-5326835

EP-A-0778289

(72) Изобретатель:

Ван Марион Ремко (AT), Густафссон Билл,
Бекман Матс (SE), Ван Прат Эрик (BE)

(74) Представитель:

Кузнецова Ю.В. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к полиэтиленовой смоле, содержащей (А) первую этиленовую гомо- или сополимерную фракцию, и (Б) вторую этиленовую гомо- или сополимерную фракцию, где фракция (А) имеет меньшую молекулярную массу, чем фракция (Б), отличающейся тем, что смола, полученная сразу после конечной стадии полимеризации в виде порошка, имеет распределение частиц по размерам $PPC_{95/5}$, равное или меньше чем 12. Кроме того, изобретение относится к способу получения указанной полимерной смолы, включающему: (1) стадию, на которой этиленовые мономеры и необязательно дополнительные α -олефиновые сомономеры полимеризуют в жидкой фазе в присутствии катализатора полимеризации, (2) стадию, на которой этиленовые мономеры и необязательно дополнительные α -олефиновые сомономеры полимеризуют в газовой фазе в присутствии катализатора полимеризации, (3) получение порошка полиэтиленовой смолы после конечной стадии полимеризации, где порошок имеет распределение частиц по размерам $PPC_{95/5}$, равное или меньше чем 12. Также изобретение относится к смоле, полученной указанным способом.

014642

B1

B1

014642

Настоящее изобретение относится к многомодальной полиэтиленовой смоле, содержащей две полиэтиленовые фракции, имеющие различную молекулярную массу, которая при выгрузке напрямую из реактора после конечной стадии полимеризации имеет узкое распределение частиц по размерам. Изобретение, кроме того, относится к способу получения такой полиэтиленовой смолы и к полиэтиленовой смоле, полученной при помощи такого способа.

В области производства полиолефинов известно, что, в частности, в процессах полимеризации, в ходе которых получают би- или многомодальные композиции, размер полимерных частиц в реакторе является ключевым фактором. Слишком большое количество маленьких полимерных частиц, которые обычно называют пылью, может засорять компрессоры и другое оборудование, оказывать негативное влияние на псевдооживление в газофазном (псевдооживленного слоя) реакторе и может вызывать эффекты спекания, приводящие к образованию грубой комковатой массы. Также негативное влияние оказывается на перемещаемый продукт.

Решение этой проблемы было предложено в EP 778289, где описано, что распределение частиц по размерам следует сдвигать в направлении больших частиц, так что малые частицы исключаются. Однако простой сдвиг распределения частиц по размерам в сторону более высоких значений не изменяет широту распределения. Широкая вариация размеров частиц оказывает влияние на создание взвешенного слоя, поскольку частицы с размером, который намного отличается от среднего размера, ведут себя в значительной степени по-другому в аппарате псевдооживленного слоя. Проблемы в связи с частицами, имеющими такой сравнительно большой (или малый) размер, выражаются в различной реакционной способности, способности к охлаждению, возможном спекании и т.д. Последствие заключается в том, что частицы имеют различные полимерные свойства, известные как химическая неоднородность. Кроме того, в результате можно получить физическую неоднородность ввиду различного поведения при плавлении, например образование гелей в конечном продукте.

Таким образом, целью настоящего изобретения является разработка способа получения полиэтилена, где полимерные частицы имеют распределение по размерам, которое является настолько узким, что присутствие как малых, так и больших (по сравнению со средним значением) полимерных частиц исключено настолько это возможно.

В настоящем изобретении в силу вышесказанного предложена полиэтиленовая смола, содержащая:

А) первую этиленовую гомо- или сополимерную фракцию и

Б) вторую этиленовую гомо- или сополимерную фракцию, где фракция А) имеет меньшую молекулярную массу, чем фракция Б),

отличающаяся тем, что порошок полимерной смолы, полученный сразу после конечной стадии полимеризации, имеет распределение частиц по размерам $PPC_{95/5}$, равное или меньше чем 12.

Распределение частиц по размерам $PPC_{95/5}$ определяют как соотношение двух размеров MP_{95} и MP_5 , где указанные размеры устанавливают таким образом, что MP_{95} представляет собой максимальный размер частиц для тех 95,0 об.% частиц, которые имеют наименьшие размеры частиц в порошке, т.е. 95,0 об.% частиц порошка имеют размер частиц, равный или меньше, чем MP_{95} , а MP_5 представляет собой максимальный размер частиц для тех 5,0 об.% частиц, которые имеют наименьшие размеры частиц в порошке, т.е. 5,0 об.% частиц порошка меньше, чем MP_5 .

$PPC_{95/5}$, следовательно, является мерой широты распределения частиц по размерам для частиц смолы, полученной после последней стадии полимеризации. Чем меньше значение $PPC_{95/5}$, тем уже распределение частиц по размерам для полученного полимерного порошка. В настоящем изобретении достигнуто узкое распределение частиц по размерам, на что указывают малые значения $PPC_{95/5}$. Это означает, что получают меньше нежелательных слишком малых и слишком больших частиц. Следовательно, ко всему прочему, улучшены псевдооживление полимерного порошка в реакторе и однородность конечной смолы. Следует подчеркнуть, что улучшенный узкий размер частиц получен для полученного в реакторе продукта, т.е. без каких-либо отдельных стадий фракционирования, примененных к частицам.

Предпочтительно порошок полимерной смолы, полученный сразу после конечной стадии полимеризации, имеет распределение частиц по размерам $PPC_{95/5}$, равное или меньше чем 10, еще более предпочтительно имеет распределение частиц по размерам $PPC_{95/5}$, равное или меньше чем 9, еще более предпочтительно имеет распределение частиц по размерам $PPC_{95/5}$, равное или меньше чем 8, и наиболее предпочтительно имеет распределение частиц по размерам $PPC_{95/5}$, равное или меньше чем 7.

В дополнительном предпочтительном воплощении MP_{95} частиц порошка смолы составляет 2000 мкм или меньше, еще более предпочтительно составляет 1500 мкм или меньше, еще более предпочтительно составляет 1000 мкм или меньше и наиболее предпочтительно составляет 600 мкм или меньше.

Кроме того, дополнительно MP_5 частиц порошка смолы составляет предпочтительно 49 мкм или больше, более предпочтительно составляет 54 мкм или больше.

Как правило, полиэтиленовую смолу, содержащую по меньшей мере две полиэтиленовые фракции, которые были получены при различных условиях полимеризации, приводящих к различным (среднемолекулярным) молекулярным массам фракций, называют "многомодальной". Приставка "много" означает число различных полимерных фракций, из которых состоит композиция. Таким образом, например, композиция, состоящая только из двух фракций, называется "бимодальной".

Форма кривой распределения молекулярной массы, т.е. внешний вид графика массы полимерной фракции как функции ее молекулярной массы, такого многомодального полиэтилена будет иметь два или более максимума или, по меньшей мере, будет отчетливо расширена по сравнению с кривыми для отдельных фракций.

Например, если полимер получают последовательным многостадийным способом, используя реакторы, соединенные последовательно, и применяя различные условия в каждом реакторе, полимерные фракции, полученные в различных реакторах, будут, каждая, иметь свое собственное распределение по молекулярной массе и средневесовую молекулярную массу. Когда записывают кривую распределения по молекулярной массе такого полимера, то отдельные кривые от указанных фракций накладывают на кривую распределения по молекулярной массе конечного полимерного продукта, взятого целиком, что обычно приводит к появлению кривой с двумя или более отчетливыми максимумами.

Если в настоящем описании приведены параметры фракций (А) и/или (Б) смолы по настоящему изобретению, то эти значения, как правило, достоверны для случаев, в которых их можно напрямую измерить, используя соответствующую фракцию, например когда фракцию получают отдельно или получают на первой стадии многостадийного способа.

Однако основную смолу можно также получать и предпочтительно получают многостадийным способом, где, например, фракции (А) и (Б) получают на последовательных стадиях. В таком случае свойства фракций, полученных на второй и третьей стадиях (или на последующих стадиях) многостадийного способа, как можно предположить, обусловлены полимерами, которые получают отдельно на одной стадии путем применения идентичных условий полимеризации (например, идентичные температура, парциальные давления реагентов/растворителей, суспензионная среда, время проведения реакции) по отношению к стадии многостадийного способа, на которой получают фракцию, и путем применения катализатора, на котором отсутствует ранее полученный полимер. Альтернативно, свойства фракций, полученных на более поздней стадии многостадийного способа, можно также рассчитать, например, в соответствии с B. Hagstrom, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, August 19-21, 1997, 4:13.

Таким образом, хотя и не будучи измеряемыми напрямую с использованием продуктов, полученных многостадийным способом, свойства фракций, полученных на более поздних стадиях такого многостадийного способа, можно определять, применяя какой-либо или оба из вышеуказанных методов. Специалист в данной области будет в состоянии выбрать подходящий метод.

В полиэтиленовой смоле по изобретению предпочтительно соотношение скорости течения расплава (СТР) СТР₂ фракции (А) к СТР₅ смолы составляет 10 или больше, более предпочтительно составляет 100 или больше и наиболее предпочтительно составляет 500 или больше.

Предпочтительно фракция (А) полиэтиленовой смолы имеет значение СТР₂, равное 10 г/10 мин или больше, более предпочтительно 50 г/10 мин или больше и наиболее предпочтительно 100 г/10 мин или больше.

В полиэтиленовой смоле фракция (А) предпочтительно присутствует в количестве, равном от по меньшей мере 20 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 30 мас.%.

Кроме того, фракция (А) предпочтительно присутствует в смоле в количестве, равном до 80 мас.%, более предпочтительно, равном до 70 мас.%.

Фракция (Б) предпочтительно присутствует в смоле в количестве, равном от по меньшей мере 20 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 30 мас.%.

Кроме того, фракция (Б) предпочтительно присутствует в смоле в количестве, равном до 80 мас.%, более предпочтительно до 70 мас.%.

В особо предпочтительном воплощении настоящего изобретения полиэтиленовая смола содержит форполимерную этиленовую гомо- или сополимерную фракцию в количестве до 15 мас.%, более предпочтительно до 10 мас.% и наиболее предпочтительно до 5 мас.%.

В данном варианте воплощения предпочтительно количество форполимера составляет 0,01 мас.% или больше, более предпочтительно 0,1 мас.% или больше от общей полиэтиленовой смолы.

Форполимерную фракцию получают на стадии полимеризации, предшествующей стадии, на которых производят фракцию (А) и (Б). Было установлено, что распределение частиц по размерам РРЧ_{95/5} является еще более узким и, следовательно, получают еще меньше нежелательных слишком малых и слишком больших частиц, если полиэтиленовая смола содержит форполимерную фракцию. В частности, количество малых частиц (пыли) можно еще более уменьшить и, следовательно, можно получить более высокие значения МРЧ₅.

Предпочтительно фракция (А) полиэтиленовой смолы представляет собой гомополимер этилена.

Плотность фракции (А) предпочтительно составляет от 915 до 980 кг/м³, более предпочтительно от 940 до 980 кг/м³.

Фракция (Б) предпочтительно представляет собой сополимер этилена с одним или более α -олефиновым сомономерами; α -олефиновый сомономер фракции (Б) и основная смола имеют предпочтительно от 4 до 8 углеродных атомов и наиболее предпочтительно выбраны из 1-бутена, 1-гексена, 4-метил-1-пентена и 1-октена.

Плотность фракции (Б) предпочтительно составляет от 890 до 970 кг/м³, более предпочтительно от 890 до 950 кг/м³.

СТР₅ фракции (Б) предпочтительно составляет 1 г/10 мин или меньше.

Полиэтиленовая смола предпочтительно имеет плотность от 915 до 970 кг/м³, более предпочтительно от 920 до 960 кг/м³.

Дополнительно, смола предпочтительно имеет значение СТР₅, равное 0,01 г/10 мин или больше, более предпочтительно 0,05 г/10 мин или больше.

Кроме того, дополнительно, смола предпочтительно имеет значение СТР₅, равное 10 г/10 мин или меньше, более предпочтительно 5 г/10 мин или меньше, еще более предпочтительно 2 г/10 мин или меньше и наиболее предпочтительно 1 г/10 мин или меньше.

В предпочтительном воплощении полиэтиленовая смола имеет индекс уменьшения вязкости при сдвиге УВС_(2,7/210), равный 5 или больше, более предпочтительно 50 или больше и наиболее предпочтительно 75 или больше.

Дополнительно, смола предпочтительно имеет индекс уменьшения вязкости при сдвиге УВС_(2,7/210), равный 300 или меньше.

УВС представляет собой соотношение вязкости полиэтиленовой композиции при различных сдвиговых напряжениях. В настоящем изобретении используют сдвиговые напряжения при 2,7 и 210 кПа для расчета УВС_(2,7/210), что может служить мерой широты распределения молекулярной массы.

Кроме того, полиэтиленовая смола предпочтительно имеет вязкость при сдвиговом напряжении 2,7 кПа $\eta_{(2,7)}$, равную от 10000 до 500000 Па·с.

Полиэтиленовую смолу по изобретению предпочтительно получают таким образом, что по меньшей мере одну из фракций (А) и (Б), предпочтительно (Б), получают в ходе газофазной реакции полимеризации.

Еще более предпочтительно одну из фракций (А) и (Б) полиэтиленовой смолы, предпочтительно фракцию (А), получают в ходе реакции суспензионной полимеризации предпочтительно в петлевом реакторе и одну из фракций (А) и (Б), предпочтительно фракцию (Б), получают в ходе газофазной реакции полимеризации.

Дополнительно, полиэтиленовую смолу предпочтительно получают многостадийным способом. Полимерные смолы, получаемые таким способом, также называют "in situ"-смесями (смеси, полученные непосредственно в реакторе).

Многостадийным способом называют способ полимеризации, в котором полимер, содержащий две или более фракций, получают путем получения каждой или по меньшей мере двух полимерных фракций в ходе отдельной стадии реакции полимеризации, обычно применяя различные условия реакции на каждой стадии, в присутствии продукта реакции с предыдущей стадии, который содержит катализатор полимеризации.

Соответственно предпочтительно, что фракцию (А) и (Б) полиэтиленовой композиции получают на различных стадиях многостадийного способа.

Предпочтительно многостадийный способ включает по меньшей мере одну газофазную стадию, в ходе которой предпочтительно получают фракцию (Б).

Еще более предпочтительно фракцию (Б) получают в ходе последовательной стадии в присутствии фракции (А), которую получили на предыдущей стадии.

Известны способы получения многомодальных, в частности бимодальных, олефиновых полимеров, таких как многомодальный полиэтилен, многостадийным способом, включающим два или более реактора, соединенных последовательно. В качестве примера из известного уровня техники можно сослаться на EP 517868.

Предпочтительно основные стадии полимеризации многостадийного способа являются таковыми, как описано в EP 517868, т.е. получение фракций (А) и (Б) осуществляют в виде комбинации реакции суспензионной полимеризации для фракции (А)/реакции газофазной полимеризации для фракции (Б). Реакцию суспензионной полимеризации предпочтительно выполняют в так называемом петлевом реакторе. Еще более предпочтительно стадия суспензионной полимеризации предшествует газофазной стадии.

Возможно и предпочтительно основным стадиям полимеризации может предшествовать форполимеризация, причем в этом случае получают до 15 мас.%, предпочтительно от 1 до 10 мас.%, более предпочтительно от 1 до 5 мас.% смолы.

Форполимер предпочтительно представляет собой гомополимер этилена высокой плотности (HDPE, high-density polyethylene).

В течение форполимеризации предпочтительно весь катализатор загружают в реактор и форполимеризацию осуществляют в виде реакции суспензионной полимеризации. Такая форполимеризация приводит к образованию меньшего количества пылеобразных частиц в последующих реакторах и к получению в конце более однородного продукта.

Катализаторы полимеризации включают комплексные катализаторы переходного металла, такие как катализаторы Циглера-Натта (ЦН), металлоценовые катализаторы, неметаллоценовые катализаторы, катализаторы хрома и т.д. Катализатор можно наносить на подложку, например общеупотребительные подложки, включая кремний, алюминийсодержащие подложки и подложки на основе магния дихлорида. Предпочтительно катализатор представляет собой ЦН-катализатор, более предпочтительно катализатор представляет собой ЦН-катализатор на не кремниевой подложке и наиболее предпочтительно ЦН-катализатор на основе $MgCl_2$.

Катализатор Циглера-Натта дополнительно предпочтительно содержит металлическое соединение из 4-й группы (нумерация групп согласно новой системе IUPAC), предпочтительно титан, магния дихлорид и алюминий.

Особо предпочтительные катализаторы Циглера-Натта описаны в EP 0810235.

Полученный в результате конечный продукт состоит из тщательно перемешанной смеси полимеров из двух реакторов, причем различные кривые распределения молекулярной массы, соответствующие этим полимерам, вместе образуют кривую распределения молекулярной массы, имеющую широкий максимум или два максимума, т.е. конечный продукт представляет собой бимодальную полимерную смесь.

Предпочтительно, что многомодальная смола по изобретению представляет собой бимодальную полиэтиленовую смесь, состоящую из фракций (А) и (Б), возможно дополнительно содержащую небольшую фракцию со стадии форполимеризации в количестве, описанном выше.

Также предпочтительно, что данную бимодальную полимерную смесь получили полимеризацией, как описано выше, при различных условиях полимеризации в двух или более реакторах полимеризации, соединенных последовательно. Ввиду разнообразия получаемых таким образом условий реакции наиболее предпочтительно, что полимеризацию осуществляют в комбинации из петлевого реактора/газофазного реактора.

Предпочтительно условия полимеризации в предпочтительном двухстадийном способе выбраны таким образом, что сравнительно низкомолекулярный полимер, предпочтительно не содержащий сомономер, получают на одной стадии, предпочтительно на первой стадии, благодаря высокому содержанию переносчика цепи (газ водород), тогда как высокомолекулярный полимер, предпочтительно содержащий сомономер, получают на другой стадии, предпочтительно на второй стадии. Порядок указанных стадий, однако, может быть обратным.

В предпочтительном воплощении полимеризации в петлевом реакторе с последующей полимеризацией в газофазном реакторе температура полимеризации в петлевом реакторе предпочтительно составляет от 75 до 115°C, более предпочтительно от 80 до 105°C, а температура в газофазном реакторе предпочтительно составляет от 70 до 105°C, более предпочтительно от 75 до 100°C и наиболее предпочтительно от 82 до 97°C.

Переносчик цепи, предпочтительно водород, добавляют в реакторы по необходимости и предпочтительно в реактор добавляют от 200 до 800 моль H_2 /кмоль этилена при получении низкомолекулярной (НМ) фракции в этом реакторе и от 0 до 50 моль H_2 /кмоль этилена добавляют в газофазный реактор, когда в этом реакторе получают высокомолекулярную (ВМ) фракцию.

В настоящем изобретении дополнительно предложен способ получения полимерной композиции, включающий:

- (1) стадию, на которой этиленовые мономеры и необязательно дополнительные α -олефиновые сомомеры полимеризуют в жидкой фазе в присутствии катализатора полимеризации;
- (2) стадию, на которой этиленовые мономеры и необязательно дополнительные α -олефиновые сомомеры полимеризуют в газовой фазе в присутствии катализатора полимеризации; и
- (3) получение порошка полимерной смолы после конечной стадии полимеризации, где порошок имеет распределение частиц по размерам $PPC_{95/5}$, равное или меньше чем 12.

Предпочтительно стадию полимеризации (1) осуществляют в суспензионной фазе, предпочтительно в петлевом реакторе.

Кроме того, предпочтительно, что стадиям (1)-(3) предшествует стадия форполимеризации.

Предпочтительно этиленовый полимер, полученный на стадии (1), представляет собой гомополимер этилена.

Предпочтительно этиленовый полимер, полученный на стадии (2), представляет собой сополимер этилена и α -олефина.

Массовое соотношение продуктов, полученных на стадиях (1)/(2), предпочтительно составляет от 20/80 до 80/20.

Катализатор полимеризации предпочтительно представляет собой катализатор Циглера-Натта.

Кроме того, все воплощения, как описано выше, для производства порошка полимера по изобретению также являются предпочтительными воплощениями способа по изобретению.

Например, предпочтительно, что фракцию (А) получают на стадии (1), а фракцию (Б) получают на стадии (2) способа по изобретению.

Изобретение далее будет описано посредством примеров.

Примеры

1. Определения и методы измерения.

а) Молекулярная масса.

Средневесовую молекулярную массу M_w и распределение по молекулярной массе ($MMP=M_w/M_n$, где M_n представляет собой среднечисленную молекулярную массу и M_w представляет собой средневесовую молекулярную массу) измеряют при помощи метода, основанного на ISO 16014-4:2003. Прибор Waters 150CV plus использовали с колонкой 3×HT&E из стирогеля производства Waters (дивинилбензол) и трихлорбензолом (ТХБ) в качестве растворителя при 140°C. Лабораторную колонку калибровали с использованием универсальной процедуры калибровки при помощи полистирольных (ПС) стандартов с узким значением MMP (константа Mark Howings K: $9,54 \times 10^{-5}$ и а: 0,725 для PS и K: $3,92 \times 10^{-4}$ и а: 0,725 для ПЭ (полиэтилена)). Соотношение M_w и M_n представляет собой меру широты распределения, поскольку на каждую величину оказывает влияние противоположный конец "популяции".

б) Плотность.

Плотность измеряют согласно ISO 1872, приложение А.

в) Скорость течения расплава/Отношение скорости растекания.

Скорость течения расплава (СТР) измеряют согласно ISO 1133 и выражают в г/10 мин. СТР является показателем текучести и, следовательно, технологичности (способности к переработке) полимера. Чем больше скорость течения расплава, тем меньше вязкость полимера. СТР определяют при 190°C и могут определять при различной величине нагрузки, такой как 2,16 кг (СТР₂), 5 кг (СТР₅) или 21,6 кг (СТР₂₁).

Численное выражение ОСР (отношение скорости растекания) является показателем распределения по молекулярной массе и обозначает соотношение скоростей течения расплава при различных нагрузках. Таким образом, ОСР_{21/5} обозначает величину СТР₂₁/СТР₅.

г) Реологические параметры.

Реологические параметры, такие как индекс уменьшения вязкости при сдвиге УВС и вязкость, определяют при помощи вискозиметра, предпочтительно вискозиметра модели Rheometrics Physica MCR 300. Определение и условия измерений подробно описаны в WO 00/22040, см. с. 8, строка 29 - с. 11, строка 25.

д) Измерение распределения частиц по размерам.

Размер частиц измеряли с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц модели Beckman Coulter LS 200.

Образцы готовили путем смешивания порошка полимера с изопропиловым спиртом до образования пасты, которую дополнительно перемешивали в ультразвуковой бане в течение 20-30 с.

Пасту помещали в приемник пробы прибора Coulter, содержащий изопропиловый спирт. Рекомендованная концентрация порошка составляет от 8 до 12%. Вместимость приемника пробы составляет 125 мл.

Анализ выполняют в соответствии с компьютерной программой LS32, версия 3.10.2002, которой оснащен прибор. Продолжительность измерения составляет 60 с. Расчет результатов выполняет компьютерная программа.

2. Полиэтиленовые смолы.

Производство полиэтиленовых смол осуществляли в ходе многостадийной реакции, включающей первую стадию полимеризации в суспензии в петлевом реакторе вместимостью 50 дм³, после чего суспензию переносили в петлевой реактор вместимостью 500 дм³, где полимеризацию продолжали в суспензии для получения низкомолекулярного компонента (фракция (А)), и вторую полимеризацию в газофазном реакторе в присутствии продукта из второго петлевого реактора для получения сомомера, содержащего высокомолекулярный компонент (фракция (Б)). В качестве сомомера использовали бутен-1 и гексен-1.

В качестве катализатора во всех примерах 1-8 использовали Lynx 200 производства компании Engelhard Corporation Pasadena, U.S.A., для всех примеров по изобретению.

В сравнительных примерах 1 и 2 использовали катализатор, приготовленный согласно примеру 1 из EP 0688794.

Примененные условия полимеризации и свойства полученных полимеров перечислены в таблице.

	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8Ср.	Пример 1Ср.	Пример 2
Форполимеризация										
Температура, °С	40	40	-	40	40	40	40	40	70	70
Давление, бар	58	59	-	63	61	60	61	62	65	65
Расход C2, кг/ч	0,2	0,2	-	1,0	0,6	0,6	0,6	0,6	2,0	2,0
Расход H2, г/ч	1,1	1,0	-	3,1	3,0	3,0	2,3	3,0	5,0	5,0
Соотношение, масс. %	0,2	0,2	0	1,0	0,6	0,6	0,6	0,6	2,0	2,0
Петлевой реактор										
Температура, °С	85	85	85	95	95	95	95	95	95	95
Давление, бар	58	58	58	57	56	56	56	56	60	60
Соотношение H2/C2, моль/кмоль	620	515	578	502	491	503	482	475	500	420
СТР ₂ , г/10 мин	600	210	450	300	350	450	450	450	440	480
Соотношение, масс. %	39,8	39,5	46,6	50,8	50,7	51,1	48,6	48,5	46,0	42,0
Газофазный реактор										
Температура, °С	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
Давление, бар	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Соотношение H2/C2, моль/кмоль	5	5	6	6	1	1	16	22	10	12
Соотношение C4/C2, моль/кмоль	90	74	73	108					64	
Соотношение C6/C2, моль/кмоль					31	32	29	28		46
Соотношение, масс. %	60,0	60,3	53,4	49,2	48,7	48,3	50,8	50,9	52,0	56,0
Сомономер	бутен	бутен	бутен	бутен	гексен	гексен	гексен	гексен	бутен	гексен
Конечный продукт										
РРЧ _{95/5}	6,5	6,4	8,7	5,9	6,7	6,0	6,7	5,5	16,5	13,3
МРЧ ₅ , мкм	63,37	68,69	49,71	68,23	58,1	54,29	55,64	67,41	41,54	53,52
МРЧ ₉₅ , мкм	414	438,8	430,8	400,8	388,1	326	372,3	372	686,9	710,1
СТР ₅ , г/10 мин	0,10	0,07	0,11	0,32	0,26	0,27	0,22	0,22	0,30	0,23
СТР ₂₁ , г/10 мин	2,4	2,0	3,9	10,0	9,3	9,6	8,3	7,7	9,3	6,5
ОСР _{21/5}	24,5	28,6	35,5	31,3	35,8	35,6	37,7	35,0	31,0	28,3
Плотность, г/см ³	943	944	947	945	946	947	947	948	949	944
M _w , г/моль				315000	325000	370000		355000		
M _n , г/моль				7700	6800	6700		7300		
ММР				41	48	56		48		
eta (2,7 кПа)				260	456	453		411		
УВС (2,7/210)				97,6	175	220		124		
СТР ₂ (А)/СТР ₅ смолы	600	3000	4091	938	1346	1667	2045	2045	1467	2087

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полиэтиленовая смола, содержащая:

(А) первую этиленовую гомо- или сополимерную фракцию и

(Б) вторую этиленовую гомо- или сополимерную фракцию,

где фракция (А) имеет меньшую молекулярную массу, чем фракция (Б),

отличающаяся тем, что смола, полученная сразу после конечной стадии полимеризации в виде порошка, имеет распределение частиц по размерам РРЧ_{95/5}, равное или меньше чем 12.

2. Полиэтиленовая смола по п.1, где максимальный размер частиц МРЧ₉₅ частиц порошка составляет 2000 мкм или меньше.

3. Полиэтиленовая смола по п.1 или 2, где порошок, полученный сразу после конечной стадии полимеризации, имеет распределение частиц по размерам РРЧ_{95/5}, равное или меньше чем 10.

4. Полиэтиленовая смола по п.3, где порошок, полученный сразу после конечной стадии полимеризации, имеет распределение частиц по размерам РРЧ_{95/5}, равное или меньше чем 9.

5. Полиэтиленовая смола по любому из пп.1-4, где максимальный размер частиц МРЧ₉₅ порошка составляет 1500 мкм или меньше.

6. Полиэтиленовая смола по любому из пп.1-5, где соотношение СТР₂ фракции (А) и СТР₅ смолы составляет 10 или больше, где СТР₂ и СТР₅ представляют собой скорость течения расплава, измеренную

согласно ISO 1133 при 190°C и при величине нагрузки соответственно 2,16 и 5 кг и выраженную в г/10 мин.

7. Полиэтиленовая смола по любому из пп.1-6, где фракция (А) имеет значение $СТР_2$, равное 10 г/10 мин или больше, где $СТР_2$ представляет собой скорость течения расплава, измеренную согласно ISO 1133 при 190°C и при величине нагрузки 2,16 кг.

8. Полиэтиленовая смола по любому из пп.1-7, где фракция (А) присутствует в смоле в количестве от 20 до 80 мас. %.

9. Полиэтиленовая смола по любому из пп.1-8, где фракция (Б) присутствует в смоле в количестве от 20 до 80 мас. %.

10. Полиэтиленовая смола по любому из пп.1-9, где смола дополнительно содержит форполимерную этиленовую гомо- или сополимерную фракцию в количестве до 15 мас. %.

11. Полиэтиленовая смола по любому из пп.1-10, где смола имеет значение $СТР_5$, равное от 0,01 до 10 г/10 мин, где $СТР_5$ представляет собой скорость течения расплава, измеренную согласно ISO 1133 при 190°C и при величине нагрузки 5 кг.

12. Полиэтиленовая смола по любому из пп.1-11, где фракция (Б) имеет значение $СТР_5$, равное 1 г/10 мин или меньше, где $СТР_5$ представляет собой скорость течения расплава, измеренную согласно ISO 1133 при 190°C и при величине нагрузки 5 кг.

13. Полиэтиленовая смола по любому из пп.1-12, где фракция (А) и фракция (Б) получены многостадийным способом.

14. Полиэтиленовая смола по п.13, где многостадийный способ включает по меньшей мере одну газофазную стадию.

15. Способ получения полиэтиленовой смолы по п.1, включающий:

(1) стадию, на которой этиленовые мономеры и необязательно дополнительные α -олефиновые сомономеры полимеризуют в жидкой фазе в присутствии катализатора полимеризации,

(2) стадию, на которой этиленовые мономеры и необязательно дополнительные α -олефиновые сомономеры полимеризуют в газовой фазе в присутствии катализатора полимеризации, и

(3) получение порошка полиэтиленовой смолы после конечной стадии полимеризации, где порошок имеет распределение частиц по размерам $PPC_{95/5}$, равное или меньше чем 12.

16. Способ по п.15, где стадию полимеризации (1) осуществляют в суспензионной фазе предпочтительно в петлевом реакторе.

17. Способ по любому из пп.15 или 16, где стадиям (1)-(3) предшествует стадия форполимеризации.

18. Способ по любому из пп.15-17, где массовое соотношение продуктов, изготовленных на стадиях (1)/(2), составляет от 20/80 до 80/20.

19. Способ по любому из пп.15-18, где катализатор полимеризации представляет собой катализатор Циглера-Натта.

20. Полиэтиленовая смола, полученная способом по любому из пп.15-19.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
