



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008111163/05, 17.08.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.08.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
25.08.2005 DE 10/2005040390.5
15.09.2005 US 60/717,571

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2009 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 20.09.2011 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6713561 B1, 30.03.2004. EP 0797599 B1,
10.03.1999. WO 2004/058876 A, 15.07.2004. US
4536 550 A1, 20.08.1985. DE 10259491 A1,
01.07.2004. RU 2002129592 A, 27.02.2004.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 25.03.2008

(86) Заявка РСТ:
EP 2006/008101 (17.08.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/022908 (01.03.2007)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

БЕРТОЛЬД Йоахим (DE),
ФОГТ Хайнц (DE),
НИТЦ Ханс-Йорг (DE),
РОТХЕФТ Вернер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE)

**(54) ЛИТЬЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА С МУЛЬТИМОДАЛЬНЫМ
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТРУБ С
УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к литьевой композиции из полиэтилена с мультимодальным молекулярно-массовым распределением для получения труб, а также к способу получения такой литьевой композиции посредством многостадийной последовательности реакций, состоящей из последовательных стадий полимеризации, в

присутствии каталитической системы, включающей в себя катализатор Циглера и сокатализатор. Композиция содержит от 45 до 55 мас.% этиленового гомополимера А с низкой молекулярной массой, от 20 до 40 мас.% высокомолекулярного сополимера В, состоящего из этилена и другого олефина с числом атомов углерода от 4 до 8 в количестве от 1 до 8 мас.% в расчете на массу

высокомолекулярного сополимера, и от 15 до 30 мас.% этиленового сополимера С со сверхвысокой молекулярной массой, содержащего от 1 до 8 мас.% от массы сверхвысокомолекулярного сополимера С, этилена и одного или нескольких олефинов с числом атомов углерода от 4 до 8. Композиция при сохранении хорошей способности к

переработке в качестве исходного материала для труб обладает хорошим сочетанием свойств, таких как устойчивость к растрескиванию под действием напряжения, вызванного внешними условиями, и механической прочностью, в особенности, в течение длительного периода времени. 3 н. и 2 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 4 2 9 2 5 3 C 2

RU 2 4 2 9 2 5 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008111163/05, 17.08.2006**

(24) Effective date for property rights:
17.08.2006

Priority:

(30) Priority:
25.08.2005 DE 10/2005040390.5
15.09.2005 US 60/717,571

(43) Application published: **27.09.2009 Bull. 27**

(45) Date of publication: **20.09.2011 Bull. 26**

(85) Commencement of national phase: **25.03.2008**

(86) PCT application:
EP 2006/008101 (17.08.2006)

(87) PCT publication:
WO 2007/022908 (01.03.2007)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

BERTOL'D Joakhim (DE),
FOGT Khajnts (DE),
NITTs Khans-Jorg (DE),
ROTKhEFT Verner (DE)

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)

(54) MOULDING COMPOSITION PREPARED FROM POLYETHYLENE WITH MULTIMODAL MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION FOR MAKING PIPES WITH IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a moulding composition prepared from polyethylene with multimodal molecular weight distribution for making pipes, as well as a method of preparing said moulding composition via a multi-step sequence of reactions, comprising a sequence of polymerisation steps in the presence of a catalyst system, including a Ziegler catalyst and a cocatalyst. The composition contains 45-55 wt % ethylene homopolymer A with low molecular weight, 20-40 wt % high-molecular copolymer B consisting of ethylene and another olefin with 4-8 carbon atoms in amount of 1-8 wt %

per weight of the high-molecular copolymer, and 15-30 wt % ethylene copolymer C with ultra-high molecular weight, containing 1-8 wt % of the weight of the ultra-high molecular weight copolymer C, ethylene and one or more olefins with 4-8 carbon atoms.

EFFECT: during storage, the composition has high processability as starting material for making pipes, has a good combination of properties, such as resistance to stress cracking caused by external conditions and mechanical strength, especially during a long period of time.

5 cl, 2 tbl, 2 ex

Настоящее изобретение относится к литевой композиции из полиэтилена, которая обладает полимодальным молекулярно-массовым распределением и является особенно подходящей для получения труб, а также к способу получения такой литевой композиции посредством многостадийной последовательности реакций, состоящей из последовательных стадий полимеризации, в присутствии каталитической системы, включающей в себя катализатор Циглера и сокатализатор.

Выражения «литевая композиция из полиэтилена, которая обладает полимодальным молекулярно-массовым распределением», или просто «полиэтилен с полимодальным молекулярно-массовым распределением» относятся к литевой композиции из полиэтилена или к полиэтилену с полимодальной кривой молекулярно-массового распределения, то есть к полиэтилену, включающему в себя множество фракций этиленового полимера, причем каждая из них обладает определенной молекулярной массой. Например, согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения полиэтилен с полимодальным молекулярно-массовым распределением можно получить посредством многостадийной последовательности реакций, состоящей из последовательных стадий полимеризации, осуществляемых при предварительно заданных, различных условиях полимеризации в соответствующих реакторах, расположенных последовательно так, чтобы получить соответствующие фракции полиэтилена с различными молекулярными массами. Способ такого типа можно осуществить в суспензионной среде: в этом случае мономеры и регулятор молекулярной массы, предпочтительно водород, сначала полимеризуют в первом реакторе при условиях для первой реакции в присутствии суспензионной среды и подходящего катализатора, предпочтительно катализатора Циглера, затем переносят во второй реактор и полимеризуют далее при условиях для второй реакции, и если полиэтилен, который следует получить, обладает трехмодальным молекулярно-массовым распределением, далее переносят в третий реактор, а затем полимеризуют при условиях для третьей реакции, причем условия первой реакции отличаются от условий второй и третьей реакций так, чтобы получить три фракции полиэтилена с различными молекулярными массами. Такое различие молекулярной массы для различных фракций этиленового полимера обычно оценивают с помощью средневесовой молекулярной массы M_w .

Несмотря на то, что катализаторы Циглера являются особенно подходящими для предпочтительных применений по настоящему изобретению, также можно использовать другие катализаторы, например катализаторы с однотипным каталитическим центром (или катализаторы с единым центром полимеризации на металле), например металлоценовые катализаторы.

Полиэтилен используют в больших количествах для производства труб, для которых требуется материал с высокой механической прочностью, низкой тенденцией подвергаться ползучести и высокой устойчивостью к растрескиванию под действием напряжения, вызванного внешними условиями. В то же время материал должен быть способным легко подвергаться переработке и должен являться приемлемым на органолептическом уровне для применения для производства труб для питьевой воды.

Литевые композиции из полиэтилена с унимодальным или мономодальным молекулярно-массовым распределением, то есть состоящие из одной фракции этиленового полимера с заранее заданной молекулярной массой, обладают недостатками либо в отношении их способности к переработке, либо связанными с их устойчивостью к растрескиванию под действием напряжения, вызванного внешними условиями, или с их механической прочностью.

По сравнению с ними литые композиции с бимодальным молекулярно-массовым распределением являются техническим шагом вперед. Их можно перерабатывать с большей легкостью и, в то же время, при плотности, близкой к плотности композиции с мономодальным молекулярно-массовым распределением, они обладают намного лучшей устойчивостью к растрескиванию под действием напряжения, вызванного внешними условиями, и более высокой механической прочностью.

Патент EP-A 739937 описывает трубу, состоящую из такой литой композиции на основе полиэтилена с бимодальным молекулярно-массовым распределением, которая может быть легко переработана и, тем не менее, обладает хорошими механическими свойствами.

Цель настоящего изобретения заключалась в предоставлении литой композиции на основе полиэтилена, которая, при сохранении хорошей способности к переработке при ее использовании в качестве исходного материала для труб, обладает лучшим сочетанием свойств, связанных с устойчивостью к растрескиванию под действием напряжения, вызванного внешними условиями, механической прочностью, в особенности, в течение длительного периода времени, а также свойствами, связанными с ее переработкой.

Эту цель достигают, используя литую композицию из полиэтилена с полимодальным молекулярно-массовым распределением, включающую в себя от 45 до 55 весовых % этиленового гомополимера А с невысокой (низкой) молекулярной массой, от 20 до 40 весовых % высокомолекулярного сополимера В, содержащего этилен и еще один олефин с числом атомов углерода от 4 до 8, и от 15 до 30 весовых % этиленового сополимера С с чрезвычайно высокой (сверхвысокой) молекулярной массой, где все процентные содержания приведены относительно общей массы литой композиции.

Выражения «этиленовый гомополимер А с невысокой молекулярной массой», «высокомолекулярный сополимер В» и «этиленовый сополимер С с чрезвычайно высокой молекулярной массой» относятся к этиленовому гомополимеру А, этиленовому сополимеру В и этиленовому сополимеру С соответственно с различающимися, увеличивающимися молекулярными массами.

Данное изобретение дополнительно относится к способу получения такой литой композиции в ходе каскадной суспензионной полимеризации и трубам, состоящим из такой литой композиции, которая обладает действительно исключительными свойствами в отношении механической прочности в комбинации с высокой жесткостью.

Литая композиция из полиэтилена по данному изобретению обладает плотностью при температуре 23°C в диапазоне от 0,945 до 0,957 г/см³, предпочтительно от 0,945 до 0,955 г/см³, более предпочтительно - от 0,948 до 0,955 г/см³, а также тримодальным молекулярно-массовым распределением. Сополимер В с высокой молекулярной массой включает в себя мономерные звенья дополнительного олефина с числом атомов углерода от 4 до 8 в количестве от 1 до 8 весовых % по отношению к массе высокомолекулярного сополимера В. Примерами таких сомономеров являются 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-октен и 4-метил-1-пентен. Этиленовый сополимер С с чрезвычайно высокой молекулярной массой также включает в себя один или несколько упомянутых выше сомономеров в количестве(ах), находящемся(ихся) в диапазоне от 1 до 8 весовых % от массы этиленового сополимера С с чрезвычайно высокой молекулярной массой.

Такие предпочтительные количества сомономеров позволяют достичь улучшенной

устойчивости к растрескиванию под действием напряжения, вызванного внешними условиями. В рамках этих предпочтительных диапазонов литевая композиция из полиэтилена преимущественно обладает дополнительно улучшенной комбинацией механических свойств.

5 Кроме того, литевая композиция по данному изобретению обладает индексом текучести расплава согласно стандарту ISO 1133, выражаемому величиной $MFI_{190/5}$, в диапазоне от 0,1 до 0,8 дг/мин, в частности от 0,1 до 0,5 дг/мин, а также приведенной вязкостью VN_{10t} , определяемой согласно стандарту ISO/R 1191 в декалине при
10 температуре 135°C, в диапазоне от 200 до 600 см³/г, в частности от 250 до 550 см³/г, в особенности, предпочтительно - от 350 до 490 см³/г.

Тримодальность как количественный показатель положения центров тяжести трех индивидуальных молекулярно-массовых распределений можно описать при помощи
15 приведенных вязкостей VN согласно стандарту ISO/R 1191 для полимеров, получаемых в ходе следующих одна за другой стадий полимеризации. В данном документе следует уделять внимание следующим характеристикам полимеров, получаемых в ходе индивидуальных стадий реакции:

Приведенная вязкость VN_1 , определяемая для полимера после первой стадии
20 полимеризации, является идентичной приведенной вязкости VN_A полиэтилена А с невысокой молекулярной массой и находится согласно данному изобретению в диапазоне от 50 до 120 см³/г, в частности от 60 до 100 см³/г.

Приведенная вязкость VN_2 , определяемая для полимера после второй стадии
25 полимеризации, не соответствует VN_B полиэтилена В с относительно высокой молекулярной массой, получаемого в ходе второй стадии полимеризации, но, вместо этого, представляет собой приведенную вязкость смеси полимера А с полимером В. Согласно данному изобретению VN_2 находится в диапазоне от 200 до 400 см³/г, в
30 частности от 250 до 350 см³/г.

Приведенная вязкость VN_3 , определяемая для полимера после третьей стадии
полимеризации, не соответствует VN_C сополимера С с чрезвычайно высокой
35 молекулярной массой, получаемого в ходе третьей стадии полимеризации, которую, более того, можно определить только математически, но, вместо этого, представляет собой приведенную вязкость смеси полимера А с полимером В и с полимером С. Согласно данному изобретению VN_3 находится в диапазоне от 200 до 600 см³/г, в
40 частности от 250 до 550 см³/г, в особенности, предпочтительно - от 350 до 490 см³/г.

Полиэтилен можно получить полимеризацией мономеров в суспензии при
40 температурах в диапазоне от 70 до 100°C, предпочтительно от 75 до 90°C, при давлении в диапазоне от 2 до 10 бар и в присутствии высокоактивного катализатора Циглера, который состоит из соединения переходного металла и алюминийорганического соединения. Полимеризацию можно проводить в три стадии,
45 то есть в три следующие одна за другой стадии, причем вследствие этого молекулярную массу на каждой стадии регулируют с помощью регулятора молекулярной массы, желательно с помощью водорода.

В частности, предпочтительно, чтобы процесс полимеризации осуществляли с использованием самой высокой концентрации водорода, задаваемой в первом
50 реакторе. Желательно, чтобы в последующих, дополнительных реакторах концентрацию водорода постепенно понижали так, чтобы концентрация водорода в третьем реакторе была ниже концентрации водорода во втором реакторе. Предпочтительно, чтобы во втором реакторе и в третьем реакторе использовали

предварительно заданную концентрацию сомономера, желательно увеличивающуюся при переходе от второго реактора к третьему реактору. Как заявлено выше, на стадиях, на которых получают фракцию сополимера, предпочтительно во втором реакторе и в третьем реакторе, в качестве мономера используют, таким образом, этилен, а в качестве сомономера предпочтительно использовать олефин с числом атомов углерода от 4 до 8.

Предпочтительно, чтобы молекулярно-массовое распределение литьевой композиции из полиэтилена по настоящему изобретению являлось тримодальным. Таким образом, можно получить упомянутую выше благоприятную комбинацию свойств без излишнего усложнения процесса производства путем использования трех последовательно расположенных реакторов, успешно сохраняя вследствие этого размер установки так или иначе ограниченным. Таким образом, для получения литьевой композиции из полиэтилена с тримодальным молекулярно-массовым распределением желательно, чтобы полимеризацию этилена осуществляли в ходе непрерывного процесса, проводимого в трех последовательно соединенных реакторах, где в трех реакторах соответственно задают различные условия реакции. Предпочтительно, чтобы полимеризацию осуществляли в суспензии: желательно, чтобы в первый реактор вместе с суспензионной средой, сокатализатором, этиленом и водородом подавали подходящий катализатор, например катализатор Циглера.

Желательно, чтобы сомономер не вводили в первый реактор. Суспензию из первого реактора затем переносят во второй реактор, в который вводят этилен, водород и предпочтительно также некоторое предварительно заданное количество сомономера, например 1-бутена. Предпочтительно, чтобы количество водорода, подаваемое во второй реактор, уменьшали по сравнению с количеством водорода, подаваемого в первый реактор. Суспензию из второго реактора переносят в третий реактор. В третий реактор вводят этилен, водород и, предпочтительно, предварительно заданное количество сомономера, например 1-бутена, желательно в количестве более высоком, чем количество сомономера во втором реакторе. Количество водорода в третьем реакторе уменьшают по сравнению с количеством водорода во втором реакторе. От суспензии полимера, покидающей третий реактор, отделяют суспензионную среду и получающийся в результате порошок полимера сушат и желательно, чтобы его затем гранулировали.

Полиэтилен получают полимеризацией мономеров, например, в суспензии, предпочтительно при температурах в диапазоне от 70 до 90°C, желательно от 80 до 90°C, при предпочтительном давлении в диапазоне от 2 до 20 бар, предпочтительно - от 2 до 10 бар. Желательно, когда полимеризацию осуществляют в присутствии подходящего катализатора, например катализатора Циглера, предпочтительно достаточно активного для обеспечения предварительно заданной производительности многостадийного процесса и желательно чувствительного к водороду.

Предпочтительно, чтобы катализатор Циглера состоял из соединения переходного металла и алюминийорганического соединения.

Предпочтительную тримодальность, то есть предпочтительную тримодальную форму кривой молекулярно-массового распределения, можно описать в терминах положения центров тяжести трех индивидуальных молекулярно-массовых распределений с помощью приведенных вязкостей VN согласно стандарту ISO/R 1191 для полимеров, получаемых в результате каждой из стадий полимеризации.

Предпочтительно, чтобы этиленовый гомополимер А с невысокой молекулярной массой получали в ходе первой стадии полимеризации: в этом предпочтительном

варианте осуществления приведенная вязкость VN_1 , определяемая для полимера, получаемого в результате первой стадии полимеризации, является приведенной вязкостью гомополимера А с невысокой молекулярной массой, и желательно, чтобы она находилась в диапазоне от 50 до 150 см³/г, более предпочтительно - от 60 до 120 см³/г, в частности - от 65 до 100 см³/г.

Согласно другим вариантам осуществления, в ходе первой стадии полимеризации можно получать либо высокомолекулярный этиленовый сополимер В, либо сополимер С с чрезвычайно высокой молекулярной массой.

Предпочтительно, чтобы высокомолекулярный этиленовый сополимер В получали в ходе второй стадии полимеризации.

Согласно, в особенности, предпочтительному варианту осуществления, в котором этиленовый гомополимер А с невысокой молекулярной массой получают в ходе первой стадии полимеризации, а высокомолекулярный этиленовый сополимер В получают в ходе второй стадии полимеризации, приведенная вязкость VN_2 , определяемая для полимера, получаемого в результате второй стадии полимеризации, является приведенной вязкостью смеси этиленового гомополимера А с невысокой молекулярной массой и высокомолекулярного этиленового сополимера В.

Предпочтительно, когда VN_2 находится в диапазоне от 70 до 180 см³/г, более предпочтительно - от 90 до 170 см³/г, в частности - от 100 до 160 см³/г.

В этом предпочтительном варианте осуществления, исходя из этих определенных значений VN_1 и VN_2 , приведенную вязкость VN_B высокомолекулярного этиленового сополимера В можно, например, рассчитать, используя следующую эмпирическую формулу:

$$VN_B = \frac{VN_2 - w_1 \cdot VN_1}{1 - w_1}$$

где w_1 представляет собой весовую долю этиленового гомополимера с невысокой молекулярной массой, образующегося в ходе первой стадии полимеризации, измеряемую в весовых % от общей массы получаемого в ходе первых двух стадий полиэтилена с бимодальным молекулярно-массовым распределением.

Предпочтительно, чтобы этиленовый сополимер С с чрезвычайно высокой молекулярной массой получали в ходе третьей стадии полимеризации: в этом предпочтительном варианте осуществления, а также в других вариантах осуществления, в которых задают отличный порядок полимеризации, приведенная вязкость VN_3 , определяемая для полимера, получаемого в результате третьей стадии полимеризации, представляет собой приведенную вязкость смеси этиленового гомополимера А с невысокой молекулярной массой, высокомолекулярного этиленового сополимера В и этиленового сополимера С с чрезвычайно высокой молекулярной массой. Желательно, чтобы значение VN_3 находилось в пределах уже определенных выше предпочтительных границ, то есть от 150 до 300 см³/г, предпочтительно от 150 до 280 см³/г, более предпочтительно, в диапазоне от 180 до 260 см³/г, в частности в диапазоне от 180 до 240 см³/г.

В таком предпочтительном варианте осуществления, исходя из этих определенных значений VN_2 и VN_3 , приведенную вязкость VN_C сополимера С с чрезвычайно высокой молекулярной массой, полученного в ходе третьей стадии полимеризации, можно, например, рассчитать с помощью следующей эмпирической формулы:

$$VN_C = \frac{VN_3 - w_2 \cdot VN_2}{1 - w_2}$$

5 где w_2 представляет собой весовую долю полиэтилена с бимодальным молекулярно-массовым распределением, образующегося в ходе двух первых стадий полимеризации, измеряемую в весовых % от общей массы полиэтилена с тримодальным молекулярно-массовым распределением, получаемым в ходе всех трех стадий.

10 Несмотря на то, что способ расчета приведенных вязкостей для каждой фракции этиленового полимера литьевой композиции из полиэтилена дан в отношении предпочтительного случая, в котором этиленовый гомополимер А с невысокой молекулярной массой, высокомолекулярный сополимер В и соответственно сополимер С с чрезвычайно высокой молекулярной массой получают в описанном
15 порядке, такой способ расчета можно также применять к отличным порядкам полимеризации. В действительности, в любом случае независимо от порядка получения трех фракций этиленового полимера приведенная вязкость первой фракции этиленового полимера равна приведенной вязкости VN_1 , определяемой для этиленового полимера, получаемого в результате первой стадии полимеризации,
20 приведенную вязкость второй фракции этиленового полимера можно рассчитать, исходя из весовой доли w_1 первой фракции этиленового полимера, получаемого в ходе первой стадии полимеризации, измеряемой в весовых % от общей массы полиэтилена с бимодальным молекулярно-массовым распределением, получаемым в результате
25 первых двух стадий, и из приведенных вязкостей VN_1 и VN_2 , определяемых для полимеров, получаемых в результате второй и соответственно третьей стадии полимеризации, тогда как приведенную вязкость третьей фракции этиленового полимера можно рассчитать, исходя из весовой доли w_2 полиэтилена с бимодальным молекулярно-массовым распределением, получаемого в ходе первых двух стадий,
30 измеряемую в весовых % от общей массы полиэтилена с тримодальным молекулярно-массовым распределением, получаемого в результате всех трех стадий, и из приведенных вязкостей VN_2 и VN_3 , определяемых для полимеров, получаемых в результате второй и соответственно третьей стадии полимеризации.

35 Литьевая композиция из полиэтилена по изобретению может помимо полиэтилена дополнительно включать в себя дополнительные добавки. Такие добавки представляют собой, например, термостабилизаторы, антиоксиданты, соединения, поглощающие УФ-излучение, светостабилизаторы, деактиваторы металлов, соединения, разрушающие пероксиды, основные составители в количествах от 0
40 до 10 весовых %, предпочтительно от 0 до 5 весовых %, а также углеродную сажу, наполнители, пигменты, препятствующие воспламенению соединения или их комбинации в суммарных количествах от 0 до 50 весовых % от общей массы смеси.

45 Литьевая композиция по данному изобретению является, в особенности, подходящей для производства труб.

Для получения труб литьевую композицию по данному изобретению можно хорошо перерабатывать, в особенности, посредством процесса экструзии, и она обладает ударной прочностью к насечкам (ISO) в диапазоне от 8 до 14 кДж/м² и устойчивостью к растрескиванию под действием напряжения, вызванного внешними
50 условиями, (ESCR)>500 ч.

Ударную прочность образца с надрезом_{ISO} определяют согласно стандарту ISO 179-1/1eA/DIN 53453 при температуре -30°C. Размеры образца составляют 10×4×80 мм со сделанным на образце V-образным надрезом с углом 45°, глубиной 2 мм и радиусом в

основании надреза, равным 0,25 мм.

Устойчивость литевой композиции по данному изобретению к растрескиванию под действием напряжения, вызванного внешними условиями, (ESCR) определяют способом внутреннего измерения и представляют в часах. Этот лабораторный способ описан автором M. Fleißner в Kunststoffe 77 (1987), p. 45 ff и соответствует стандарту ISO/CD 16770, который с тех пор стали использовать. Эта публикация показывает, что существует связь между тенденцией трещины к медленному росту при испытании на ползучесть для периферически надрезанных брусков для испытаний и областью легкого раскалывания при долговременном испытании при повышенном давлении согласно стандарту ISO 1167. Уменьшения времени до разрушения достигают снижением времени зарождения трещины посредством надреза (1,6 мм, лезвие бритвы) в водном растворе Alkoral с концентрацией 2%, используемом в качестве среды, способствующей растрескиванию под действием напряжения, вызванного внешними условиями, при температуре 80°C и пределе прочности на разрыв 4 МПа. Образцы получали выпиливанием трех образцов для испытаний с размером 10×10×90 мм из прессованной плиты с толщиной 10 мм. На образцах для испытаний делают надрезы периферическим способом в центре с помощью бритвенного лезвия в аппарате для нарезания собственного производства, сконструированного для этой цели (см. Фиг. 5 публикации). Глубина надрезов составляет 1,6 мм.

Пример 1

Полимеризацию этилена проводили в ходе непрерывного процесса в трех последовательно расположенных реакторах. Катализатор Циглера, который получали по способу, описанному в WO 91/18934, пример 2, и который обладал рабочим числом 2,2 в документе WO, вводили в первый реактор в количестве 15,6 ммоль/ч вместе с адекватной суспензионной средой (гексан), триэтилалюминием в качестве сокатализатора в количестве 240 ммоль/ч, этиленом и водородом. Количество этилена (= 68,9 кг/ч) и количество водорода (= 62 г/ч) задавали так, чтобы в пространстве для газа в первом реакторе содержание этилена составляло 24 объемных %, а содержание водорода составляло 66,5 объемных %, оставшаяся часть представляла собой смесь азота и паров суспензионной среды.

Полимеризацию в первом реакторе проводили при температуре 84°C.

Затем суспензию из первого реактора перемещали во второй реактор, в котором содержание водорода в пространстве для газа уменьшали до 0,7 объемных % и в который подавали этилен в количестве 43,2 кг/ч вместе с 1-бутеном в количестве 1470 г/ч. Уменьшения количества водорода достигали с помощью промежуточного сброса давления водорода. 73,5 объемных % этилена, 0,7 объемных % водорода и 4,8 объемных % 1-бутена дозировали в пространство для газа во втором реакторе, оставшаяся часть представляла собой смесь азота и паров суспензионной среды.

Полимеризацию во втором реакторе проводили при температуре 85°C.

Суспензию из второго реактора перемещали посредством дополнительного промежуточного сброса давления водорода в третий реактор, с помощью которого количество водорода в пространстве для газа в третьем реакторе задавали равным 0 объемных %.

Этилен в количестве 24,3 кг/ч вместе с 1-бутеном в количестве 475 г/ч подавали в третий реактор. 72 объемных % этилена, 0 объемных % водорода и 5,3 объемных % 1-бутена дозировали в пространство для газа в третьем реакторе, оставшаяся часть представляла собой смесь азота и паров суспензионной среды.

Полимеризацию в третьем реакторе проводили при температуре 84°C.

Долговременной активности катализатора полимеризации, требуемой для описанного выше последовательного способа работы, достигали с помощью специально полученного катализатора Циглера с составом, указанным в упомянутом
5 вначале документе WO. Мерой пригодности данного катализатора к применению является его чрезвычайно высокий отклик к водороду и его высокая активность, которая сохраняется постоянной в течение длительного периода времени от 1 до 8 часов.

10 Суспензионную среду отделяли от суспензии полимера, покидающей третий реактор, порошок сушили и гранулировали.

Трубу с размерами 110×10 мм получали из гранулированного материала на агрегате для экструзии труб от Battenfeld при производительности 200 кг/ч и температуре плавления 212°C. Трубы, получаемые таким способом, обладали
15 полностью гладкими поверхностями.

Приведенные вязкости и доли w_A , w_B и w_C полимера А, В и С для литевой композиции из полиэтилена, получаемой, как описано в примере 1, приведены в таблице 1 ниже.

20

Таблица 1	
Пример	1
w_A [весовые %]	50
w_B [весовые %]	32
w_C [весовые %]	18
25 VN_1 [см ³ /г]	80
VN_2 [см ³ /г]	305
VN_{tot} [см ³ /г]	450
FNCT [ч]	3100
30 MFR [г/10 мин]	0,32
Плотность [г/см ³]	0,947
Испытание на ползучесть при растяжении (5 МПа/23°C), растяжение в [%]	1,72
AZN [кДж/м ²]	13,7

35 Сокращения для физических свойств в таблицах 1 и 2 имеют следующие значения:

- FNCT = устойчивость к растрескиванию под действием напряжения, вызванного внешними условиями, (полное испытание на ползучесть при надрезах), определяемая с помощью способа внутреннего измерения, описанного автором M. Fleißner в [ч],
40 условия: 80°C, 2,5 МПа, вода/Arkopal с концентрацией 2%.

- AZN = ударная прочность образца с надрезом_{ISO} согласно стандарту ISO 179-1/1eA/DIN 53453 при температуре -30°C, представляемая в единицах измерения кДж/м².

- Испытание на ползучесть при растяжении согласно стандарту DIN EN ISO 899 при
45 температуре 23°C и напряжении при растяжении 5 МПа; приведенный рисунок представляет собой растяжение в % по истечении 96 ч.

Сравнительный пример

Полимеризацию этилена проводили в ходе непрерывного процесса в двух последовательно расположенных реакторах. В первый реактор вводили такой же
50 катализатор Циглера, как и в примере 1, который получали по способу, описанному в WO 91/18934, пример 2, и который обладал рабочим числом 2,2 в документе WO, в количестве 15,6 ммоль/ч вместе с адекватной суспензионной средой (гексан), триэтилалюминием в качестве сокатализатора в количестве 240 ммоль/ч, этиленом и

водородом. Количество этилена (=68,9 кг/ч) и количество водорода (=62 г/ч) задавали так, чтобы в пространстве для газа в первом реакторе содержание этилена составляло 24 объемных %, а содержание водорода составляло 66,5 объемных %, оставшаяся часть представляла собой смесь азота и паров суспензионной среды.

Полимеризацию в первом реакторе проводили при температуре 84°C.

Затем суспензию из первого реактора перемещали во второй реактор, в котором содержание водорода в пространстве для газа уменьшали до 0,7 объемных % и в который подавали этилен в количестве 76,1 кг/ч вместе с 1-бутеном в количестве 2300 г/ч. Уменьшения количества водорода достигали с помощью промежуточного сброса давления водорода. 78 объемных % этилена, 0,7 объемных % водорода и 6 объемных % 1-бутена дозировали в пространство для газа во втором реакторе, оставшаяся часть представляла собой смесь азота и паров суспензионной среды.

Полимеризацию во втором реакторе проводили при температуре 84°C.

Долговременной активности катализатора полимеризации, требуемой для описанного выше последовательного способа работы, достигали соответствующим образом с помощью специально полученного катализатора Циглера с составом, указанным в упомянутом вначале документе WO. Еще одним преимуществом такого катализатора является его чрезвычайно высокий отклик к водороду и его высокая активность, которая сохраняется постоянной в течение длительного периода времени от 1 до 8 часов.

Суспензионную среду отделяли от суспензии полимера, покидающей второй реактор, порошок сушили и гранулировали.

Трубу с размерами 110×10 мм получали из гранулированного материала на агрегате для экструзии труб от Battenfeld. Поверхности труб были полностью гладкими.

Приведенные вязкости и доли w_A и w_B полимера А и В для литевой композиции из полиэтилена с бимодальным распределением из сравнительного примера приведены в таблице 2 ниже.

Таблица 2	
Сравнительный пример	
w_A [весовые %]	47,5
w_B [весовые %]	52,5
VN_1 [см ³ /г]	80
VN_2 [см ³ /г]	370
FNCT (4 МПа/80°C) [ч]	1270
Испытание на ползучесть при растяжении (5 МПа/23°C), растяжение в [%]	1,67
MFR (190/5) [г/10 мин]	0,32
ACN (-30°C) [кДж/м ²]	12,3
Плотность [г/см ³]	0,948

Сравнение с примером 1 ясно свидетельствует о том, что полиэтилен с бимодальным молекулярно-массовым распределением из сравнительного примера обладает значительно худшими механическими свойствами, выраженными в терминах величины FNCT (= устойчивость к растрескиванию под действием напряжения, вызванного внешними условиями) и ACN (= ударная прочность образца с надрезом), несмотря на использование одного и того же катализатора, несмотря на немного более высокую плотность и несмотря на одно и то же значение MFR. Этот факт является очень необычным, и его можно разумно объяснить изменением

микроструктуры полимера с тримодальным молекулярно-массовым распределением в исходном материале согласно данному изобретению.

Формула изобретения

- 5 1. Литьевая композиция из полиэтилена с мультимодальным молекулярно-массовым распределением для получения труб, которая включает в себя от 45 до 55 мас.% этиленового гомополимера А с низкой молекулярной массой, от 20 до 40 мас.% высокомолекулярного сополимера В, состоящего из этилена и другого олефина с
10 числом атомов углерода от 4 до 8 в количестве от 1 до 8 мас.% в расчете на массу высокомолекулярного сополимера, и от 15 до 30 мас.% этиленового сополимера С со сверхвысокой молекулярной массой, содержащего от 1 до 8 мас.% от массы сверхвысокомолекулярного сополимера С, этилена и одного или нескольких олефинов
15 с числом атомов углерода от 4 до 8, где все процентные содержания приведены относительно общей массы литьевой композиции, причем литьевая композиция из полиэтилена имеет приведенную вязкость VN_{tot} , измеренную в соответствии с ISO/R 1191 в декалине при температуре 135°C, в диапазоне от 350 до 600 см³/г и плотность при температуре 23°C в диапазоне от 0,945 до 0,957 г/см³.
- 20 2. Литьевая композиция из полиэтилена по п.1, которая обладает индексом текучести расплава согласно стандарту ISO 1133, выраженным посредством величины $MFI_{190/5}$, в диапазоне от 0,1 до 0,8 дг/мин, предпочтительно от 0,1 до 0,5 дг/мин.
- 25 3. Литьевая композиция из полиэтилена по п.1, которая обладает приведенной вязкостью VN_{tot} , определяемой согласно стандарту ISO/R 1191 в декалине при температуре 135°C, в диапазоне от 200 до 600 см³/г, предпочтительно от 250 до 550 см³/г, в особенности, предпочтительно от 350 до 490 см³/г.
- 30 4. Способ получения литьевой композиции из полиэтилена по одному или нескольким из пп.1-3, который включает в себя проведение полимеризации мономеров в суспензии при температурах в диапазоне от 70 до 100°C, предпочтительно от 75 до 90°C, при давлении в диапазоне от 2 до 10 бар и в присутствии высокоактивного катализатора Циглера, который состоит из соединения переходного металла и
35 алюминийорганического соединения, и осуществления полимеризации в три стадии в трех реакторах, расположенных последовательно, причем молекулярную массу полиэтилена, получаемого на соответствующей стадии, регулируют в каждом случае с помощью водорода.
- 40 5. Труба, выполненная из литьевой композиции из полиэтилена по одному или нескольким из пп.1-3, которая обладает устойчивостью к растрескиванию под действием напряжения, вызванного внешними условиями, выраженной посредством величины FNCT, более 1500 ч, предпочтительно более 2500 ч, и обладает ударной прочностью образца с надрезом согласно стандарту DIN 53453 при температуре -30°C,
45 превышающей 12,5 кДж/м².