

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044845**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.10.05

(21) Номер заявки
202092604

(22) Дата подачи заявки
2019.05.30

(51) Int. Cl. **C08F 110/02** (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МУЛЬТИМОДАЛЬНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ**

(31) **18175206.4**

(32) **2018.05.30**

(33) **EP**

(43) **2021.04.28**

(86) **PCT/EP2019/064134**

(87) **WO 2019/229209 2019.12.05**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БОРЕАЛИС АГ (АТ)

(56) **WO-A1-2016124676**
WO-A1-2014180989

(72) Изобретатель:
**Тран Ан Туан, Альбунья Александра
Ромина, Чэн Джой Цзе (АТ), Торман
Джозеф, Джеймисон Джон, Туле
Равиндра (FI)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) В изобретении предложен способ получения мультимодального полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), имеющего скорость течения расплава (MFR_2) от 0,5 до 1,3 г/10 мин, MFR_5 от 2,5 до 12 г/10 мин и стойкость к растрескиванию под напряжением (FNCT) (6 МПа, 50°C) по меньшей мере 50 ч, включающий: (i) полимеризацию этилена на первой стадии полимеризации в присутствии катализатора Циглера-Натта для получения первого гомополимера этилена, имеющего MFR_2 от 10 до 500 г/10 мин; (ii) полимеризацию этилена на второй стадии полимеризации в присутствии указанного катализатора и указанного первого гомополимера этилена для получения смеси гомополимеров этилена, содержащей указанный первый гомополимер этилена и второй гомополимер этилена, где указанная смесь имеет MFR_2 от 50 до 1000 г/10 мин; и (iii) полимеризацию этилена и по меньшей мере одного альфа-олефинового сомономера на третьей стадии полимеризации в присутствии указанного катализатора и указанной смеси гомополимеров этилена с получением указанного мультимодального ПЭВП.

044845
B1

044845
B1

Настоящее изобретение относится к способу получения полиэтиленового полимера, который подходит для изделий, изготовленных литьем под давлением или прессованием, в частности для изготовления крышек и укупорочных средств. Настоящее изобретение также относится к полиэтиленовому полимеру как таковому, к изделию, изготовленному литьем под давлением или прессованием, содержащему указанный полимер, и к применению указанного полимера для производства изделия, изготовленного литьем под давлением или прессованием, такого как крышка или укупорочное средство. Способ согласно изобретению включает три отдельные стадии полимеризации, в результате которых получают мультимодальный полиэтилен высокой плотности с конкретным набором свойств, обеспечивающих возможность изготовления формованных изделий, обладающих предпочтительными отличительными признаками с точки зрения хороших технологических характеристик и стойкости к растрескиванию под напряжением.

Уровень техники

Литье под давлением можно применять для изготовления разнообразных изделий, включая изделия, имеющие относительно сложные формы и широкий диапазон размеров. Литье под давлением, например, подходит для изготовления изделий, применяемых в качестве крышек и укупорочных средств для пищевых продуктов и напитков, таких как бутылки, содержащие газированные или негазированные напитки, или для непищевых применений, таких как контейнеры для косметики и фармацевтических средств.

Литье под давлением представляет собой процесс формования, при котором полимер плавят, а затем наполняют им форму путем впрыскивания. Во время первоначального впрыскивания применяют высокое давление, и расплав полимера сжимается. Таким образом, при впрыскивании в форму расплав полимера сначала расширяется, или "релаксирует", и заполняет форму. Форма, тем не менее, имеет более низкую температуру по сравнению с расплавом полимера, и, таким образом, при охлаждении расплава полимера имеется тенденция к усадке. Для компенсации этого эффекта нагнетают противодействие. После этого дополнительно охлаждают расплав полимера для обеспечения возможности удаления формованного изделия из формы без его деформации.

Важным свойством изделия, изготовленного литьем под давлением, является его стойкость к растрескиванию под напряжением. Следует понимать, что изделия, изготовленные литьем под давлением, согласно изобретению не должны быть подвержены хрупкому разрушению и, таким образом, должны обладать высокой стойкостью к растрескиванию под напряжением. Повышение стойкости к растрескиванию под напряжением, измеренной как FNCT (6 МПа, 50°C), тем не менее, в общем случае связано со снижением прочности при растяжении, например, модуля упругости при растяжении. Таким образом, более низкая плотность обеспечивает повышение ESCR (FNCT), но снижение прочности при растяжении. Также следует понимать, что изделия, изготовленные литьем под давлением, предпочтительно являются жесткими. Например, для изготовления более тонких крышек требуется более высокая жесткость.

Снижение модуля упругости при растяжении, связанное с повышением FNCT, особенно выражено в случае ПЭВП. Авторы настоящего изобретения поставили задачу поиска новых ПЭВП, разработанных, в частности, для рынка крышек и укупорочных средств, которые обладают улучшенной стойкостью к растрескиванию под напряжением, но при этом сохраняют хорошую жесткость. Тем не менее, эта проблема усложняется тем, что указанные улучшения должны происходить не за счет ухудшения технологических характеристик полимера или внешнего вида любого изготовленного изделия. Технологические характеристики должны быть сохранены или даже улучшены для удовлетворения потребностей потребителей. Изделия, изготовленные литьем под давлением, производят быстро, и любое ухудшение технологических характеристик может увеличивать продолжительность цикла, а, следовательно, снижать эффективность процесса.

Мультимодальный ПЭВП для крышек и укупорочных средств, как правило, получают двухстадийным способом, таким как описано, например, в WO 2014/180989 и WO 2017/093390. Перед указанными способами можно проводить стадию предполимеризации.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что применение по меньшей мере трехстадийного способа полимеризации, перед которым необязательно проводят стадию предполимеризации, приводит к получению полимеров, в частности, гомополимеров ПЭВП, которые обладают улучшенным балансом технологических характеристик и механических свойств, таких как ESCR и жесткость.

Многостадийные способы полимеризации, включающие три стадии, были описаны, например, в WO 2010/054732, WO 2016/198271, WO 2015/086812 и WO 2015/086812. Тем не менее, пригодность продуктов, изготовленных указанными способами, в частности, для применений, требующих литья под давлением, например, в области крышек и укупорочных средств, не рассматривается ни в одном из указанных документов.

Краткое описание изобретения

Согласно одному из аспектов в изобретении предложен способ получения мультимодального полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), имеющего скорость течения расплава (MFR_2) от 0,5 до 1,3 г/10 мин, MFR_5 от 2,5 до 12 г/10 мин и стойкость к растрескиванию под напряжением (FNCT) (6 МПа, 50°C) по меньшей мере 50 ч, включающий:

(i) полимеризацию этилена на первой стадии полимеризации в присутствии катализатора Циглера-Натта для получения первого гомополимера этилена, имеющего MFR_2 от 10 до 500 г/10 мин;

(ii) полимеризацию этилена на второй стадии полимеризации в присутствии указанного катализатора и указанного первого гомополимера этилена для получения смеси гомополимеров этилена, содержащей указанный первый гомополимер этилена и второй гомополимер этилена, где указанная смесь имеет MFR_2 от 50 до 1000 г/10 мин; и

(iii) полимеризацию этилена и по меньшей мере одного альфа-олефинового сомономера на третьей стадии полимеризации в присутствии указанного катализатора и указанной смеси гомополимеров этилена с получением указанного мультимодального ПЭВП.

Согласно другому аспекту в изобретении предложен мультимодальный полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), имеющий скорость течения расплава (MFR_2) от 0,5 до 1,3 г/10 мин, MFR_5 от 2,5 до 12 г/10 мин и FNCT (6 МПа, 50°C) по меньшей мере 50 ч, полученный способом, таким как определено выше в настоящем документе.

Согласно дополнительному аспекту в изобретении предложен мультимодальный полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), имеющий плотность от 940 до 970 кг/м³ и скорость течения расплава (MFR_2) от 0,5 до 1,3 г/10 мин, MFR_5 от 2,5 до 12 г/10 мин и FNCT (6 МПа, 50°C) по меньшей мере 50 ч, где указанный ПЭВП содержит компонент низкомолекулярного гомополимера этилена и компонент высокомолекулярного сополимера этилена, причем указанный ПЭВП имеет M_z/M_n по меньшей мере 95 и/или M_z по меньшей мере 680000, и причём указанный компонент низкомолекулярного гомополимера этилена представляет собой смесь гомополимеров этилена, содержащую первый гомополимер этилена и второй гомополимер этилена.

Согласно другому аспекту в изобретении предложено изделие, изготовленное литьем под давлением или прессованием, предпочтительно крышка или упорочное средство, содержащее мультимодальный ПЭВП, такой как определено выше в настоящем документе, например, состоящее из него.

Согласно другому аспекту в изобретении предложена(-о) крышка или упорочное средство, содержащая(-ее) мультимодальный ПЭВП, такой как определено выше в настоящем документе, например, состоящая(-ее) из него.

Согласно дополнительному аспекту в изобретении предложен способ производства изделия, изготовленного литьем под давлением или прессованием, такого как крышка или упорочное средство, включающий получение мультимодального ПЭВП, такого как определено выше в настоящем документе; необязательно гранулирование ПЭВП для получения пеллет; и

литье под давлением или прессование полученных пеллет ПЭВП для изготовления указанного изделия.

Согласно другому аспекту в изобретении предложено применение мультимодального ПЭВП, такого как определено выше в настоящем документе, для получения изделия, изготовленного литьем под давлением или прессованием, такого как крышка или упорочное средство.

Подробное описание изобретения

Мультимодальный ПЭВП.

Было обнаружено, что полимерный полиэтилен высокой плотности согласно изобретению обеспечивает улучшенный материал для прессования или, в частности, литья под давлением, в частности, для применений в качестве крышек и упорочных средств, который сочетает в себе очень хорошие механические свойства, например, с точки зрения FNCT и модуля упругости при растяжении, и превосходные технологические характеристики (например, с точки зрения сыпучести).

Полимер согласно изобретению представляет собой мультимодальный полимер этилена высокой плотности и является сополимером этилена. Под сополимером этилена понимают полимер, основная часть которого по массе получена из мономерных звеньев этилена (т.е. по меньшей мере 50 мас.% этилена относительно общей массы сополимера). Доля сомономера предпочтительно составляет вплоть до 10 мол.%, более предпочтительно вплоть до 5 мол.%. Тем не менее, в идеальном случае в полимерах согласно настоящему изобретению сомомеры присутствуют в очень низких количествах, таких как от 0,1 до 2,0 мол.%, например, от 0,1 до 1,0 мол.%.

Другой(-ие) сополимеризуемый(-ые) мономер или мономеры предпочтительно представляет(-ют) собой С3-12, в частности, С3-10, альфа-олефиновые сомомеры, в частности, моно- или полиэтиленненасыщенные сомомеры, в частности, С3-10-альфа-олефины, такие как пропен, бут-1-ен, гекс-1-ен, окт-1-ен и 4-метилпент-1-ен. Особенно предпочтительным является применение 1-гексена, 1-октена и 1-бутена, в частности, 1-бутена. В идеальном случае присутствует только один сомономер.

Полимер согласно изобретению является мультимодальным и, таким образом, содержит по меньшей мере два компонента. Полимер согласно изобретению предпочтительно содержит:

(А) компонент первого гомополимера этилена с более низкой молекулярной массой, и

(В) компонент второго гомополимера этилена с более высокой молекулярной массой.

В общем случае, компонент с более высокой молекулярной массой должен иметь M_w , которая по меньшей мере на 5000 Да больше чем у компонента с более низкой молекулярной массой, например, больше по меньшей мере на 10000 Да.

ПЭВП согласно изобретению является мультимодальным. Как правило, композицию полиэтилена, содержащую по меньшей мере две фракции полиэтилена, которые получены в разных условиях полимеризации, при которых обеспечиваются фракции с разными (среднемассовыми) молекулярными массами и молекулярно-массовыми распределениями, называют "мультимодальной". Соответственно, в этом отношении композиции согласно изобретению представляют собой мультимодальные полиэтилены. Приставка "мульти-" относится к количеству различных полимерных фракций, из которых состоит композиция.

На кривой молекулярно-массового распределения, т.е. на графике зависимости массовой доли полимера от его молекулярной массы, для указанного мультимодального полимера, наблюдаются два или более максимумов или по меньшей мере имеется заметное уширение по сравнению с кривыми для отдельных фракций.

Например, если полимер получают последовательным многостадийным способом с применением последовательно соединенных реакторов и с использованием разных условий в каждом реакторе, то каждая из полимерных фракций, полученных в разных реакторах, будет иметь свое собственное молекулярно-массовое распределение и среднемассовую молекулярную массу. При построении кривой молекулярно-массового распределения для указанного полимера отдельные кривые для указанных фракций при наложении образуют кривую молекулярно-массового распределения для полученного полимерного продукта в целом, как правило, в виде кривой с двумя или более явно выраженными максимумами.

ПЭВП согласно изобретению имеют скорость течения расплава (MFR_2) от 0,1 до 4,0 г/10 мин. Как правило, ПЭВП имеет MFR_2 3,0 г/10 мин или менее, предпочтительно 2,0 г/10 мин или менее, предпочтительно 1,3 г/10 мин или менее, например, 0,9 г/10 мин или менее. Полимер предпочтительно имеет MFR_2 как минимум 0,01 г/10 мин, такую как более чем 0,05 г/10 мин, предпочтительно по меньшей мере 0,10 г/10 мин, в идеальном случае по меньшей мере 0,3 г/10 мин, в частности, 0,5 г/10 мин или более. Таким образом, особенно подходящие значения MFR_2 составляют от 0,5 до 1,5 г/10 мин, например, от 0,5 до 1,3 г/10 мин.

Полимер согласно изобретению предпочтительно имеет MFR_{21} от 55 до 200 г/10 мин, например, от 60 до 150 г/10 мин, наиболее предпочтительно от 65 до 125 г/10 мин.

Полимер согласно изобретению предпочтительно имеет MFR_5 от 0,5 до 20 г/10 мин, например, от 1,5 до 15 г/10 мин, предпочтительно от 2,5 до 12 г/10 мин.

Полимер согласно изобретению предпочтительно имеет отношение скоростей течения расплава (FRR) для MFR_{21}/MFR_2 по меньшей мере 70,0 или более, например, по меньшей мере 80,0 или более, более предпочтительно по меньшей мере 90,0.

Полимер согласно изобретению также может иметь отношение скоростей течения расплава MFR_{21}/MFR_5 по меньшей мере 18,5 или более, например, по меньшей мере 20,0 или более, более предпочтительно по меньшей мере 21,0 или более.

Плотность полимера предпочтительно составляет 940 кг/м³ или более. Полимеры согласно изобретению, таким образом, представляют собой полиэтилены высокой плотности, ПЭВП. Более предпочтительно, полимер имеет плотность 950 кг/м³ или более, например, 954 кг/м³ или более.

Кроме того, плотность полимера предпочтительно составляет 970 кг/м³ или менее и более предпочтительно 965 кг/м³ или менее. Типовой диапазон плотностей составляет от 940 до 970 кг/м³, в идеальном случае от 950 до 960 кг/м³.

Предпочтительно, полимер ПЭВП имеет модуль упругости при растяжении по меньшей мере 850 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 900 МПа. Как правило, ПЭВП имеет модуль упругости при растяжении менее 970 МПа, например, менее 950 МПа.

Полимер предпочтительно имеет стойкость к растрескиванию под напряжением в условиях окружающей среды, измеренную как FNCT (6 МПа, 50°C), 30 ч или более, например, 50 ч или более, более предпочтительно 60 ч или более, более предпочтительно 80 ч или более. Несмотря на то, что в идеальном случае FNCT может быть неограниченно высокой, типовой верхний предел может составлять 200 часов, например, 150 часов. Полимер особенно предпочтительно должен иметь указанные высокие значения FNCT и MFR_2 от 0,5 до 1,3 г/10 мин, предпочтительно MFR_2 от 0,5 до 1,0 г/10 мин. Полимеры согласно изобретению обладают улучшенной FNCT по сравнению с существующими мультимодальными смесями и при этом имеют улучшенные технологические характеристики.

Полиэтиленовый полимер предпочтительно имеет молекулярно-массовое распределение M_w/M_n , которое представляет собой отношение среднемассовой молекулярной массы M_w к среднечисловой молекулярной массе M_n , составляющее 10 или более, например, 15 или более, более предпочтительно 18 или более.

Полимер предпочтительно имеет M_w/M_n 30 или менее, более предпочтительно 25 или менее, например, 22 или менее.

Среднемассовая молекулярная масса M_w полимера предпочтительно составляет по меньшей мере 80 кДа, более предпочтительно по меньшей мере 100 кДа и наиболее предпочтительно по меньшей мере 115 кДа. Кроме того, M_w композиции предпочтительно составляет не более 300 кДа, более предпочтительно не более 230 кДа, например, не более 180 кДа.

Отношение M_z/M_n предпочтительно составляет по меньшей мере 80, более предпочтительно по меньшей мере 90, в частности, по меньшей мере 100.

Отношение M_z/M_n предпочтительно составляет вплоть до 200, более предпочтительно 180, в частности, вплоть до 150.

Соответственно, отношение M_z/M_n может находиться в диапазоне 80 - 200, например, в диапазоне от 90 до 180, более предпочтительно в диапазоне 100 - 150.

Фактическое значение M_z предпочтительно находится в диапазоне от 600 до 900 кДа, например, от 670 до 850 кДа, например, от 680 до 800 кДа.

В одном из предпочтительных вариантов реализации MFR_2 полимерной композиции составляет менее чем 1,30 г/10 мин, и M_z составляет более 670 кДа, предпочтительно более 690 кДа, в частности, более 700 кДа.

Кроме того, композиции согласно настоящему изобретению предпочтительно должны иметь коэффициент снижения вязкости при сдвиге (SHI 2,7/210, который определен как отношение вязкости при сдвиговых нагрузках 2,7 и 210 кПа) по меньшей мере 25, предпочтительно по меньшей мере 30, более предпочтительно по меньшей мере 35. Коэффициент снижения вязкости при сдвиге является мерой технологических характеристик материала. В целом, чем выше значение SHI, тем лучше текучесть, тем самым улучшаются технологические характеристики.

Как отмечалось выше, полимеры согласно изобретению предпочтительно содержат по меньшей мере компонент с более низкой молекулярной массой (А) и компонент с более высокой молекулярной массой (В). В одном особенно предпочтительном варианте реализации ПЭВП состоит из компонентов (А) и (В). Массовое отношение фракции (А) к фракции (В) в композиции, как правило, находится в диапазоне от 30:70 до 70:30, более предпочтительно от 35:65 до 65:35, наиболее предпочтительно от 40:60 до 60:40. В некоторых вариантах реализации отношение может составлять от 45 до 55 мас.% фракции (А) и от 55 до 45 мас.% фракции (В), например, 50 мас.% фракции (А) и 50 мас.% фракции (В).

Фракция (А) представляет собой компонент гомополимера этилена, а фракция (В) представляет собой компонент сополимера этилена. Под гомополимером этилена понимают полимер, содержащий по меньшей мере 97 мас.% (например, по меньшей мере 98 мас.%, в частности, по меньшей мере 99,5 мас.%) мономерных звеньев этилена. Как правило, фракция (В) состоит из одного сополимера этилена. Фракцию (А) можно рассматривать как смесь гомополимеров этилена, содержащую (например, состоящую из) первый гомополимер этилена и второй гомополимер этилена. Фракция (А) может быть унимодальной или мультимодальной.

ПЭВП согласно изобретению получают многостадийным способом, в котором фракции (А) и (В) получают на последовательных стадиях. В указанном случае свойства фракций, полученных на второй стадии (или дополнительных стадиях) многостадийного способа, могут определяться полимерами, которые получают отдельно на одной стадии с применением условий полимеризации (например, идентичной температуры, парциального давления реагентов/разбавителей, суспензионной среды, продолжительности взаимодействия), идентичных стадии многостадийного способа, в которой получают данную фракцию, и с применением катализатора, на котором не осажден полученный ранее полимер. В качестве альтернативы, свойства фракций, полученных на более поздней стадии многостадийного способа, также могут быть рассчитаны, например, в соответствии с работой В. Hagstrom, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, August 19 to 21, 1997, 4:13.

Таким образом, хотя свойства продуктов многостадийного способа и не могут быть измерены напрямую, свойства фракций, получаемых на более поздних стадиях указанного многостадийного способа могут быть определены любым одним или обоими приведенными выше способами. Специалист сможет выбрать подходящий способ.

Полимерные ПЭВП, полученные многостадийным способом, также называют смесями "in situ". Полученный конечный продукт состоит из однородной смеси полимеров из двух или более реакторов, причем отличающиеся друг от друга кривые молекулярно-массового распределения для указанных полимеров при наложении образуют кривую молекулярно-массового распределения, имеющую широкий максимум или два или более максимумов, т.е. конечный продукт представляет собой мультимодальную полимерную смесь.

Фракция с более низкой молекулярной массой (А) предпочтительно имеет MFR_2 10 г/10 мин или более, более предпочтительно 50 г/10 мин или более и наиболее предпочтительно 100 г/10 мин или более.

Кроме того, фракция (А) предпочтительно имеет MFR_2 500 г/10 мин или менее, предпочтительно 450 г/10 мин или менее и наиболее предпочтительно 400 г/10 мин или менее.

Предпочтительно, фракция (А) представляет собой гомополимер этилена с плотностью по меньшей мере 965 кг/м³.

Предпочтительно, фракция (В) представляет собой сополимер этилена с плотностью от 920 до 960 кг/м³, например, от 930 до 940 кг/м³.

Фракция (В) представляет собой сополимер. В предпочтительных сополимерах этилена в качестве сомономеров применяют альфа-олефины (например, С3-12 альфа-олефины). Примеры подходящих аль-

фа-олефинов включают бут-1-ен, гекс-1-ен и окт-1-ен. Бут-1-ен является особенно предпочтительным сомономером.

Способ полимеризации

Мультимодальный ПЭВП согласно изобретению получают многостадийным способом полимеризации, включающим по меньшей мере три стадии полимеризации. Вкратце, способ включает:

(i) полимеризацию этилена на первой стадии полимеризации в присутствии катализатора Циглера-Натта для получения первого гомополимера этилена, имеющего MFR_2 от 10 до 500 г/10 мин;

(ii) полимеризацию этилена на второй стадии полимеризации в присутствии указанного катализатора и указанного первого гомополимера этилена для получения смеси гомополимеров этилена, содержащей указанный первый гомополимер этилена и второй гомополимер этилена, где указанная смесь имеет MFR_2 от 50 до 1000 г/10 мин; и

(iii) полимеризацию этилена и по меньшей мере одного альфа-олефинового сомономера на третьей стадии полимеризации в присутствии указанного катализатора и указанной смеси гомополимеров этилена для получения указанного мультимодального ПЭВП.

Первая и вторая стадии полимеризации.

На первой стадии полимеризации получают первый гомополимер этилена, который затем подают на вторую стадию полимеризации. На второй стадии полимеризации получают второй гомополимер этилена, тем самым образуется смесь гомополимеров этилена, которую затем подают на третью стадию полимеризации.

Первая и/или вторая стадии полимеризации предпочтительно представляют собой стадии суспензионной полимеризации. Более предпочтительно, как первая, так и вторая стадии полимеризации представляют собой стадии суспензионной полимеризации.

Суспензионную полимеризацию обычно проводят в инертном разбавителе, как правило, в углеводородном разбавителе, таком как метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, пентаны, гексаны, гептаны, октаны и т.д., или в их смесях. Предпочтительно, разбавитель представляет собой низкокипящий углеводород, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, или смесь указанных углеводородов. Особенно предпочтительным разбавителем является пропан, возможно содержащий небольшое количество метана, этана и/или бутана.

Содержание этилена в жидкой фазе суспензии может составлять от 1 до 50 мол.%, предпочтительно от 2 до 20 мол.% и, в частности, от 2 до 10 мол.%. Преимущество высокой концентрации этилена заключается в том, что при этом повышается производительность катализатора, но недостатком является необходимость повторного применения большего количества этилена чем в случае более низкой концентрации.

Температура на каждой из первой и второй стадий полимеризации, как правило, составляет от 60 до 100°C, предпочтительно от 70 до 90°C. Следует не допускать чрезмерное повышение температуры для предотвращения частичного растворения полимера в разбавителе и засорения реактора. Давление составляет от 1 до 150 бар (от 0,1 до 15 МПа), предпочтительно от 40 до 80 бар (от 4 до 8 МПа).

Суспензионную полимеризацию можно проводить в любом известном реакторе, применяемом для суспензионной полимеризации. Указанные реакторы включают реактор с непрерывным перемешиванием и петлевой реактор. Полимеризацию особенно предпочтительно проводят в петлевом реакторе. В указанных реакторах суспензию перемещают с высокой скоростью по замкнутой трубе с применением циркуляционного насоса. Петлевые реакторы, в целом, известны в данной области техники, и примеры приведены, например, в патентах US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 и US-A-5391654. Таким образом, первую и вторую стадии полимеризации предпочтительно проводят как суспензионную полимеризацию в двух последовательно соединенных петлевых реакторах.

Суспензию можно удалять из каждого реактора либо непрерывно, либо периодически. Предпочтительным способом периодического удаления является применение отстойников, в которых оставляют суспензию концентрироваться перед удалением партии концентрированной суспензии из реактора. Применение отстойников описано, помимо прочего, в патентах US-A-3374211, US-A-3242150 и EP-A-1310295. Непрерывное удаление описано, помимо прочего, в EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 и WO-A-2007/025640. Непрерывное удаление предпочтительно применяют в комбинации с подходящим способом концентрирования, как описано в EP-A-1310295 и EP-A-1591460. Предпочтительно, суспензию на каждой из первой и второй стадий полимеризации удаляют непрерывно.

На первой и второй стадии полимеризации, как правило, вводят водород для регулирования MFR_2 первого и второго гомополимеров этилена. Количество водорода, необходимое для достижения желаемой MFR , зависит от применяемого катализатора и условий полимеризации. Полимер с желаемыми свойствами может быть получен при суспензионной полимеризации в петлевом реакторе при мольном отношении водорода к этилену от 100 до 1000 моль/кмоль (или моль/1000 моль) и предпочтительно от 200 до 800 моль/кмоль.

Среднее время пребывания в реакторе на каждой из первой и второй стадий полимеризации, как правило, составляет от 20 до 120 мин, предпочтительно от 30 до 80 мин. В данной области техники хорошо известно, что среднее время пребывания в реакторе t может быть вычислено при помощи Уравне-

ние 1 приведенного ниже:

Уравнение 1. Время пребывания в реакторе

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0}$$

где V_R представляет собой объем реакционного пространства (в случае петлевого реактора, объем реактора, в случае реактора с псевдооживленным слоем, объем псевдооживленного слоя), и Q_0 представляет собой объемную скорость потока продукта (включая полимерный продукт и жидкую реакционную смесь).

Производительность соответствующим образом регулируют при помощи скорости подачи катализатора. На производительность также можно влиять, подбирая подходящую концентрацию мономера. Целевая концентрация мономера, в свою очередь, может быть обеспечена надлежащим регулированием скорости подачи этилена.

Согласно настоящему изобретению полимер, мономер и частицы катализатора на первой и второй стадиях полимеризации предпочтительно должны иметь узкое распределение времени пребывания в реакторе. Подтверждено, что это дает преимущества с точки зрения однородности частиц, а именно с точки зрения более равномерной активности катализатора при получении сополимера этилена на последующей третьей стадии полимеризации, что приводит к более равномерному распределению сополимера этилена внутри/вокруг указанных частиц, более предсказуемому встраиванию сомономера и снижению количества легко экстрагируемых низкомолекулярных фракций.

Не будучи связанными какой-либо теорией, авторы изобретения полагают, что определенное минимальное время пребывания в реакторе на первой и второй стадиях полимеризации влияет на активность катализатора, в результате чего можно точно настраивать плотность и скорость течения расплава конечного полимерного продукта.

Таким образом, авторы настоящего изобретения обнаружили способ получения более гомогенной фракции полимера путем разделения способа получения на две последовательные стадии полимеризации. Указанный режим раздельного получения обеспечивает более равномерное время пребывания в реакторе частиц перед поступлением на третью стадию полимеризации, а следовательно и более однородные свойства получаемых на ней частиц с точки зрения вязкости и плотности. Два указанных свойства, а именно комбинация вязкости и плотности, оказывают решающее влияние на конечные свойства конечного мультимодального ПЭВП и любых изделий, изготовленных из него.

Первый и второй гомополимеры этилена могут быть унимодальными с точки зрения их молекулярной массы и/или плотности, или они могут быть бимодальными с точки зрения их молекулярной массы и/или плотности. Тем не менее, предпочтительно, они являются унимодальными с точки зрения их молекулярной массы и плотности. Таким образом, смесь гомополимеров этилена предпочтительно представляет собой унимодальную смесь. Специалисту в данной области техники будет очевидно, что при получении первого и второго гомополимеров этилена в двух соединенных последовательно реакторах значения MFR_2 и плотности каждой фракции могут незначительно отличаться, но при этом их все равно рассматривают как "унимодальные".

Отношение количеств, используемых на первой и второй стадиях полимеризации, может находиться в диапазоне от 30:70 до 70:30, предпочтительно от 40:60 до 60:40, например, от 45:55 до 55:45, например, составляет 50:50.

Третья стадия полимеризации.

На третьей стадии полимеризации этилен полимеризуют совместно по меньшей мере с одним альфа-олефином сомономером в присутствии катализатора и смеси гомополимеров этилена. Таким образом, следует понимать, что на третьей стадии полимеризации получают сополимер этилена, который при объединении со смесью гомополимеров этилена образует ПЭВП согласно изобретению. Предпочтительные сомономеры обсуждаются выше, тем не менее, следует отметить, что особенно предпочтительно, по меньшей мере один альфа-олефин представляет собой бутен.

Третья стадия полимеризации предпочтительно представляет собой стадию газофазной полимеризации, т.е. проводится в газофазном реакторе. Может применять любой подходящий газофазный реактор, известный в данной области техники, такой как газофазный реактор с псевдооживленным слоем.

В газофазных реакторах температура реакционной смеси, в общем случае, находится в диапазоне от 60 до 115°C (например, от 70 до 110°C), давление в реакторе, в общем случае, находится в диапазоне от 10 до 25 бар (от 1,0 до 2,5 МПа), а время пребывания в реакторе, в общем случае, составляет от 1 до 8 часов. В качестве газа традиционно применяют не вступающий во взаимодействие газ, такой как азот или низкокипящие углеводороды, такие как пропан, совместно с мономером (например, с этиленом).

Агент передачи цепи (например, водород), как правило, добавляют на третьей стадии полимеризации, предпочтительно в количествах от 50 до 500 моль H_2 /кмоль этилена.

Отношение количеств, используемых на третьей стадии полимеризации и на первой и второй стадиях полимеризации, в совокупности (т.е. между газофазной полимеризацией и суспензионной полимеризацией), может находиться в диапазоне от 30:70 до 70:30, предпочтительно от 40:60 до 60:40, напри-

мер, от 45:55 до 55:45, например 50:50.

В рамках объема изобретения плотность сополимера этилена предпочтительно должна быть ниже плотности смеси гомополимеров этилена.

Предполимеризация.

Перед стадиями полимеризации, обсуждаемыми выше, можно проводить стадию предполимеризации. Задачей предполимеризации является полимеризация с образованием небольшого количества полимера на катализаторе при низкой температуре и/или низкой концентрации мономера. Благодаря предполимеризации появляется возможность для улучшения рабочих характеристик катализатора в суспензии и/или модификации свойств конечного полимера. Стадию предполимеризации проводят в суспензии.

Таким образом, стадию предполимеризации можно проводить в петлевом реакторе. Таким образом, предполимеризацию предпочтительно проводят в инертном разбавителе, как правило, в углеводородном разбавителе, таком как метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, пентаны, гексаны, гептаны, октаны и т.д., или в их смесях. Предпочтительно, разбавитель представляет собой низкокипящий углеводород, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, или смесь указанных углеводородов.

Температура на стадии предполимеризации, как правило, составляет от 0 до 90°C, предпочтительно от 20 до 80°C и более предпочтительно от 55 до 75°C.

Давление не является критически важным и, как правило, составляет от 1 до 150 бар (от 0,1 до 15 МПа), предпочтительно от 40 до 80 бар (от 4 до 8 МПа).

Количество мономера, как правило, является таким, что на стадии предполимеризации полимеризуют от 0,1 до 1000 граммов мономера на грамм твердого компонента катализатора. Как известно специалистам в данной области техники, не все частицы катализатора, выделяемые из реактора предполимеризации непрерывного действия, содержат одинаковое количество преполимера. Напротив, каждая частица содержит характерное только для нее количество, которое зависит от времени пребывания указанной частицы в реакторе предполимеризации. С учетом того, что некоторые частицы остаются в реакторе в течение относительно продолжительного периода времени, а некоторые - в течение относительно короткого периода, то и количества преполимера в разных частицах отличаются, и некоторые отдельные частицы могут содержать преполимер в количестве, которое выходит за рамки указанных выше пределов. Тем не менее, среднее количество преполимера на катализаторе, как правило, находится в указанных выше пределах.

Молекулярную массу преполимера можно регулировать с применением водорода, что известно в данной области техники. Кроме того, можно использовать антистатические добавки для предотвращения прилипания частиц друг к другу или к стенкам реактора, как описано в WO-A-96/19503 и WO-A-96/32420.

Все компоненты катализатора предпочтительно вводят на стадию предполимеризации, если стадию предполимеризации проводят. Тем не менее, если твердый компонент катализатора и сокатализатор могут быть поданы по отдельности, то допускается, что только часть сокатализатора может быть введена на стадии предполимеризации, а оставшуюся часть вводят на последующих стадиях полимеризации. Кроме того, в указанных случаях на стадии предполимеризации необходимо вводить такое количество сокатализатора, которое позволяет надлежащим образом проводить реакцию полимеризации.

Следует понимать, что в рамках объема изобретения количество полимера, получаемого во время предполимеризации, как правило, составляет 1-5 мас.% относительно конечного мультимодального ПЭВП.

Катализатор.

Полимеризацию проводят в присутствии катализатора полимеризации олефинов. Катализатор может представлять собой любой катализатор, который может обеспечивать получение целевого этиленового полимера. Подходящими катализаторами являются, помимо прочего, катализаторы Циглера-Натта на основе переходного металла, такие как катализаторы на основе титана, циркония и/или ванадия. Катализаторы Циглера-Натта являются эффективными, так как они обеспечивают получение полимеров с широким диапазоном молекулярных масс при высокой производительности.

Катализаторы Циглера-Натта являются предпочтительными в рамках объема изобретения.

Подходящие катализаторы Циглера-Натта предпочтительно содержат соединение магния, соединение алюминия и соединение титана, необязательно на дисперсной подложке.

Дисперсная подложка может представлять собой подложку на основе неорганического оксида, такого как диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид титана, диоксид кремния-оксид алюминия и диоксид кремния-диоксид титана. Предпочтительно подложка представляет собой диоксид кремния.

Средний размер частиц подложки на основе диоксида кремния, как правило, может составлять от 10 до 100 мкм. Тем не менее, было показано, что конкретные преимущества могут быть получены, если подложка имеет медианный размер частиц от 6 до 40 мкм, предпочтительно от 6 до 30 мкм.

Соединение магния представляет собой продукт взаимодействия диалкилмагния со спиртом. Спирт представляет собой линейный или разветвленный алифатический одноатомный спирт. Предпочтительно, спирт содержит от 6 до 16 атомов углерода. Разветвленные спирты являются особенно предпочтительными, и 2-этил-1-гексанол является одним из примеров предпочтительных спиртов. Диалкилмагний мо-

жет представлять собой любое соединение магния, связанного с двумя алкильными группами, которые могут быть одинаковыми или разными. Бутилооктилмагний является одним из предпочтительных примеров диалкилмагния.

Соединение алюминия представляет собой хлорсодержащий алкилалюминий. Особенно предпочтительными соединениями являются дихлориды алкилалюминия и сесквихлориды алкилалюминия.

Соединение титана представляет собой галогенсодержащее соединение титана, предпочтительно хлорсодержащее соединение титана. Особенно предпочтительным соединением титана является тетрахлорид титана.

Катализатор может быть получен путем последовательного приведения носителя в контакт с указанными выше соединениями, как описано в EP-A-688794 или WO-A-99/51646. В качестве альтернативы, он может быть получен путем первоначального получения раствора из компонентов и последующего приведения раствора в контакт с носителем, как описано в WO-A-01/55230.

Другая группа подходящих катализаторов Циглера-Натта содержит соединения титана совместно с галогенидным соединением магния, выступающим в качестве подложки. Таким образом, катализатор содержит соединение титана на подложке дигалогенида магния, такого как дихлорид магния. Указанные катализаторы описаны, например, в WO-A-2005/118655 и EP-A-810235.

Дополнительным типом катализаторов Циглера-Натта являются катализаторы, полученные способом, в котором получают эмульсию, в которой активные компоненты образуют диспергированную, т.е. прерывистую фазу, в эмульсии из по меньшей мере двух жидких фаз. Диспергированная фаза в виде капель отверждается в эмульсии, при этом образуется катализатор в виде твердых частиц. Основы получения указанных типов катализаторов приведены в публикации WO-A-2003/106510 за авторством Borealis.

Катализатор Циглера-Натта, как правило, применяют совместно с активатором. Подходящими активаторами являются соединения алкилметаллов и, в частности, соединения алкилалюминия. Указанные соединения включают галогениды алкилалюминия, такие как дихлорид этилалюминия, хлорид диэтилалюминия, сесквихлорид этилалюминия, хлорид диметилалюминия и т.д. Они также включают соединения триалкилалюминия, такие как триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, тригексилалюминий и три-*n*-октилалюминий. Кроме того, они включают оксисоединения алкилалюминия, такие как метилалюминий-оксан (MAO), гексизобутилалюминий-оксан (HIBAO) и тетраизобутилалюминий-оксан (TIBAO). Также можно применять другие соединения алкилалюминия, такие как изопренилалюминий. Особенно предпочтительными активаторами являются соединения триалкилалюминия, среди которых особенно подходящими являются триэтилалюминий, триметилалюминий и триизобутилалюминий.

Количество применяемого активатора зависит от конкретного катализатора и активатора. Как правило, триэтилалюминий применяют в таком количестве, что мольное отношение алюминия к переходному металлу, например, Al/Ti, составляет от 1 до 1000, предпочтительно от 3 до 100 и, в частности, от примерно 5 до примерно 30 моль/моль.

При получении мультимодального ПЭВП согласно настоящему изобретению предпочтительно применяют стадию получения смеси, где композицию базовой смолы, т.е. смесь, которую, как правило, получают в виде порошковой базовой смолы в реакторе, экструдируют с применением экструдера и затем гранулируют с образованием полимерных гранул способом, известным в данной области техники.

Полиэтиленовая композиция может также содержать незначительные количества добавок, таких как пигменты, нуклеирующие агенты, антистатические агенты, наполнители, антиокислители и т.д., в общем случае, в количествах вплоть до 10% по массе, предпочтительно вплоть до 5% по массе.

Добавки или другие полимерные компоненты необязательно можно добавлять в композицию на стадии получения смеси в количестве, таком как описано выше. Предпочтительно композицию согласно изобретению, полученную в реакторе, смешивают в экструдере совместно с добавками способом, известным в данной области техники.

Мультимодальный ПЭВП согласно изобретению также можно объединять с другими полимерными компонентами, такими как другие полимеры согласно изобретению, с другими ПЭВП или с другими полимерами, такими как ЛПЭНП или ПЭНП. Тем не менее, изделия согласно изобретению, такие как крышки и укупорочные средства, предпочтительно содержат по меньшей мере 75 мас.%, например, по меньшей мере 90 мас.% полимера согласно изобретению, например, по меньшей мере 95 мас.%. В одном из вариантов реализации изделия состоят по существу из полимера согласно изобретению. Термин "состоит по существу из" означает, что полимер согласно изобретению является единственным присутствующим "применяемым не в качестве добавки" полиолефином. Тем не менее, следует понимать, что указанный полимер может содержать стандартные полимерные добавки, некоторые из которых могут содержаться на подложке полиолефина (так называемая маточная смесь, хорошо известная в данной области техники). Термин "состоит по существу из" не исключает наличия указанной добавки на подложке.

Применения.

Кроме того, настоящее изобретение относится к изделию, изготовленному литьем под давлением или прессованием, предпочтительно к крышке или укупорочному средству, содержащему ПЭВП, такой как описано выше, и к применению указанной полиэтиленовой композиции для производства изделия,

изготовленного литьем под давлением или прессованием, предпочтительно крышки или укупорочного средства. Предпочтительно изделия изготавливают литьем под давлением.

Литье под давлением композиции, описанной выше в настоящем документе, может проводить с применением любого традиционного оборудования для литья под давлением. Типовой способ литья под давлением можно проводить при температуре от 190 до 275°C.

Предпочтительно, композицию согласно изобретению применяют для изготовления крышек или укупорочных изделий.

Крышки и укупорочные средства согласно изобретению могут иметь обычный размер и предназначены, таким образом, для бутылок и т.д. Они имеют внешний диаметр примерно от 2 до 8 см (измеренный по твердой верхней поверхности крышки) в зависимости от бутылки и обеспечены резьбой. Высота крышки может составлять от 0,8 до 3 см.

Крышки и укупорочные средства могут быть обеспечены совместно с отрывными лентами, от которых отделяют крышку во время первого вскрытия, что хорошо известно в данной области техники. Крышки также могут быть обеспечены совместно с прокладками.

Таким образом, согласно другому аспекту в изобретении предложена крышка или укупорочное средство, такая(-ое) как определено выше, навинчиваемая(-ое) на контейнер для напитка, содержащий напиток, который создает внутреннее давление на крышку. Таким образом, предпочтительно изобретение относится к крышке согласно изобретению, навинчиваемой на контейнер для напитка, содержащий газированный напиток. Контейнер для напитка, как таковой, может быть изготовлен традиционными способами, например, с применением ПЭТ.

Следует понимать, что любой параметр, указанный выше, измеряют согласно испытаниям, подробно описанным далее. Для любого параметра, если описаны более узкие и общие варианты реализации, то указанные варианты реализации описаны совместно с более узкими и общими вариантами реализации других параметров.

Далее настоящее изобретение будет описано при помощи следующих неограничивающих примеров.

Способы испытаний.

Скорость течения расплава.

Скорость течения расплава (MFR) определяли согласно ISO 1133 и указывали в г/10 мин. MFR является показателем вязкости расплава полимера. В случае ПЭ MFR определяли при 190°C. Нагрузку, при которой определяют скорость течения расплава, обычно указывают в виде нижнего индекса, например MFR₂ измеряют при нагрузке 2,16 кг (условие D), MFR₅ измеряют при нагрузке 5 кг (условие T), или MFR₂₁ измеряют при нагрузке 21,6 кг (условие G).

FRR определяли как отношение скоростей течения расплава при разных нагрузках.

FRR 21/5 представляет собой отношение MFR₂₁ к MFR₅.

FRR 21/2 представляет собой отношение MFR₂₁ к MFR₂.

Плотность.

Плотность полимера измеряли согласно ISO 1183 / 1872-2B.

Для задач настоящего изобретения плотность смеси может быть рассчитана по плотностям компонентов в соответствии с уравнением:

$$\rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

где ρ_b представляет собой плотность смеси,

w_i представляет собой массовую долю компонента "i" в смеси, и

ρ_i представляет собой плотность компонента "i".

Количественная оценка микроструктуры путем ЯМР-спектроскопии.

Количественную спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) применяли для количественной оценки содержания сомономеров в полимерах.

Спектры количественного $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР получали в расплаве на ЯМР-спектрометре Bruker Advance III 500 при 500,13 и 125,76 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно. Все спектры получали с использованием 7 мм оптимизированной для ^{13}C головки зонда при вращении образца под магическим углом (MAS) при 150°C с использованием газообразного азота во всех пневматических узлах. Помещали примерно 200 мг вещества в ротор MAS из диоксида циркония с внешним диаметром 7 мм и вращали при 4 кГц. Использовали стандартное одноимпульсное возбуждение в режиме нестационарного ЯЭО с коротким временем ожидания восстановления в 3 с {pollard04, klimke06} с применением схемы развязки RS-HEPT {fillip05, griffin07}. В целом, для одного спектра записывали 1024 (1k) перехода. Указанный набор параметров выбирали благодаря высокой чувствительности к низкому содержанию сомономеров.

Обрабатывали спектры количественного $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР, интегрировали и определяли количественные характеристики при помощи специальных программ автоматизации спектрального анализа. Для всех химических сдвигов проводили внутреннюю привязку к основному сигналу метилена (δ^+) при 30,00 ppm {randall89}.

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие встраиванию 1-бутена (randall89), и вычисляли содержание всех других мономеров, присутствующих в полимере.

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие изолированному встраиванию 1-бутена, т.е. последовательности сомономеров ЭЭБЭЭ. Уровень изолированного встраивания 1-бутена количественно оценивали путем интегрирования сигнала при 39,84 ppm, который соответствовал участкам *B2, с учетом числа указанных участков на один сомономер:

$$B = I_{*B2}$$

Так как другие сигналы, соответствующие другим последовательностям сомономеров, т.е. последовательному встраиванию сомономера, отсутствовали, то общее содержание 1-бутенового сомономера вычисляли исключительно по числу последовательностей с изолированным 1-бутеном:

$$B_{\text{общ}} = B$$

Относительное содержание этилена количественно оценивали путем интегрирования основного сигнала метилена (δ^+) при 30,00 ppm:

$$E = (1/2) * I_{\delta^+}$$

Общее содержание этиленового сомономера вычисляли по основному сигналу метилена с учетом звеньев этилена, присутствующих в других наблюдаемых последовательностях сомономеров или концевых группах:

$$E_{\text{общ}} = E + (5/2) * B$$

Общую мольную долю 1-бутена в полимере вычисляли следующим образом:

$$fB = (B_{\text{общ}} / (E_{\text{общ}} + B_{\text{общ}}))$$

Общий уровень встраивания сомономера 1-бутена в мольных процентах вычисляли по мольной доле стандартным способом:

$$B \text{ [мол.\%]} = 100 * fB$$

Общий уровень встраивания сомономера 1-бутена в массовых процентах вычисляли по мольной доле стандартным способом:

$$B \text{ [масс.\%]} = 100 * (fB * 56,11) / ((fB * 56,11) + (fH * 84,16) + ((1 - (fB + fH)) * 28,05))$$

Подробное описание указанных способов можно найти в Klimke et al. *Macromol. Chem. Phys.* 2006;207:382, Pollard et al. *Macromolecules* 2004;37:813, Filip et al. *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239, Griffin et al. *Mag. Res. in Chem.* 2007 45, S1, S198, и J. Randall *Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201.

Молекулярная масса.

Средние молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение (M_n , M_w , M_z , MMP)

Средние молекулярные массы (M_z , M_w и M_n), молекулярно-массовое распределение (MMP) и его ширину, описанную коэффициентом полидисперсности, $PDI = M_w/M_n$ (где M_n представляет собой среднечисловую молекулярную массу, и M_w представляет собой среднемассовую молекулярную массу), определяли путем гель-проникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-12 с использованием следующих формул:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (3)$$

Для постоянного объема элюирования интервал ΔV_i , где A_i и M_i представляют собой площадь фрагмента хроматографического пика и молекулярную массу полиолефина (ММ), соответственно, связан с объемом элюирования, V_i , где N соответствует числу экспериментальных точек, полученных на хроматограмме между пределами интегрирования.

Использовали устройство для высокотемпературной ГПХ, оборудованное либо инфракрасным (ИК) детектором (IR4 или IR5 производства PolymerChar (Valencia, Spain), либо дифференциальным рефрактометром (RI) производства Agilent Technologies, и колонками 3 x Agilent-PLgel Olexis и 1x Agilent-PLgel Olexis Guard. В качестве растворителя и подвижной фазы использовали 1,2,4-трихлорбензол (ТХБ), стабилизированный 250 мг/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола). Хроматографическую систему эксплуатировали при 160°C при постоянном расходе 1 мл/мин. Для анализа вводили 200 мкл раствора образца. Сбор данных проводили при помощи либо программного обеспечения Agilent CIRRUS версии 3.3, либо контрольного программного обеспечения PolymerChar GPC-IR.

Калибровали набор колонок путем универсальной калибровки (согласно ISO 16014-2:2003) с ис-

пользованием 19 стандартов полистирола (ПС) с узким ММД в диапазоне от 0,5 кг/моль до 11500 кг/моль. Растворяли стандарты ПС при комнатной температуре в течение нескольких часов. Молекулярную массу пика полистирола переводили в молекулярную массу полиолефина с использованием уравнения Марка-Куна-Хаувинка и следующих констант Марка-Куна-Хаувинка:

$$K_{ПС} = 19 \times 10^{-3} \text{ мл/г}, a_{ПС} = 0,655$$

$$K_{ПЭ} = 39 \times 10^{-3} \text{ мл/г}, a_{ПЭ} = 0,725$$

$$K_{ПП} = 19 \times 10^{-3} \text{ мл/г}, a_{ПП} = 0,725$$

Для подстановки данных калибровки использовали полиномиальное преобразование третьего порядка.

Все образцы получали в концентрации в диапазоне 0,5-1 мг/мл и растворяли при 160°C в течение 2,5 ч в случае ПП или 3 ч в случае ПЭ при непрерывном осторожном встряхивании.

Стойкость к растрескиванию под напряжением в условиях окружающей среды

Стойкость к растрескиванию под напряжением в условиях окружающей среды (ESCR) может быть измерена способом испытания на ползучесть с полным надрезом (FNCT) согласно ISO/DIS 16770 при 50°C при глубине надреза 1 мм и размерах образца 6 мм × 6 мм × 90 мм. В качестве растворителя использовали 2 масс.% Argcoral N110 в деионизированной воде. Использовали образцы, изготовленные прессованием (ISO 1872-2), скорость охлаждения при прессовании: 15 К/мин. Время до разрушения (t_f) измеряли при 4 разных уровнях напряжения (σ) в диапазоне 5-7 МПа. Проводили линейную аппроксимацию графика зависимости $\log(t_f)$ от $\log(\sigma)$ и получали уравнение вида $\log(t_f) = A \log(\sigma) + B$. Затем вычисляли значение FNCT при напряжении 6 МПа путем линейной интерполяции с использованием уравнения и указывали как FNCT (6 МПа, 50°C).

Модуль упругости при растяжении

Свойства растяжения измеряли для образцов, изготовленных литьем под давлением, согласно ISO 527-2, тип образца многоцелевой брусок 1А, толщина 4 мм. Измеряли модуль упругости при скорости 1 мм/мин. Подготовку образцов проводили согласно ISO 1872-2.

Реологические измерения.

Определение SHI (2.7/210).

Реологические свойства полимеров определяли при помощи реометра Anton Paar MCR 501. Проводили измерения с использованием диска из образца полимера, изготовленного прессованием. Диск имел толщину примерно 2 мм и диаметр 26 мм. Помещали диск в устройство и грели при заданной температуре 190°C в атмосфере азота. Затем выдерживали образец расплавленного полимера при 190°C в течение 5 минут для обеспечения равномерного плавления. Проводили развертку по частоте от 628 рад/с до 0,01 рад/с. Проводили измерение в логарифмическом режиме, используя 5 измерительных точек на частотную декаду. Реометр с геометрией плита-плита диаметром 25 мм, зазор 1,3 мм (положение для удаления избытка образца 1,4 мм), и растяжение находилось в пределах диапазона линейной вязкоупругости, как правило, <10%. В результате измерений получают значения динамического модуля упругости (G') и модуля потерь (G''), а также зависимость абсолютного значения комплексной вязкости (η^*) от частоты (ω) или абсолютное значение комплексного модуля упругости (G^*).

$$\eta^* = \sqrt{(G'^2 + G''^2)} / \omega$$

$$G^* = \sqrt{(G'^2 + G''^2)}$$

Согласно правилу Кокса-Мерца комплексная функция вязкости, $\eta^*(\omega)$, совпадает с традиционной функцией вязкости (зависимость вязкости от скорости сдвига), если частота выражена в рад/с. Если указанное эмпирическое уравнение верно, то абсолютное значение комплексного модуля упругости соответствует напряжению сдвига при традиционном измерении вязкости (то есть в состоянии покоя). Это означает, что функция $\eta^*(G^*)$ совпадает с зависимостью вязкости от сдвигового напряжения.

В предложенном способе вязкость при низком сдвиговом напряжении, или η^* при низком G^* (которую используют в качестве приближения так называемой нулевой вязкости), используют как меру средней молекулярной массы. С другой стороны, снижение вязкости при сдвиге, т.е. уменьшение вязкости при снижении G^* , становится более выраженным при более широком молекулярно-массовом распределении. Эта характеристика может быть приблизительно оценена путем определения так называемого коэффициента снижения вязкости при сдвиге, SHI, который представляет собой отношение вязкостей при двух разных сдвиговых напряжениях. В приведенных ниже примерах использовали модули упругости при сдвиге (или G^*) 2,7 кПа и 210 кПа. Таким образом:

$$SHI_{2,7/210} = \eta^*_{2,7} / \eta^*_{210}$$

где $\eta^*_{2,7}$ представляет собой комплексную вязкость при $G^* = 2,7$ кПа, и

η^*_{210} представляет собой комплексную вязкость при $G^* = 210$ кПа.

Определение SHI (5/300).

$$SHI_{5/300} = \eta^*_{5}/\eta^*_{300}$$

η^*_{5} представляет собой комплексную вязкость при $G^* = 5,0$ кПа, и

η^*_{300} представляет собой комплексную вязкость при $G^* = 300$ кПа.

Так как G^* при 300 кПа выходит за рамки экспериментального диапазона, требуется экстраполяция G^* на 300 кПа. Ее проводят при помощи программного обеспечения Rheoplus, разработанного Anton Paar. Проводят логарифмическую интерполяцию на основе следующего уравнения:

$$\text{Log}(y) = \text{log}(y_i) + (\text{log}(x) - \text{log}(x_i)) \times (\text{log}(y_{ii}) - \text{log}(y_i)) / (\text{log}(x_{ii}) - \text{log}(x_i))$$

y представляет собой комплексную вязкость η^* в Па·с, и

x представляет собой комплексный модуль упругости при сдвиге G^* в Па.

Для вычисления η^*_{300} проводят экстраполяцию G^* на 300 кПа по двум точкам угловой частоты при 0,0100 и 0,0158 рад/с.

y_i и y_{ii} представляют собой два значения η^* , и x_i и x_{ii} представляют собой значения G^* для двух точек угловой частоты 0,0100 и 0,0158 рад/с. Значения y_i , y_{ii} , x_i и x_{ii} доступны экспериментально. Для ограничения погрешности экстраполяции вычисляемое значение ограничено пределами 10% от значения G^* для последней экспериментальной точки.

Испытание текучести в спиральной форме.

Испытание текучести в спиральной форме проводили на устройстве литья под давлением Engel ES330/65 сс90 и спиральной формы под давлением 1000 бар (100 МПа);

диаметр винта: 35 мм;

мах. рабочий объем поршня: 150 см³;

форма инструмента: овальная форма; предоставлен Axhicon; толщина 2 мм, ширина: 5 мм;

температура в камере предварительной подготовки и матрице: 220°C;

температура в зоне 2/зоне 3/зоне 4/зоне 5: 220°C/230°C/225°C/200°C;

цикл впрыскивания: время впрыскивания, включая выдержку: 15 с;

время охлаждения: 15 с;

давление впрыскивания: зависит от заданной длины исследуемого материала;

давление при выдерживании = давление впрыскивания;

скорость вращения винта: 30 об./мин;

давление в системе: 160 бар (16 МПа);

способ введения: ход дозирующего поршня должен быть установлен таким образом, чтобы винт останавливался за 20 мм до конечного положения по завершении нагнетания давления во время выдерживания;

температура инструмента: 40°C.

Длину потока в спиральной форме можно определять сразу после операции впрыскивания.

Экспериментальная часть.

Получение катализатора.

Получение комплекса.

В реактор добавляли 87 кг толуола. Затем в реактор добавляли 45,5 кг Bomag A в гептане. Затем в реактор вводили 161 кг 99,8% 2-этил-1-гексанола с расходом 24-40 кг/ч. Мольное отношение BOMAG-A к 2-этил-1-гексанолу составляло 1:1,83.

Получение твердого компонента катализатора.

В реактор для получения катализатора помещали 275 кг диоксида кремния (ES747JR производства Crossfield, имеющего средний размер частиц 20 мм), активированного при 600°C в атмосфере азота. Затем в реактор добавляли 411 кг 20% EADC (2,0 ммоль/г диоксида кремния), разбавленного в 555 л пентана, при температуре окружающей среды в течение одного часа. Затем повышали температуру до 35°C и перемешивали при этом обработанный диоксид кремния в течение одного часа. Сушили диоксид кремния при 50°C в течение 8,5 ч. Затем добавляли 655 кг комплекса, полученного как описано выше (2 ммоль Mg/г диоксида кремния), при 23°C в течение десяти минут. В реактор добавляли 86 кг пентана при 22°C в течение десяти минут. Перемешивали суспензию в течение 8 ч при 50°C. Наконец, добавляли 52 кг TiCl₄ в течение 0,5 ч при 45°C. Перемешивали суспензию при 40°C в течение пяти часов. Затем сушили катализатор, продувая азот.

Получение мультимодального ПЭВП согласно изобретению (IE1 - IE3).

Получали три примера согласно изобретению (от IE1 до IE3) трехстадийным способом полимеризации в условиях, отмеченных в табл. 1, с применением катализатора, такого как определено выше. Свойства разных фракций и конечного ПЭВП также приведены в табл. 1. Данные текучести расплава приведены в табл. 3. Данные молекулярной массы и содержания сомономеров показаны в табл. 4 и 5. Другие свойства полученных ПЭВП приведены в табл. 6-8.

Таблица 1

Данные получения предложенного ПЭВП

	IE1	IE2	IE3
Петлевой реактор A21			
Темп. (°C)	95	95	95
Отношение H2/C2 (моль/кмоль)	549,1	566,2	601,6
Отн. кол-во реагентов (%)	25,5	25,7	25,8
MFR2 (г/10 мин)	112	184	202
Петлевой реактор A2			
Темп. (°C)	95	95	95
Отношение H2/C2 (моль/кмоль)	486,2	481,8	489,1
Отношение C4/C2 (моль/кмоль)	0	0	0
Отн. кол-во реагентов (%)	34,5	34,5	34,5
MFR2 (г/10 мин)	352	360	280
A3 GPR (газофазный реактор)			
Темп. (°C)	80	80	80
Отношение H2/C2 (моль/кмоль)	135,2	151,2	208,5
Отношение C4/C2 (моль/кмоль)	83,7	81,3	76,2
Отношение C6/C2 (моль/кмоль)	0	0	0
Отн. кол-во реагентов (%)	40	40	40
Пеллета			
MFR2 (г/10 мин)	0,65	0,77	1,27
MFR5 (г/10 мин)	2,9	3,32	4,9
Плотность (кг/м ³)	955,6	955,6	956,7

Получение ПЭВП сравнения (CE1).

Проводили двустадийную полимеризацию с применением катализатора, такого как описано в примере 1 в WO 2014/180989. Свойства показаны в табл. 2. Данные текучести расплава приведены в табл. 3. Данные молекулярной массы и содержания сомономеров показаны в табл. 4 и 5. Другие свойства полученных ПЭВП приведены в табл. 6-8.

Таблица 2

Свойства ПЭВП сравнения

	CE1
Петлевой реактор	
Отн. кол-во реагентов, %	47,4
GPR	
Отн. кол-во реагентов, %	50,4
Пеллета	
Плотность, кг/м ³	954,2
MFR ₂ , г/10 мин	1,35
MFR ₅ , г/10 мин	4,94

Таблица 3

Данные текучести расплава

	MFR ₂ (г/10 мин)	MFR ₅ (г/10 мин)	MFR ₂₁ (г/10 мин)	FRR(21/5)	FRR(21/2)
IE1	0,65	2,9	71,9	24,8	110,6
IE2	0,77	3,3	79,6	24,0	103,4
IE3	1,27	4,9	112,2	22,9	88,3
CE1	1,35	4,94	88,9	18,0	65

Таблица 4

Данные молекулярной массы

	Mn (кДа)	Mw (кДа)	Mz (кДа)	Mv (кДа)	Mw/Mn	Mz/Mn
IE1	6670	137500	762000	89300	20,6	114,2
IE2	6635	133000	744500	86650	20,1	112,2
IE3	6470	122000	695500	79450	18,8	107,5
CE1	7000	114000	624000	84000	16,3	89,4

Таблица 5

Данные содержания сомономера

	сомономер	мол. %	масс. %
IE1	бутен	0,48	0,95
IE2	бутен	0,47	0,94
IE3	бутен	0,46	0,91
CE1	бутен	0,55	1,09

Таблица 6

Реологические данные

		IE1	IE2	IE3	CE1
SHI (0 / 50)	[~]	15,4	14,49	14,38	7,15
SHI (0 / 100)	[~]	36,05	33,45	32,64	13,9
SHI (2.7 / 210)	[~]	45,13	41,17	40,8*	20,46
SHI (5 / 300)*	[~]	75,4	66,0	66,5	32,8
эта 0	[Па.с]	48890	40670	26500	26530
эта (0,05 рад/с)	[Па.с]	21465	18773	13213	17337
эта (300 рад/с)	[Па.с]	573	556	482	702

(*) значения вычислены путем экстраполяции динамических реологических кривых.

Таблица 7

Текучесть материалов на основе ПЭ в испытании текучести в спиральной форме

Свойства текучести в спиральной форме	Р, бар (МПа)	IE1		IE2		IE3		CE1	
Температура расплава, °С		190	230	190	230	190	230	190	220
Длина потока, мм	600 (60)	263	312	272	320	293	347		
	1000 (100)	407	471	420	479	443	517	389	439
	1400 (140)	555	631	574	634	598	682		

Таблица 8

Механические характеристики

	FNCT (6 МПа, 50 °С), ч	Модуль упругости при растяжении (МПа) (± СКО)
IE1	98	905 (±9)
IE2	102	903 (±5)
IE3	32	937 (±4)
CE1	56,8	916

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения мультимодального полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), имеющего скорость течения расплава (MFR_2) от 0,5 до 1,3 г/10 мин, MFR_5 от 2,5 до 12 г/10 мин и стойкость к растрескиванию под напряжением (FNCT) (6 МПа, 50°С) по меньшей мере 50 ч, включающий:

(i) полимеризацию этилена на первой стадии полимеризации в присутствии катализатора Циглера-Натта для получения первого гомополимера этилена, имеющего MFR_2 от 10 до 500 г/10 мин;

(ii) полимеризацию этилена на второй стадии полимеризации в присутствии указанного катализатора и указанного первого гомополимера этилена для получения смеси гомополимеров этилена, содержащей указанный первый гомополимер этилена и второй гомополимер этилена, где указанная смесь имеет MFR_2 от 50 до 1000 г/10 мин; и

(iii) полимеризацию этилена и по меньшей мере одного альфа-олефинового сомономера на третьей стадии полимеризации в присутствии указанного катализатора и указанной смеси гомополимеров этилена с получением указанного мультимодального ПЭВП.

2. Способ по п.1, в котором указанную первую стадию полимеризации и/или указанную вторую стадию полимеризации проводят в суспензионном петлевом реакторе.

3. Способ по п.1 или 2, в котором указанную третью стадию полимеризации проводят в газофазном реакторе.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором по меньшей мере один указанный альфа-олефин содержит от 3 до 12 атомов углерода и предпочтительно выбран из группы, состоящей из 1-бутена, 1-гексена и 1-октена, более предпочтительно из 1-бутена.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором указанный мультимодальный ПЭВП имеет плотность от 950 до 960 кг/м³.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором указанный мультимодальный ПЭВП имеет модуль упругости при растяжении по меньшей мере 850 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 900 МПа.

7. Мультимодальный полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), имеющий скорость течения расплава (MFR₂) от 0,5 до 1,3 г/10 мин, MFR₅ от 2,5 до 12 г/10 мин и FNCT (6 МПа, 50°C) по меньшей мере 50 ч, полученный способом, таким как определено в любом из пп.1-6.

8. Мультимодальный полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), имеющий плотность от 940 до 970 кг/м³, скорость течения расплава (MFR₂) от 0,5 до 1,3 г/10 мин, MFR₅ от 2,5 до 12 г/10 мин и FNCT (6 МПа, 50°C) по меньшей мере 50 ч, где указанный ПЭВП содержит компонент низкомолекулярного гомополимера этилена и компонент высокомолекулярного сополимера этилена, причем указанный ПЭВП имеет Mz/Mn по меньшей мере 95 и/или Mz по меньшей мере 680000, и причём указанный компонент низкомолекулярного гомополимера этилена представляет собой смесь гомополимеров этилена, содержащую первый гомополимер этилена и второй гомополимер этилена.

9. Изделие, изготовленное литьем под давлением или прессованием, содержащее мультимодальный ПЭВП, такой как определено в любом из пп.1-8.

10. Изделие, представляющее собой крышку или укупорочное средство, содержащее мультимодальный ПЭВП, такой как определено в любом из пп.1-8.

11. Способ получения изделия, изготовленного литьем под давлением или прессованием, включающий:

получение мультимодального ПЭВП, такого как определено в любом из пп.1-8; и

литье под давлением или прессование мультимодального ПЭВП с получением указанного изделия.

12. Способ получения изделия, изготовленного литьем под давлением или прессованием, такого как определено в п.11, в котором указанный мультимодальный ПЭВП гранулируют с получением гранул перед литьем под давлением или прессованием с получением указанного изделия.

13. Способ получения изделия, изготовленного литьем под давлением или прессованием, такого как определено в п.11, в котором указанное изделие представляет собой крышку или укупорочное средство.

14. Применение мультимодального ПЭВП, такого как определено в любом из пп.1-8, для получения изделия литьем под давлением или прессованием.

15. Применение мультимодального ПЭВП, такого как определено в п.14, в котором указанное изделие представляет собой крышку или укупорочное средство.

