

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202490152** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.03.25

(51) Int. Cl. **C08L 23/04** (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.07.07

(54) **ПОЛИЭТИЛЕН ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ СШИТОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА (ПЭ-С)**

(31) **21184421.2**

(32) **2021.07.08**

(33) **EP**

(86) **PST/EP2022/068950**

(87) **WO 2023/280997 2023.01.12**

(71) Заявитель:
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:

Каскон Сара, Помахина Елена (AT)

(74) Представитель:

**Билык А.В., Поликарпов А.В.,
Соколова М.В., Путинцев А.И.,
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Дмитриев
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)**

(57) Полиэтилен (ПЭ) для производства сшитого полиэтилена (ПЭ-С), обладающий благоприятным балансом свойств ненасыщенности и технологичности, способы получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С) из указанного полиэтилена (ПЭ) и полученный таким образом сшитый полиэтилен (ПЭ-С).

202490152

A1

A1

202490152

Полиэтилен для использования в производстве сшитого полиэтилена (ПЭ-С)

Настоящее изобретение относится к полиэтилену (ПЭ) для производства сшитого полиэтилена (ПЭ-С), способу получения такого полиэтилена (ПЭ), способу получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С) из указанного полиэтилена (ПЭ) и применению указанного полиэтилена для производства сшитого полиэтилена.

Уровень техники

Известно, что для изготовления труб используют сшитый полиэтилен (ПЭ-С). Сшитый полиэтилен может быть получен разными путями. Если сшивание осуществляют с помощью пероксида с помощью так называемого процесса Энгеля, то получают сшитый полиэтилен, называемый «ПЭ-Са». При термической обработке пероксид разлагается на радикалы, которые, в свою очередь, отрывают атомы водорода от полимерных цепей и тем самым генерируют радикалы на атомах углерода внутри полимерных цепей. Радикалы на атомах углерода соседних полимерных цепей могут образовывать углерод-углеродную связь и тем самым соединять две полимерные цепи.

Если сшивание осуществляют в присутствии силана, то получают сшитый полиэтилен, называемый «ПЭ-Сб». Соседние полиэтиленовые цепи соединяют с помощью мостиков Si-O-Si.

Если осуществляют сшивание твердой трубы с помощью облучения электронным пучком, то получают сшитый полиэтилен, называемый «ПЭ-Сс».

Недавно были разработаны другие технологии получения ПЭ-С, например, так называемый процесс Любонила, когда полиэтилен сшивают с помощью предварительно добавленных азосоединений после экструзии в горячей соляной ванне, с получением сшитого полиэтилена, называемого «ПЭ-Сд».

Кроме того, были разработаны различные методы, которые сочетают преимущества достижения сшивания в расплавленном состоянии, как в случае ПЭ-Са, с преимуществами достижения сшивания после формирования изделия, как в случае ПЭ-Сс. Один из таких процессов, разработанный компанией Uronor (SE), включает экструзию полиэтилена с фотоинициатором и факультативным сшивающим агентом перед проведением стадии сшивания с помощью УФ-излучения после экструзии в расплавленном состоянии. Такой процесс, часто называемый «ПЭ-Се», описан, в частности, в WO 2015/162155 A1,

WO 2014/177435 A1 и WO 2018/054515 A1. В альтернативном процессе, в котором исключены генераторы радикалов, полиэтилен может быть экструдирован вместе со сшивающим агентом и затем подвергнут сшиванию в инфракрасной печи. Такой процесс описан в WO 2016/170016 A1.

Выбор полиэтилена для использования в каждой из этих технологий является тонко сбалансированной наукой. Например, для применения в ПЭ-Са в EP 1587858 A1 раскрыто использование микрогранул, которые содержат полиэтилены, имеющие определенную плотность и ПТР₂, для сшивания ПЭ-Са. В то время как эти микрогранулы обладают полезными свойствами, использование новых полиэтиленов в новых формах позволяет еще больше разнообразить и даже улучшить процессы.

Для так называемых процессов ПЭ-Се необходимы полиэтилены, обладающие благоприятным сочетанием свойств технологичности (то есть реологических свойств), чтобы расплавленные изделия, часто трубы, не провисали и не деформировались во время сшивания в расплавленном состоянии. Кроме того, из-за характера сшивания в условиях ПЭ-Се было обнаружено, что определенные уровни ненасыщенности являются полезными.

Соответственно, сохраняется необходимость в разработке новых марок полиэтилена, которые подходят для недавно разработанных процессов ПЭ-Се, а также для более традиционных процессов ПЭ-Са.

Данное изобретение основано на таком полиэтилене, который пригоден как для процессов, в которых сшивание происходит в расплавленном состоянии, так и для более традиционных процессов на основе пероксида, особенно когда пероксид добавляют к полиэтилену в виде реакторного порошка.

Сущность изобретения

Соответственно, изобретение относится к полиэтилену (ПЭ) для производства сшитого полиэтилена (ПЭ-С), где полиэтилен (ПЭ) соответствует неравенству (I):

$$1 \leq ИН \times ИТ < 20 \quad (I)$$

где индекс ненасыщенности (ИН) определяют по формуле (i),

$$ИН = \frac{10^7}{M_w \times [\text{винил}]} \quad (i)$$

в которой

M_w представляет собой среднемассовую молекулярную массу полиэтилена (ПЭ), измеренную с помощью гель-проникающей хроматографии, выраженную в единицах г/моль;

[винил] представляет собой концентрацию винильных групп на 1000 СН_n углеродов полиэтилена (ПЭ), измеренную с помощью ¹Н-ЯМР спектроскопии;

а индекс технологичности (ИТ) определяют по формуле (ii):

$$\text{ИТ} = \frac{\text{ПТР}_{21}}{F_{120}} \text{ (ii)}$$

в которой

ПТР₂₁ представляет собой показатель текучести расплава полиэтилена (ПЭ), измеренный в соответствии с ISO 1333 при 190°C при нагрузке 21,6 кг, выраженный в единицах г/10 мин;

F₁₂₀ представляет собой прочность расплава полиэтилена (ПЭ), измеренную в соответствии с ISO 16790:2021 при давлении в матрице 12 МПа (120 бар), выраженную в единицах сН.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к первому способу получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С), включающему следующие стадии:

а) вымачивание полиэтилена (ПЭ) согласно настоящему изобретению в форме реакторного порошка в жидком перексиде,

б) экструдирование вымоченного полиэтиленового порошка в экструдере, тем самым получая сшитый полиэтилен (ПЭ-С).

В еще одном аспекте изобретение относится ко второму способу получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С), в котором сшивание осуществляют путем воздействия излучения на композицию (С), содержащую полиэтилен (ПЭ) согласно данному изобретению в расплавленном состоянии.

В другом аспекте изобретение относится к сшитому полиэтилену (ПЭ-С), который можно получить способами, описанными в изобретении.

В еще одном аспекте изобретение относится к трубе из сшитого полиэтилена, содержащей по меньшей мере 90 масс.% сшитого полиэтилена (ПЭ-С) согласно настоящему изобретению, при этом труба произведена либо по первому способу настоящего изобретения, в котором стадия б) представляет собой стадию экструзии трубы, либо по второму способу изобретения, в котором стадию экструзии трубы проводят перед стадией сшивания.

В заключительном аспекте изобретение относится к применению полиэтилена (ПЭ) согласно настоящему изобретению для производства сшитого полиэтилена (ПЭ-С).

Определения

Если не определено иное, все технические и научные термины, используемые в данном документе, имеют то же значение, которое обычно понятно человеку, обладающему обычными навыками в той области техники, к которой относится изобретение. Несмотря на то, что любые способы и материалы, аналогичные или эквивалентные описанным в данном документе, могут быть использованы на практике для испытания данного изобретения, предпочтительные материалы и способы описаны в данном документе. В описании и формуле данного изобретения использована следующая терминология в соответствии с определениями, изложенными ниже.

Если явно не указано иное, использование терминов в единственном числе относится к одному или более.

«Гомополимер этилена» обозначает полимер, состоящий по существу из мономерных звеньев этилена. В связи с требованиями крупномасштабной полимеризации может оказаться возможным, что гомополимер этилена включает незначительные количества сомономерных звеньев, которые обычно составляют менее 0,05 мол.%, наиболее предпочтительно менее 0,01 мол.% гомополимера этилена.

Полимер обозначен как «сополимер этилена», если полимер получен из мономерных звеньев этилена и по меньшей мере одного альфа-олефинового сомономера, в котором этиленовый мономер присутствует в содержании по меньшей мере 50 мол.%. Альфа-олефиновый сомономер предпочтительно выбирают из альфа-олефиновых сомономеров с 4-12 атомами углерода (то есть из C4 - C12 альфа-олефинов).

После (со)полимеризации этилена в одном или более реакторах полученный полиэтилен обычно удаляют из реактора в виде реакторного порошка, также известного как полиэтиленовый пух. Известны и другие формы полиэтиленового порошка, при этом реакторный порошок впоследствии гранулируют, а затем вновь перемалывают в порошкообразную форму. В контексте данного изобретения реакторный порошок относится к полиэтиленовому порошку, который не подвергался компаундированию, экструзии, гранулированию или любому другому процессу, в результате которого физическая форма реакторного порошка могла быть изменена.

Подробное описание

Полиэтилен (ПЭ)

Полиэтилен (ПЭ) в первую очередь определяют с помощью произведения его индекса ненасыщенности (ИН) и индекса технологичности (ИТ), определяемых соответственно по формулам (i) и (ii):

$$ИН = \frac{10^7}{M_w \times [\text{винил}]} \quad (i)$$

$$ИТ = \frac{ПТР_{21}}{F_{120}} \quad (ii)$$

в которых

M_w представляет собой среднемассовую молекулярную массу полиэтилена (ПЭ), измеренную с помощью гель-проникающей хроматографии, выраженную в единицах г/моль;

[винил] представляет собой концентрацию винильных групп на 1000 C_nH_{2n} углеродов полиэтилена (ПЭ), измеренную с помощью 1H -ЯМР спектроскопии;

$ПТР_{21}$ представляет собой показатель текучести расплава полиэтилена (ПЭ), измеренный в соответствии с ISO 1333 при 190°C при нагрузке 21,6 кг, выраженный в единицах г/10 мин; и

F_{120} представляет собой прочность расплава полиэтилена (ПЭ), измеренную в соответствии с ISO 16790:2021 при давлении в матрице 12 МПа (120 бар), выраженную в единицах сН.

Произведение индекса ненасыщенности (ИН) и индекса технологичности (ИТ) полиэтилена (ПЭ) должно соответствовать неравенству (I), более предпочтительно неравенству (Ia), наиболее предпочтительно неравенству (Ib):

$$1,4 \leq ИН \times ИТ < 20 \quad (I)$$

$$3 \leq ИН \times ИТ < 17 \quad (Ia)$$

$$4 \leq ИН \times ИТ < 15 \quad (Ib)$$

Предпочтительно, индекс ненасыщенности (ИН), определенный в формуле (i), полиэтилена (ПЭ) находится в диапазоне от 70 до 103, более предпочтительно в диапазоне от 75 до 102, наиболее предпочтительно в диапазоне от 80 до 100.

Предпочтительно, индекс технологичности (ИТ), определенный в формуле (ii), полиэтилена (ПЭ) находится в диапазоне от 0,02 до 0,20, более предпочтительно в диапазоне от 0,03 до 0,19, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,05 до 0,17.

$ПТР_{21}$ полиэтилена (ПЭ), измеренный в соответствии с ISO 1333 при 190°C при нагрузке 21,6 кг, предпочтительно находится в диапазоне от 2,5 до 30,0 г/10 мин, более предпочтительно в диапазоне от 3,0 до 20,0 г/10 мин, наиболее предпочтительно в диапазоне от 4,5 до 10,0 г/10 мин.

Прочность расплава F_{120} полиэтилена (ПЭ), измеренная в соответствии с ISO 16790:2021 при давлении в матрице 12 МПа (120 бар), предпочтительно находится в диапазоне от 40 до 120 сН, более предпочтительно в диапазоне от 45 до 100 сН, наиболее предпочтительно в диапазоне от 50 до 85 сН.

Среднемассовая молекулярная масса M_w полиэтилена (ПЭ), измеренная с помощью гель-проникающей хроматографии, предпочтительно находится в диапазоне от 150000 до 300000 г/моль, более предпочтительно в диапазоне от 170000 до 270000 г/моль, наиболее предпочтительно в диапазоне от 200000 до 250000 г/моль.

Среднечисленная молекулярная масса M_n полиэтилена (ПЭ), измеренная с помощью гель-проникающей хроматографии, предпочтительно находится в диапазоне от 15000 до 50000 г/моль, более предпочтительно в диапазоне от 18000 до 35000 г/моль, наиболее предпочтительно в диапазоне от 20000 до 27000 г/моль.

Z-средняя молекулярная масса M_z полиэтилена (ПЭ), измеренная с помощью гель-проникающей хроматографии, предпочтительно находится в диапазоне от 1100000 до 1500000 г/моль, более предпочтительно в диапазоне от 1150000 до 1400000 г/моль, наиболее предпочтительно в диапазоне от 1210000 до 1300000 г/моль.

Молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) полиэтилена (ПЭ), измеренное с помощью гель-проникающей хроматографии, предпочтительно находится в диапазоне от 3 до 20, более предпочтительно в диапазоне от 5 до 15, наиболее предпочтительно в диапазоне от 7 до 12.

Концентрация винильных групп [винил] в полиэтилене (ПЭ), измеренная методом ^1H -ЯМР спектроскопии, находится в диапазоне от 0,10 до 2,00 винильных групп на 1000 C_nH_n углеродов, более предпочтительно в диапазоне от 0,20 до 1,50 винильных групп на 1000 C_nH_n углеродов, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,30 до 1,00 винильных групп на 1000 C_nH_n углеродов.

Плотность полиэтилена (ПЭ), измеренная в соответствии с ISO 1183, находится в диапазоне от 935 до 965 кг/м^3 , более предпочтительно в диапазоне от 945 до 962 кг/м^3 , наиболее предпочтительно в диапазоне от 950 до 960 кг/м^3 .

Полиэтилен (ПЭ) может представлять собой гомополимер этилена или сополимер этилена и сомономера (сомономеров), выбранных из C3-C8 альфа-олефинов. Если сомономеры присутствуют, они должны быть выбраны из группы, состоящей из C3-C8 альфа-олефинов, более предпочтительно C4-C6 альфа-олефинов, еще более предпочтительно из 1-бутена или 1-гексена, наиболее предпочтительно 1-бутена.

В случае присутствия сомономера общее содержание сомономера предпочтительно находится в диапазоне от 0,01 до 1,0 мол.%, более предпочтительно в диапазоне от 0,03 до 0,50 мол.%, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,05 до 0,20 мол.%.

Полиэтилен (ПЭ) может быть унимодальным или мультимодальным, в том числе бимодальным. Предпочтительно, когда полиэтилен (ПЭ) является либо унимодальным, либо бимодальным, наиболее предпочтительно, когда полиэтилен (ПЭ) является унимодальным.

В одном воплощении полиэтилен (ПЭ) обеспечен в виде реакторного порошка или в виде гранул. Наиболее предпочтительно, когда полиэтилен (ПЭ) обеспечен в виде реакторного порошка.

Полиэтиленовый (ПЭ) реакторный порошок предпочтительно имеет средний медианный размер частиц (D_{50}), измеренный с помощью ситового анализа, в диапазоне от 400 до 1400 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 500 до 1200 мкм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 600 до 1000 мкм.

Полиэтиленовый (ПЭ) реакторный порошок предпочтительно имеет размер частиц (D_{90}) верхнего среза распределения, измеренный с помощью ситового анализа, в диапазоне от 800 до 1400 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 900 до 1300 мкм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 1000 до 1200 мкм.

Полиэтиленовый (ПЭ) реакторный порошок предпочтительно имеет размер частиц (D_{10}) нижнего среза распределения, измеренный с помощью ситового анализа, в диапазоне от 200 до 500 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 250 до 450 мкм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 300 до 400 мкм.

Полиэтиленовый (ПЭ) реакторный порошок предпочтительно имеет ширину гранулометрического распределения $((D_{90}-D_{10})/D_{50})$, измеренный ситовым анализом, в диапазоне от 0,80 до 1,30, более предпочтительно в диапазоне от 0,90 до 1,20, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,95 до 1,10.

Полиэтилен (ПЭ) предпочтительно пригоден для производства сшитого полиэтилена (ПЭ-С).

Предпочтительно, полиэтилен (ПЭ) пригоден для производства сшитого полиэтилена (ПЭ-С), при котором излучение воздействует на композицию, содержащую полиэтилен в расплавленном состоянии. Один из таких методов известен в этой области как ПЭ-Се.

В качестве альтернативы или дополнительно предпочтительно, когда полиэтилен (ПЭ) пригоден для производства сшитого полиэтилена (ПЭ-С) способом, включающим следующие стадии:

- a) вымачивание полиэтилена (ПЭ) в виде реакторного порошка в жидком перексиде,
- b) экструдирование вымоченного полиэтиленового порошка в экструдере, тем самым получая сшитый полиэтилен (ПЭ-С).

Полученный таким образом сшитый полиэтилен (ПЭ-С) известен в области техники как ПЭ-Са.

Все предпочтительные воплощения и резервные варианты, приведенные ниже в отношении способов производства сшитого полиэтилена (ПЭ-С) из полиэтилена (ПЭ), применяют *mutatis mutandis* к вышеуказанным воплощениям, в которых полиэтилен (ПЭ) пригоден для таких процессов.

Способ получения полиэтилена (ПЭ)

Полиэтилен (ПЭ) согласно изобретению может быть получен любым способом, известным специалисту в данной области техники.

В указанных процессах можно использовать хорошо известные катализаторы полимеризации этилена, такие как одноцентровые катализаторы и хромовые катализаторы.

Группа одноцентровых катализаторов состоит из металлоценовых и неметаллоценовых катализаторов. Проводя полимеризацию в присутствии одноцентрового катализатора полимеризации, возможно, например, в растворном процессе, можно получить полиэтилен (ПЭ), описанный в данном документе. Одноцентровой катализатор может приемлемо представлять собой металлоценовый катализатор. Такие катализаторы содержат соединение переходного металла, включающее циклопентаденильный, инденильный или флуоренильный лиганд. Катализатор содержит, например, два циклопентаденильных, инденильных или флуоренильных лиганда, которые могут быть соединены мостиком, предпочтительно содержащим атом (атомы) кремния и/или углерода. Кроме того, лиганды могут иметь заместители, такие как алкильные группы, арильные группы, арилакильные группы, алкиларильные группы, силильные группы, силоксигруппы, алкоксигруппы и тому подобное. Подходящие металлоценовые соединения известны в данной области техники и раскрыты, среди прочего, в WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 и EP-A-1739103.

В особенности, металлоценовое соединение должно быть способно производить полиэтилен с достаточно высокой молекулярной массой. В частности, было обнаружено, что металлоценовые соединения, содержащие гафний в качестве атома переходного металла, или металлоценовые соединения, содержащие лиганд инденильного или тетрагидроинденильного типа, часто обладают желаемыми характеристиками. Одним из примеров подходящих металлоценовых соединений является группа металлоценовых соединений, содержащих цирконий, титан или гафний в качестве переходного металла и один или более лигандов с инденильной структурой, имеющих силокси-заместитель, такие как дихлорид [этиленбис(3,7-ди(триизопропилсилокси)инден-1-ил)]циркония (как рац, так и мезо), дихлорид [этиленбис(4,7-ди(триизопропилсилокси)инден-1-ил)]циркония (как рац, так и мезо), дихлорид [этиленбис(5-трет-бутилдиметилсилокси)инден-1-ил)]циркония (как рац, так и мезо), дихлорид бис(5-трет-бутилдиметилсилокси)инден-1-ил)циркония, дихлорид [диметилсилиленбис(5-трет-бутилдиметилсилокси)инден-1-ил)]циркония (как рац, так и мезо), дихлорид N-трет-бутиламидо(диметил)(η⁵-инден-4-илокси)силантитана и дихлорид [этиленбис(2-(трет-бутидиметилсилокси)инден-1-ил)]циркония (как рац, так и мезо).

Другим примером является группа металлоценовых соединений, содержащих гафний в качестве атома переходного металла и имеющих лиганд циклопентаденильного типа, таких как дихлорид бис(н-бутилциклопентаденил)гафния, бис(н-бутилциклопентаденил)дибензилгафний, дихлорид диметилсилиленбис(н-бутилциклопентаденил)гафния (как рац, так и мезо) и дихлорид бис[1,2,4-три(этил)циклопентаденил]гафния. Еще одним примером является группа металлоценовых соединений, имеющих тетрагидроинденильный лиганд, таких как дихлорид бис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)циркония, дихлорид бис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)гафния, дихлорид этиленбис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)циркония, дихлорид диметилсилиленбис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)циркония.

Одноцентровый катализатор, как правило, также содержит активатор. Обычно используемыми активаторами являются соединения алюминоксана, такие как метилалюмоксан (МАО), тетраизобутилалюмоксан (ТИБАО) или гексаизобутилалюмоксан (ГИБАО). Также могут быть использованы борные активаторы, такие как активаторы, которые раскрыты в US-A-2007/049711. Упомянутые выше активаторы можно использовать отдельно или в комбинации, например, с алюминийалкилами, такими как триэтилалюминий или триизобутилалюминий.

В зависимости от процесса полимеризации катализатор может быть нанесенным. Носитель может представлять собой любой носитель в форме частиц, в том числе неорганический оксидный носитель, например, диоксид кремния, оксид алюминия или титана, или полимерный носитель, например, полимерный носитель, содержащий стирол или дивинилбензол. При использовании нанесенного катализатора катализатор должен быть приготовлен таким образом, чтобы активность катализатора не пострадала. Кроме того, любые остатки катализатора, которые остаются в конечном полимере или продукте, также не должны оказывать негативного влияния на ключевые свойства, такие как, например, однородность, электрические характеристики или механические свойства. Катализатор также может содержать металлоценовое соединение на затвердевшем алюмоксане или он может представлять собой твердый катализатор, приготовленный по технологии эмульсионного затвердевания. Такие катализаторы раскрыты, в частности, в EP-A-1539775 или WO-A-03/051934.

Хромовые катализаторы ранее были хорошо известны, и подробное описание см. в M. P. McDaniel, *Advances in Catalysis*, V. 33 (1985), p. 47-98 и M. P. McDaniel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 27 (1988), p. 1559-1569. Как правило, хромовый катализатор нанесен на носитель, предпочтительно диоксид кремния. Так называемый катализатор Филлипса, который получен на основе триоксида хрома на носителе из диоксида кремния, представляет собой хромовый катализатор, подходящим образом используемый в изобретении. Катализатор Филлипса обычно получают путем активации диоксида кремния вместе с так называемой маточной смесью триоксида хрома или ацетата хрома. Когда используют ацетат хрома, он окисляется до триоксида хрома, так что конечный продукт одинаков независимо от того, используют ли триоксид хрома или ацетат хрома. Триоксид хрома образует летучую хромовую кислоту, которая равномерно распределена по частицам диоксида кремния. 6-валентный хром, осажденный на частицах диоксида кремния, затем должен быть восстановлен, чтобы стать каталитически активным, и это происходит, когда хром вступает в контакт с этиленом в реакторе полимеризации. Кроме того, другим типом хромового катализатора, который может быть использован в настоящем изобретении, является так называемый катализатор хроматного типа. При производстве такого катализатора хроматное соединение, такое как силлилхромат, осаждают на активированном носителе из диоксида кремния. Осажденный хромат восстанавливают с помощью алкоксида, такого как алкоксид алюминия, например, этоксида диэтилалюминия.

Хромовый катализатор, в соответствии с настоящим изобретением, может быть модифицирован титанированием и фторированием, что соответствует уровню техники (см.,

например, The Preparation of Catalysts, V. G. Oncelet et al, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991, p. 215-227, статья С. Е. Marsden).

Для получения полиэтилена (ПЭ) предпочтительно использовать хромовый катализатор.

Если желательно, чтобы полиэтилен (ПЭ) был унимодальным полиэтиленом, он может быть получен путем одностадийной полимеризации в одном реакторе хорошо известным и документально подтвержденным способом. Когда необходим мультимодальный (например, бимодальный) полиэтилен, он может быть получен, например, путем механического смешивания двух или более отдельных полимерных компонентов или, например, путем смешивания in-situ в процессе полимеризации компонентов. Как механическое смешивание, так и смешивание in-situ хорошо известно в этой области.

Полиэтилен, полученный с помощью одноцентрового катализатора

Соответственно, пример смешивания in-situ означает полимеризацию с получением полимерных компонентов в разных условиях полимеризации, например, в многостадийной полимеризационной реакторной системе, то есть в две или более стадии, или с использованием двух или более разных одноцентровых катализаторов полимеризации в одностадийной полимеризации, или с использованием комбинации многостадийной полимеризации и двух или более разных одноцентровых катализаторов полимеризации. В процессе многостадийной полимеризации полимер получают полимеризацией в процессе, включающем по меньшей мере две стадии полимеризации. Каждую стадию полимеризации можно проводить по меньшей мере в двух разных зонах полимеризации в одном реакторе или по меньшей мере в двух отдельных реакторах.

Кроме того, многостадийный процесс полимеризации можно проводить по меньшей мере в двух зонах каскадной полимеризации. Зоны полимеризации могут быть соединены параллельно, или, например, зоны полимеризации работают в каскадном режиме.

Зоны полимеризации могут работать в условиях полимеризации в массе, суспензии, растворе или газовой фазе или в любых их сочетаниях. В примере многостадийного процесса первую стадию полимеризации выполняют по меньшей мере в одном суспензионном, например, петлевом реакторе, а вторую стадию полимеризации - в одном или более газофазных реакторах. Один из примеров многостадийного процесса описан в EP 517868.

Как правило, температура при полимеризации полиэтилена с помощью одноцентрового катализатора, то есть при полимеризации с получением полиэтилена низкого давления, обычно составляет от 50 до 115°C, например, от 60 до 110°C. Давление составляет от 0,1 до 15 МПа (от 1 до 150 бар), например, от 1 до 10 МПа (от 10 до 100 бар). Точный контроль условий полимеризации можно осуществлять с использованием различных типов катализаторов и с использованием различных подач сомономера и/или водорода.

Кроме того, полиэтилен, полученный с помощью одноцентрового катализатора, как описано в данном документе, может быть получен с помощью известных процессов в одностадийном или двухстадийном процессе полимеризации, с использованием полимеризации в растворе в присутствии одноцентрового катализатора, например, металлоцена или катализаторов с затрудненной геометрией, известных специалисту в данной области техники.

Например, указанный полиэтилен, полученный с помощью одноцентрового катализатора, как описано в данном документе, может быть получен с помощью одностадийного или двухстадийного процесса полимеризации в растворе при температурах выше 100°C.

Такой процесс по существу основан на полимеризации мономера и подходящего сомономера в жидком углеводородном растворителе, в котором растворим полученный полимер. Полимеризацию проводят при температуре выше температуры плавления полимера, в результате чего получают полимерный раствор. Этот раствор подвергают быстрому испарению для того, чтобы отделить полимер от непрореагировавшего мономера и растворителя. Затем растворитель извлекают и повторно используют в процессе. Кроме того, процесс полимеризации в растворе представляет собой процесс высокотемпературной полимеризации в растворе с температурой полимеризации выше 100°C. Температура полимеризации составляет, например, по меньшей мере 110°C, например, по меньшей мере 150°C. Температура полимеризации может достигать, например, 250°C. Давление в таком процессе полимеризации в растворе находится, например, в диапазоне от 1 до 10 МПа (от 10 до 100 бар), например, от 1,5 до 10 МПа (от 15 до 100 бар) и, например, от 2 до 10 МПа (от 20 до 100 бар). Используемым жидким углеводородным растворителем является, например, C₅₋₁₂-углеводород, который может быть незамещенной или замещенной C₁₋₄ алкильной группой, такой как пентан, метилпентан, гексан, гептан, октан, циклогексан, метилциклогексан и гидрогенизированная нефтя. Например, используют незамещенные C₆₋₁₀-углеводородные растворители. Точный контроль условий полимеризации можно

осуществлять с использованием различных типов катализаторов и с использованием различных подач сомономера и/или водорода.

Известной технологией в растворе, подходящей для процесса получения полиэтилена с помощью одноцентрового катализатора в растворном процессе, является технология BORCEED™.

Полиэтилен, полученный с помощью хромового катализатора

Полиэтилен, полученный с помощью хромового катализатора, представляющий собой унимодальный полиэтилен низкого давления, может быть получен путем одностадийной полимеризации в одном реакторе хорошо известным и документально подтвержденным способом. Полиэтилен, полученный с помощью хромового катализатора (Cr-ПЭ), являющийся мультимодальным (например, бимодальным) полиэтиленом низкого давления, может быть получен, например, путем механического смешивания двух или более отдельных полимерных компонентов или, например, путем смешивания in-situ в процессе полимеризации компонентов. Как механическое смешивание, так и смешивание in-situ хорошо известно в этой области.

Соответственно, пример смешивания in-situ означает полимеризацию с получением полимерных компонентов в разных условиях полимеризации, например, в многостадийной полимеризационной реакторной системе, то есть в две или более стадии, или с использованием двух или более разных хромовых катализаторов полимеризации, включая мульти- или двухцентровые катализаторы, в одностадийной полимеризации или с использованием комбинации многостадийной полимеризации и двух или более разных хромовых катализаторов полимеризации. В процессе многостадийной полимеризации полимер получают полимеризацией в процессе, включающем по меньшей мере две стадии полимеризации. Каждую стадию полимеризации можно проводить по меньшей мере в двух разных зонах полимеризации в одном реакторе или по меньшей мере в двух отдельных реакторах. Кроме того, многостадийный процесс полимеризации можно проводить как минимум в двух зонах каскадной полимеризации. Зоны полимеризации могут быть соединены параллельно, или, например, зоны полимеризации работают в каскадном режиме. Зоны полимеризации могут работать в условиях полимеризации в массе, суспензии, растворе или газовой фазе или в любых их сочетаниях. В примере многостадийного процесса первую стадию полимеризации выполняют по меньшей мере в одной суспензионном, например, петлевом реакторе, а вторую стадию полимеризации - в

одном или более газофазных реакторах. Один из примеров многостадийного процесса описан в EP517868.

Как правило, температура при полимеризации с получением полиэтилена с помощью хромового катализатора, представляющей собой полимеризацию с получением полиэтилена низкого давления, обычно составляет от 50 до 115°C, например, от 60 до 110°C. Давление составляет от 0,1 до 15 МПа (от 1 до 150 бар), например, от 1 до 10 МПа (от 10 до 100 бар). Точный контроль условий полимеризации можно осуществлять с использованием различных типов катализаторов и с использованием различных подач сомомера и/или водорода.

Особенно предпочтительно, когда полимеризацию осуществляют в газофазном реакторе с псевдооживленным слоем.

В газофазном реакторе с псевдооживленным слоем олефин полимеризуют в присутствии катализатора полимеризации в движущемся вверх газовом потоке. Реактор обычно содержит псевдооживленный слой, включающий растущие полимерные частицы, содержащие активный катализатор, расположенный над решеткой псевдооживления. Полимерный слой подвергают псевдооживлению с помощью газа псевдооживления, содержащего мономерный олефин, возможный сомономер (сомономеры), возможные регуляторы роста цепи или агенты переноса цепи, такие как водород, и возможный инертный газ. Газ псевдооживления вводят во входную камеру в нижней части реактора. Один или более из вышеупомянутых компонентов можно непрерывно добавлять в газ псевдооживления для компенсации потерь, вызванных, среди прочего, реакцией или удалением продукта. Из входной камеры поток газа направляют вверх через решетку псевдооживления в псевдооживленный слой. Газ псевдооживления проходит через псевдооживленный слой. Поверхностная скорость газа псевдооживления должна быть выше, чем минимальная скорость псевдооживления частиц, содержащихся в псевдооживленном слое, так как в противном случае псевдооживление не произойдет. С другой стороны, скорость газа должна быть ниже, чем начальная скорость пневматического переноса, так как в противном случае весь слой будет захвачен газом псевдооживления.

При контакте газа псевдооживления со слоем, содержащим активный катализатор, реакционноспособные компоненты газа, такие как мономеры и агенты переноса цепи, вступают в реакцию в присутствии катализатора с образованием полимерного продукта, т.е. полиэтилена, полученного с помощью хромового катализатора. Одновременно газ нагревается теплом реакции. Непрореагировавший газ псевдооживления удаляют из верхней части реактора и охлаждают в теплообменнике для отвода тепла реакции. Газ охлаждают до

температуры, которая ниже, чем температура слоя, для предотвращения нагрева слоя вследствие реакции. Газ можно охладить до такой температуры, при которой часть его конденсируется. Когда капли жидкости попадают в зону реакции, они испаряются. Тепло испарения способствует отводу тепла реакции. Агенты конденсации представляют собой неполимеризуемые компоненты, такие как н-пентан, изопентан, н-бутан или изобутан, которые по меньшей мере частично конденсируются в охладителе. Затем газ сжимают и рециркулируют во входную камеру реактора. Перед поступлением в реактор в поток псевдооживленного газа вводят свежие реагенты для компенсации потерь, вызванных реакцией и отбором продукта. Общеизвестно, как нужно анализировать состав псевдооживленного газа и вводить газовые компоненты для поддержания постоянного состава. Фактический состав определяется желаемыми свойствами продукта и катализатором, используемым при полимеризации.

Катализатор можно вводить в реактор различными способами, непрерывно или периодически. Полимерный продукт можно извлекать из газофазного реактора как непрерывно, так и периодически. Также можно использовать комбинации этих методов.

Как правило, реактор полимеризации в псевдооживленном слое работает при температуре в диапазоне от 50 до 110°C, предпочтительно от 65 до 110°C. Допустимое давление составляет от 1 до 4 МПа (от 10 до 40 бар), предпочтительно от 1,5 до 3 МПа (от 15 до 30 бар).

Известной газофазной технологией, подходящей для процесса приготовления полиэтилена с помощью хромового катализатора в газовой фазе в псевдооживленном слое, является технология UNIPOL™.

Предварительная полимеризация может предшествовать фактической стадии (стадиям) полимеризации полиэтилена (ПЭ), что хорошо известно в этой области.

Полиэтиленовый порошок, извлеченный из реакторов, может быть гранулирован с возможными добавками; однако предпочтительно, чтобы полиэтиленовый порошок не был гранулирован перед процессом формирования ПЭ-С согласно настоящему изобретению, то есть чтобы в этих процессах формирования ПЭ-С был использован реакторный порошок, как описано ниже.

В качестве альтернативного метода введения добавок, возможные добавки могут быть добавлены в реакторный порошок с помощью системы распыления расплава.

Типичные добавки могут быть выбраны из группы, состоящей из антиоксидантов, стабилизаторов, зародышеобразующих агентов и антистатиков. Такие добавки, как правило,

коммерчески доступны и описаны, например, в "Plastic Additives Handbook, p. 871-873, 5-е издание, 2001, Hans Zweifel.

Способы получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С) из полиэтилена (ПЭ)

Кроме того, изобретение относится к способу получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С) из заявленного полиэтилена (ПЭ).

В данной области техники известен широкий спектр возможных технологий сшивания, и для каждой из них может быть использован заявленный полиэтилен (ПЭ). Примерами различных методов являются сшивание с помощью пероксида (так называемый ПЭ-Са), сшивание на основе силанольной конденсации (так называемый ПЭ-Сб), сшивание электронным лучом (так называемый ПЭ-Сс), азосочетание (так называемый ПЭ-Сd) или сшивание с использованием УФ-обработки в расплавленном состоянии (так называемый ПЭ-Се), в дополнение ко многим другим недавно разработанным технологиям.

Полиэтилен (ПЭ) согласно изобретению особенно пригоден для способов, в которых излучение воздействует на полиэтилен (ПЭ) в расплавленном состоянии. Такие методы включают, но не ограничиваются процессами типа ПЭ-Се, в которых ультрафиолетовое излучение воздействует на композицию, содержащую полиэтилен (ПЭ) и фотоинициатор, или, в качестве альтернативы, для достижения сшивания композиция, содержащая полиэтилен (ПЭ) и сшивающий агент (например, диен), может быть нагрета в ИК-печи (то есть воздействует ИК-излучение).

В одном воплощении изобретение относится к способу получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С), в котором сшивание осуществляют путем воздействия излучения на композицию (С), содержащую полиэтилен (ПЭ) в расплавленном состоянии.

В одном предпочтительном воплощении композиция (С) дополнительно включает фотоинициатор и факультативный сшивающий агент, в то время как излучение, воздействующее на расплавленную композицию, является УФ-излучением.

Фотоинициатором может быть любой фотоинициатор, способный активироваться при воздействии излучения, то есть при воздействии УФ-А, УФ-В, УФ-С и всего видимого диапазона, предпочтительно УФ-А и видимого диапазона, более предпочтительно 355-420 нм.

Примеры свободнорадикальных фотоинициаторов, пригодных для способа согласно настоящему изобретению, включают:

(i) оксиды ацил- и бисацилфосфина, такие как оксид 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфина, оксид бис-(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфина;

- (ii) анизоин;
- (iii) бензоиновый и бензоин-алкиловый простой эфир, такой как бензоин-этиловый эфир, бензоин-изобутиловый эфир, бензоин-метиловый эфир;
- (iv) бензил- и бензилдиалкилкетали, такие как бензилдиметилкеталь;
- (v) ацетофенон; гидроксиацетофеноны, такие как 1-гидроксициклогексилфенилкетон, 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон, 2-гидрокси-1-[4-(2-гидроксиэтокси)-фенил]-2-метил-1-пропанон, 3'-гидроксиацетофенон, 4'-гидроксиацетофенон, 2-гидрокси-2-метилпропиофенон; (ди)алкоксиацетофеноны, такие как 2,2-диэтоксияцетофенон, 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон, 4'-этоксияцетофенон; аминоацетофеноны, такие как 2-бензил-2-(диметиламино)-1-[4-(4-морфолинил)-фенил]-1-бутанон, 2-метил-1-[4-(метилтио)-фенил]-2-(4-морфолинил)-1-пропанон; арилоксиацетофеноны, такие как 4'-феноксияцетофенон;
- (vi) бензофенон, 3,3',4,4'-бензофенон-тетракарбонный диангидрид, бензоилбифенил, (ди)гидроксибензофеноны, такие как 4'-дигидроксибензофенон, 3-гидроксибензофенон, 4-гидроксибензофенон; (ди)алкоксибензофеноны, такие как 4'-диметоксибензофенон, 3-метоксибензофенон, 4-метоксибензофенон; и (ди)алкилбензофеноны, такие как 4-(диметиламино)бензофенон, 2-метилбензофенон, 3-метилбензофенон, 2,5-диметилбензофенон, 3,4-диметилбензофенон, (ди)аминобензофеноны, такие как 4,4'-бис(диметиламино)бензофенон и 2-бензил-2-(диметиламино)-4'-морфолинобутирофенон, 2-метил-4'-(метилтио)-2-морфолинопропиофенон;
- (vii) антрахинон и алкилантрахиноны, такие как 2-этилантрахинон;
- (viii) тиоксантоны; алкилтиоксантоны, такие как изопропилтиоксантон; и тиоксантен-9-оны, такие как 2-хлортиоксантен-9-он;
- (ix) дибензосуберенон;
- (x) а-дикетоны, такие как камфорхинон, 9,10-фенантренхинон, 1-фенил-пропан-1,2-дион, 4,4'-дихлорбензил, метибензоилформиат или их производные;
- (xi) моноацил- и диацилгерманиевые соединения, такие как бензоилтриметилгерманий, дибензоилдиэтилгерманий, бис-(4-метоксибензоил)-диэтилгерманий;
- (xii) титаноцены, такие как бис-(эта⁵-2,4-циклопентадиен-1-ил)-бис-[2,6-дифтор-3-(1Н-пиррол-1-ил)фенил]-титан.

Конкретными примерами являются ацетофенон, анизоин, антрахинон, бензил, бензоин, бензоин-этиловый эфир, бензоин-изобутиловый эфир, бензоин-метиловый эфир,

бензофенон, 1-гидроксициклогексилфенилкетон, 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновый диангидрид, бензоилбифенил, 2-бензил-2-(диметиламино)-4'-морфолинобутирофенон, 4,4'-бис(диэтиламино)бензофенон, 4,4'-бис(диметиламино)бензофенон, камфорохинон, 2-хлортиоксантен-9-он, дибензосуберенон, 2,2-диэтоксацетофенон, 4,4'-дигидроксибензофенон, 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон, 4-(диметиламино)бензофенон, 4,4'-диметилбензил, 2,5-диметилбензофенон, 3,4-диметилбензофенон, дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид/2-гидрокси-2-метилпропиофенон, 4'-этоксацетофенон, 2-этилантрахинон, 3'-гидроксиацетофенон, 4'-гидроксиацетофенон, 3-гидроксибензофенон, 4-гидроксибензофенон, 1-гидроксициклогексилфенилкетон, 2-гидрокси-2-метилпропиофенон, 2-метилбензофенон, 3-метилбензофенон, метибензоилформиат, 2-метил-4'-(метилтио)-2-морфолинопропиофенон, фенантренхинон, 4'-феноксацетофенон и тиоксантен-9-он.

Особенно предпочтительно использовать фотоинициаторы на основе бензофенона, наиболее предпочтительным фотоинициатором является алкоксизамещенный бензофенон.

Фотоинициатор предпочтительно присутствует в композиции в количестве от 0,02 до 3,0 масс.%, более предпочтительно в количестве от 0,2 до 2,5 масс.%, наиболее предпочтительно в количестве от 0,5 до 2,0 масс.%.

Сшивающим агентом может быть любой подходящий сшивающий агент, имеющий по меньшей мере две реакционноспособные группы, пригодные для сшивания, наиболее предпочтительно две олефиновые группы.

Конкретный выбор сшивающих агентов не особенно ограничен, и подходящие сшивающие агенты перечислены в WO 2015/162155 A1.

Сшивающий агент предпочтительно присутствует в композиции в количестве от 0,02 до 3,0 масс.%, более предпочтительно в количестве от 0,2 до 2,5 масс.%, наиболее предпочтительно в количестве от 0,5 до 2,0 масс.%.

В альтернативном воплощении композиция (С) дополнительно содержит сшивающий агент, а излучение, воздействующее на расплавленную композицию, является ИК-излучением.

Сшивающим агентом в соответствии с этим воплощением может быть любой подходящий сшивающий агент, имеющий по меньшей мере две реакционноспособные группы, пригодные для сшивания, наиболее предпочтительно две олефиновые группы.

Особенно предпочтительно, сшивающим агентом является бисмалеимидный сшивающий агент, наиболее предпочтительно гексаметилен-1,6-дималеимид (CAS 4856-87-5).

Сшивающий агент предпочтительно присутствует в композиции в количестве от 0,02 до 5,0 масс.%, более предпочтительно в количестве от 0,2 до 3,0 масс.%, наиболее предпочтительно в количестве от 0,5 до 2,5 масс.%.

Более подробную информацию о сшивании с помощью ИК-излучения можно найти в WO 2016/170016 A1.

В каждом из описанных выше воплощений излучение предпочтительно воздействует на композицию (С), содержащую полиэтилен (ПЭ) в расплавленном состоянии после экструзии.

Особенно предпочтительно, композицию (С) экструдировать с получением труб, которые затем сшивают путем воздействия излучения в расплавленном состоянии.

Соответственно, способ может включать следующие стадии:

a) добавление заявленного полиэтилена (ПЭ) с факультативным фотоинициатором, факультативным сшивающим агентом и факультативными добавками в экструдер, предпочтительно двухшнековый экструдер;

b) смешивание и экструдирование полученной композиции (С) с образованием экструдированного изделия, предпочтительно экструдированной трубы;

c) воздействие излучения на экструдированное изделие, предпочтительно на экструдированную трубу, тем самым сшивая полиэтилен (ПЭ) в расплавленном состоянии с образованием сшитого полиэтилена (ПЭ-С); и

d) охлаждение изделия, предпочтительно трубы, содержащего сшитый полиэтилен (ПЭ-С) с образованием твердого изделия, предпочтительно твердой трубы.

В одном воплощении способ может включать следующие стадии:

a) добавление заявленного полиэтилена (ПЭ) с фотоинициатором, факультативным сшивающим агентом и факультативными добавками в экструдер, предпочтительно двухшнековый экструдер;

b) смешивание и экструдирование полученной композиции (С) с образованием экструдированного изделия, предпочтительно экструдированной трубы;

c) воздействие УФ-излучения на экструдированное изделие, предпочтительно на экструдированную трубу, тем самым сшивая полиэтилен (ПЭ) в расплавленном состоянии с образованием сшитого полиэтилена (ПЭ-С); и

d) охлаждение изделия, предпочтительно трубы, содержащего сшитый полиэтилен (ПЭ-С) с образованием твердого изделия, предпочтительно твердой трубы.

В альтернативном воплощении способ может включать следующие стадии:

- a) добавление заявленного полиэтилена (ПЭ) со сшивающим агентом и дополнительными добавками в экструдер, предпочтительно двухшнековый экструдер;
- b) смешивание и экструдирование полученной композиции (С) с образованием экструдированного изделия, предпочтительно экструдированной трубы;
- c) воздействие ИК-излучения на экструдированное изделие, предпочтительно на экструдированную трубу, тем самым сшивая полиэтилен (ПЭ) в расплавленном состоянии с образованием сшитого полиэтилена (ПЭ-С); и
- d) охлаждение изделия, предпочтительно трубы, содержащего сшитый полиэтилен (ПЭ-С) с образованием твердого изделия, предпочтительно твердой трубы.

Композиция, используемая в процессах ПЭ-С, часто содержит дополнительные стабилизирующие добавки, такие как антиоксиданты, УФ-поглотители, гасители, светостабилизаторы на основе стерически затрудненных аминов (HALS), поглотители кислот и термостабилизаторы. Выбор подходящих добавок относится к общим знаниям и навыкам специалиста в данной области.

Полиэтилен (ПЭ) согласно изобретению также пригоден для использования в процессах сшивания полиэтилена с использованием термически активированных радикальных инициаторов, таких как радикальные инициаторы на основе пероксида (ПЭ-Са) или радикальные инициаторы на основе азосоединения (ПЭ-Сd).

В настоящем изобретении обнаружено, что при использовании заявленного полиэтилена (ПЭ) в форме реакторного порошка эти процессы особенно эффективны.

Таким образом, изобретение также относится к способу получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С), включающему стадии:

- a) вымачивание заявленного полиэтилена (ПЭ) в виде реакторного порошка в жидком пероксиде или растворе пероксида,
- b) экструдирование вымоченного полиэтиленового порошка в экструдере, предпочтительно двухшнековом экструдере, таким образом получая сшитый полиэтилен (ПЭ-С).

Как хорошо известно в области сшитого полиэтилена, такие процессы типа ПЭ-Са обычно требуют высоких температур в диапазоне от 160 до 260°C, более предпочтительно в диапазоне от 180 до 255°C, наиболее предпочтительно в диапазоне от 200 до 250°C в экструдере, предпочтительно двухшнековом экструдере.

Квалифицированным специалистам известны соответствующие пероксиды, в частности органические пероксиды, с помощью которых можно осуществлять сшивание полиэтилена. Можно использовать один или более из следующих органических пероксидов:

Дикумилпероксид, бензоилпероксид, дихлорбензоилпероксид, ди-*трет*-бутилпероксид, 2,5-диметил-2,5-ди(пероксибензоат), гексин-3,1,4-бис(трет-бутилпероксиизопропил)бензол, лауроилпероксид, трет-бутилперацетат, трет-бутилпербензоат, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексин и трет-бутилперфенилацетат.

В принципе, сшиваемая композиция может дополнительно содержать непероксидный сшивающий агент. Однако в предпочтительном воплощении сшивание осуществляют в отсутствие непероксидного сшивающего агента.

Все предпочтительные воплощения и резервные позиции для полиэтилена (ПЭ), полиэтиленового реакторного порошка и способа получения полиэтилена (ПЭ) можно применять *mutatis mutandis* к способам получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С) из полиэтилена (ПЭ) согласно настоящему изобретению.

Настоящее изобретение также относится к сшитому полиэтилену (ПЭ-С), который может быть получен способами согласно изобретению.

Сшитый полиэтилен (ПЭ-С) предпочтительно имеет степень сшивания по меньшей мере 40%, более предпочтительно по меньшей мере 50%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 60%.

Все предпочтительные воплощения и резервные позиции для полиэтилена (ПЭ), полиэтиленового реакторного порошка, способа получения полиэтилена (ПЭ) и способов получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С) из полиэтилена (ПЭ) можно применять *mutatis mutandis* к полученному сшитому полиэтилену (ПЭ-С) согласно изобретению.

Изделия и применение

Изобретение также относится к трубе из сшитого полиэтилена, содержащей по меньшей мере 90 масс.% сшитого полиэтилена (ПЭ-С), как описано в предыдущих разделах.

В одном воплощении сшитую трубу производят с помощью процесса типа ПЭ-Са.

В этом воплощении стадия b) экструдирования является стадией экструдирования трубы.

Соответственно, сшитая труба может быть изготовлена с помощью способа, включающего следующие стадии:

а) вымачивание заявленного полиэтилена (ПЭ) в виде реакторного порошка в жидком перексиде или растворе пероксида,

b) экструдирование вымоченного полиэтиленового порошка в экструдере, предпочтительно двухшнековом экструдере, для формирования трубы, тем самым получая трубу из сшитого полиэтилена.

В альтернативном воплощении сшитую трубу получают с помощью способа, включающего воздействие излучения на экструдированную трубу в расплавленном состоянии.

В этом воплощении стадия экструдирования трубы предшествует стадии сшивания.

Соответственно, сшитая труба может быть изготовлена с помощью способа, включающего следующие стадии:

a) добавление заявляемого полиэтилена (ПЭ) с факультативным фотоинициатором, факультативным сшивающим агентом и факультативными добавками в экструдер, предпочтительно двухшнековый экструдер;

b) смешивание и экструдирование полученной композиции (С) с образованием экструдированной трубы;

c) воздействие излучения на экструдированную трубу, тем самым сшивая полиэтилен (ПЭ) в расплавленном состоянии с образованием сшитого полиэтилена (ПЭ-С); и

d) охлаждение трубы, содержащей сшитый полиэтилен (ПЭ-С), с образованием твердой трубы.

В одном воплощении способ может включать следующие стадии:

a) добавление заявленного полиэтилена (ПЭ) с фотоинициатором, факультативным сшивающим агентом и факультативными добавками в экструдер, предпочтительно двухшнековый экструдер;

b) смешивание и экструдирование полученной композиции (С) с образованием экструдированной трубы;

c) воздействие УФ-излучения на экструдированную трубу, тем самым сшивая полиэтилен (ПЭ) в расплавленном состоянии с образованием сшитого полиэтилена (ПЭ-С);
и

d) охлаждение трубы, содержащей сшитый полиэтилен (ПЭ-С), с образованием твердой трубы.

В альтернативном воплощении способ может включать следующие стадии:

a) добавление заявленного полиэтилена (ПЭ) со сшивающим агентом и факультативными добавками в экструдер, предпочтительно двухшнековый экструдер;

b) смешивание и экструдирование полученной композиции (С) с образованием экструдированной трубы;

с) воздействие ИК-излучения на экструдированную трубу, тем самым сшивая полиэтилен (ПЭ) в расплавленном состоянии с образованием сшитого полиэтилена (ПЭ-С);
и

d) охлаждение трубы, содержащей сшитый полиэтилен (ПЭ-С), с образованием твердой трубы.

Кроме того, изобретение относится к применению заявленного полиэтилена (ПЭ) для производства сшитого полиэтилена (ПЭ-С).

Предпочтительно применение заявленного полиэтилена (ПЭ) согласно изобретению предназначено для производства трубы из сшитого полиэтилена.

Все предпочтительные воплощения и резервные варианты для полиэтилена (ПЭ), способа получения полиэтилена (ПЭ) и способов получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С) из полиэтилена (ПЭ) могут быть применены *mutatis mutandis* к применению данного изобретения.

ПРИМЕРЫ

1. Определения/методы измерения

Следующие определения терминов и методов определения применимы к приведенному выше общему описанию изобретения, а также к приведенным ниже примерам, если не определено иное.

Показатель текучести расплава (ПТР)

Показатель текучести расплава (ПТР) определяют в соответствии с ISO 1133 и указывают в г/10 мин. ПТР является показателем вязкости расплава полимера. ПТР определяют при 190°C для ПЭ. Нагрузка, при которой определяют показатель текучести расплава, обычно указывают в виде нижнего индекса, например, ПТР₂ измеряют при нагрузке 2,16 кг (условие D), ПТР₅ измеряют при нагрузке 5 кг (условие T) или ПТР₂₁ измеряют при нагрузке 21,6 кг (условие G).

Плотность

Плотность полимера измеряли в соответствии с ISO 1183/1872-2B.

Количество углерод-углеродных двойных связей, то есть [винил]

Для количественного определения содержания винильных групп, присутствующих в полимерах, использовали количественную спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Количественные ^1H ЯМР спектры регистрируют в состоянии раствора с помощью ЯМР-спектрометра Bruker AVNEO 400, работающего на частоте 400,15 МГц. Все спектры регистрировали с помощью оптимизированной для ^{13}C 10-миллиметровой селективной возбуждающей зондирующей головки при 125°C с использованием газообразного азота для всех пневматических систем. Примерно 250 мг материала растворяли в 1,2-тетрахлорэтане- d_2 (ТХЭ- d_2) с использованием примерно 3 мг Hostanox 03 (CAS 32509-66-3) в качестве стабилизатора. Применяли стандартное одноимпульсное возбуждение с использованием импульса под углом 30 градусов, задержки релаксации 10 с и вращения образца 10 Гц. В общей сложности было получено 128 переходов для каждого спектра с использованием 4 холостых сканирований. Этот режим был выбран в первую очередь ввиду высокого разрешения, необходимого для количественной оценки ненасыщенности и стабильности винилиденовых групп {he10a, busico05a}.

Количественные ^1H спектры были обработаны, проинтегрированы, и соответствующие количественные свойства, определены из интегралов с помощью собственных компьютерных программ. Все химические сдвиги были косвенно связаны с ТМС при 0,00 ч. на млн. с использованием сигнала, полученного от остаточного протонированного растворителя при 5,95 ч. на млн.

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие присутствию алифатических винильных групп ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$), и их количество определяли с помощью интеграла двух связанных неэквивалентных протонов концевых групп CH_2 (Va и Vb) при 4,95, 4,98 и 5,00 и 5,05 ч. на млн. с учетом количества информативных участков на одну функциональную группу:

$$N_{\text{винил}} = IV_{\text{ab}} / 2$$

Стабилизатор Hostanox 03 был количественно определен с использованием интеграла мультиплета ароматических протонов (A) при 6,92, 6,91, 6,69 и 6,89 ч. на млн. и с учетом количества информативных участков на одну молекулу:

$$N = IA / 4$$

Как обычно происходит при количественном определении ненасыщенности в полиолефинах, степень ненасыщенности определяли по отношению к общему содержанию атомов углерода, хотя ее количественно определяли с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии.

Это позволяет проводить прямое сравнение с другими величинами микроструктуры, полученными непосредственно из ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Общее количество атомов углерода рассчитывали из интеграла объемного алифатического сигнала между 2,85 и -1,00 ч. на млн. с компенсацией на включенные метильные сигналы стабилизатора, а также исключенные участки ненасыщенных производных.

$$N_{\text{Собщ}} = ((\text{Объем} - 42 \cdot N) / 2) + 2 \cdot N_{\text{винил}}$$

Содержание винильных групп (Uвинил) рассчитывали как количество ненасыщенных групп (Nвинил) в полимере на тысячу общих углеродов (кСНн):

$$U_{\text{винил}} = 1000 \cdot N_{\text{винил}} / N_{\text{Собщ}}$$

Ссылки:

he10a

He, Y., Qiu, X, and Zhou, Z., Mag. Res. Chem. 2010, 48, 537-542.

busico05a

Busico, V. et. al. Macromolecules, 2005, 38 (16), 6988-6996

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение

Средние значения молекулярной массы (M_z , M_w и M_n), молекулярно-массовое распределение (ММР) и его ширину, описываемую индексом полидисперсности M_w/M_n (где M_n – среднечисленная молекулярная масса и M_w – среднемассовая молекулярная масса) определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-12 по следующим формулам:

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

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

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

Для постоянного интервала объема элюирования ΔV_i , где A_i , и M_i – площадь среза хроматографического пика и молекулярная масса полиолефина (M_w), соответственно

связанные с объемом элюирования, V_i , где N – число точек данных, полученных из хроматограммы между пределами интегрирования.

Использовали высокотемпературный ГПХ-прибор, снабженный либо инфракрасным (ИК) детектором (IR4 или IR5 фирмы PolymerChar (Валенсия, Испания)), либо дифференциальным рефрактометром (RI) фирмы Agilent Technologies, снабженным 3 колонками Agilent-PLgel Olexis и 1 колонкой Agilent-PLgel Olexis Guard. В качестве подвижной фазы использовали 1,2,4-трихлорбензол (ТХБ), стабилизированный 250 мг/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом. Хроматографическую систему эксплуатировали при температуре 160°C и при постоянном расходе 1 мл/мин. На один анализ вводили 200 мкл раствора пробы. Сбор данных осуществляли с помощью программного обеспечения Agilent Cirtus версии 3.3 или управляющего программного обеспечения PolymerChar GPC-IR.

Колонка была откалибрована с помощью универсальной калибровки (в соответствии с ISO 16014-2:2003) с использованием 19 полистирольных (ПС) стандартов с узким ММР в диапазоне от 0,5 кг/моль до 11500 кг/моль. Образцы ПС растворяли при комнатной температуре в течение нескольких часов. Преобразование пиковой молекулярной массы полистирола в молекулярные массы полиолефинов осуществляют с помощью уравнения Марка-Хоувинка и следующих констант Марка-Хоувинка:

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

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

Для подгонки к данным калибровки использовали полиномиальную аппроксимацию третьего порядка.

Все образцы готовили в диапазоне концентраций около 0,1 мг/мл и растворяли при 160°C в течение 6 часов для ПЭ в свежем дистиллированном ТХБ, стабилизированном 1000 ч. на млн. Irgafos 168 при непрерывном осторожном встряхивании.

Прочность F_{120} расплава и растяжимость V_{120} расплава

Испытание, описанное в данном документе, соответствует ISO 16790:2021.

Деформационное упрочнение определяют методом, описанным в статье "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts", M. H. Wagner, Polymer Engineering and Science, V. 36, p. 925-935. Содержание документа включено сюда посредством ссылки. Поведение полимеров при деформационном упрочнении анализируют с помощью устройства Rheotens (производство Göttfert, Siemensstr.2, 74711 Бухен, Германия), в котором прядь расплава удлиняют путем вытягивания вниз с определенным ускорением.

Эксперимент Rheotens моделирует промышленные процессы прядения и экструзии. Как правило, расплав прессуют или экструдуют через круглую матрицу, и полученную пряжу вытягивают. Напряжение в экструдате регистрируют как функцию свойств расплава и измеряемых параметров (особенно соотношение между скоростью выхода и отвода, что практически является мерой скорости расширения). Для полученных результатов, представленных ниже, материалы были экструдированы с помощью лабораторного экструдера: Göttfert ALR-M; X-trude 300 NM с MBR 71,05 (насос расплава) и Rheotens 71,97 и шестеренчатым насосом с цилиндрической матрицей ($L/D = 6,0/2,0$ мм/ 60°). Для измерения прочности F_{30} расплава и растяжимости v_{30} расплава давление на выходе из экструдера (= вход шестеренчатого насоса) установлено равным 3 МПа (30 бар) путем обхода части экструдированного полимера. Аналогичным образом, для измерения прочности F_{120} расплава и растяжимости v_{120} расплава давление на выходе из экструдера (= вход шестеренчатого насоса) установлено равным 12 МПа (120 бар), а для измерения прочности F_{200} расплава и растяжимости v_{200} расплава давление на выходе из экструдера (= вход шестеренчатого насоса) установлено равным 20 МПа (200 бар).

Шестеренчатый насос был предварительно настроен на производительность $2,10 \pm 0,2$ г/мин, и температура расплава была установлена на 200°C . Длина линии вращения между матрицей и колесами Rheotens составляла 100 мм. В начале эксперимента скорость натяжения тянущих колес подогнали под скорость экструдированной полимерной пряжи (растягивающее усилие $< 0,5$ сН). Скорость ускорения тянущих колес составляет 120 мм/с².

Rheotens эксплуатировали в сочетании с компьютерной программой EXTENS. Это программа сбора данных в режиме реального времени, которая отображает и сохраняет измеренные данные о растягивающем усилии и скорости просадки. Конечные точки кривой Rheotens (зависимость силы от скорости вращения шкива), в которых происходит разрыв полимерной пряжи, принимают в качестве значений прочности F_{30} расплава и растяжимости v_{30} расплава, соответственно, или в качестве значений прочности F_{120} расплава и растяжимости v_{120} расплава, или в качестве значений прочности F_{200} расплава и растяжимости v_{200} расплава, в зависимости от измерения.

Содержание сомономера

Количественную спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использовали для количественного определения содержания сомономера в полимерах.

Количественные $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры регистрировали в расплавленном состоянии с помощью ЯМР-спектрометра Bruker Avance III 500, работающего на частотах 500,13 и

125,76 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно. Все спектры регистрировали с помощью оптимизированной для ^{13}C 7-миллиметровой вращающейся под магическим углом (MAS) зондирующей головки при 150°C с использованием газообразного азота для всех пневматических систем. Примерно 200 мг материала помещали в ротор MAS из диоксида циркония с наружным диаметром 7 мм и вращали с частотой 4 кГц. Эти параметры были выбраны в первую очередь ввиду высокой чувствительности, необходимой для быстрой идентификации и точного количественного определения (Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006;207:382., Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007;208:2128., Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373). Стандартное одноимпульсное возбуждение применяли с использованием переходного ЯЭО с короткими задержками рецикла в 3 с (Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004;37:813., Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006;207:382.) и схемы развязки RS-HEPT (Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239, Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., *Mag. Res. in Chem.* 2007 45, S1, S198). Всего было получено 16384 (16k) перехода на спектр. Этот режим был выбран ввиду его высокой чувствительности к низкому содержанию сомономера.

Количественные $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры были обработаны, интегральные и количественные свойства определены с помощью пользовательских программ автоматизации спектрального анализа. Все химические сдвиги внутренне отнесены к объемному сигналу метилена (δ^+) при 30,00 ч. на млн. (J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201).

Наблюдали характерные сигналы, соответствующие внедрению 1-бутена (J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201.), и все значения содержания рассчитывали по отношению ко всем другим мономерам, присутствующим в полимере.

Наблюдали характеристические сигналы, возникающие в результате внедрения изолированного 1-бутена, то есть последовательности сомономера ЕЕВЕЕ. Внедрение изолированного 1-бутена количественно определяли с использованием интеграла сигнала при 39,84 ч. на млн., отнесенного к центрам *В2, с учетом количества информативных центров на сомономер:

$$B = I \cdot V_2$$

При наблюдении характеристических сигналов, возникающих в результате последовательного внедрения 1-бутена, то есть последовательностей сомономеров ЕВВЕ,

такое последовательное внедрение 1-бутена количественно оценивали с использованием интеграла сигнала при 39,4 ч. на млн., отнесенного к центрам $\alpha\alpha V_2V_2$ с учетом количества информативных центров на сомономер:

$$VV = 2 * I_{\alpha\alpha V_2V_2}$$

Когда также наблюдали характеристические сигналы, возникающие в результате непоследовательного внедрения 1-бутена, то есть последовательности сомономеров EBEVE, такое непоследовательное внедрение 1-бутена количественно оценивали с использованием интеграла сигнала при 24,7 ч. на млн., отнесенного к центрам $\beta\beta V_2V_2$ с учетом количества информативных центров на сомономер:

$$VEV = 2 * I_{\beta\beta V_2V_2}$$

Вследствие перекрывания центров $*V_2$ и $*\beta V_2V_2$ изолированного (EEVEE) и непоследовательно внедренного (EBEVE) 1-бутена, соответственно, общее количество изолированного внедрения 1-бутена корректируют на основе количества присутствующего непоследовательного 1-бутена:

$$V = I_{*V_2} - 2 * I_{\beta\beta V_2V_2}$$

При отсутствии других сигналов, указывающих на другие последовательности сомономеров, то есть на иницирование бутеновой цепи, наблюдаемое общее содержание 1-бутенового сомомера рассчитывали исключительно на основе количества изолированных (EEVEE), последовательных (EBVE) и непоследовательных (EBEVE) последовательностей 1-бутенового сомомера:

$$V_{\text{общ}} = V + VV + VEV$$

Наблюдали характеристические сигналы, возникающие из насыщенных концевых групп. Содержание таких насыщенных концевых групп количественно оценивали с использованием среднего от интеграла сигналов при 22,84 и 32,23 ч. на млн., отнесенных к 2s- и 3s-центрам, соответственно:

$$S = (1/2) * (I_{2s} + I_{3s})$$

Относительное содержание этилена количественно определяли с помощью интеграла сигналов объемного метилена (δ^+) при 30,00 ч. на млн.:

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

Общее содержание сомомера этилена рассчитывали на основе сигналов метилена и с учетом звеньев этилена, присутствующих в других наблюдаемых последовательностях или концевых группах сомономеров:

$$E_{\text{общ}} = E + (5/2) * V + (7/2) * VV + (9/2) * VEV + (3/2) * S$$

Затем общая мольная доля 1-бутена в полимере была рассчитана следующим образом:

$$fV = V_{\text{общ}} / (E_{\text{общ}} + V_{\text{общ}})$$

Общее внедрение сомономера 1-бутена в мольный процент рассчитывали по мольной доле обычным способом:

$$V [\text{мол.}\%] = 100 * fV$$

Суммарное включение сомономера 1-бутена в массовом проценте рассчитывали по мольной доле стандартным способом:

$$V [\text{масс.}\%] = 100 * (fV * 56,11) / ((fV * 56,11) + ((1 - fV) * 28,05))$$

Гранулометрическое распределение (d10, d50, d90, ширина)

Гранулометрическое распределение определяли с помощью просеивающей башни, которая состоит из следующих сит:

20 мкм, 32 мкм, 63 мкм, 100 мкм, 125 мкм, 160 мкм, 200 мкм, 250 мкм, 315 мкм, 400 мкм, 500 мкм, 710 мкм, 1 мм (= 1000 мкм), 1,4 мм (1400 мкм), 2 мм (= 2000 мкм), 2,8 мм (= 2800 мкм) и 4 мм (=4000 мкм).

Отдельные тарированные сита размещают друг над другом на просеивающей машине (Просеивающая машина = вибрационная плита). Сита расположены таким образом, что сито с наибольшим размером ячеек находится сверху, а сито с наименьшим размером ячеек внизу. Остаток после последнего сита называют остатком просеивания (= частицы < 20 мкм).

Примерно 100 г образца помещают в верхнее сито (= сито с наибольшим размером ячеек). Отмечают точную массу = начальную массу. Через 20 мин вибрацию снова прекращают, сита одно за другим снимают с просеивающей машины и взвешивают по отдельности.

$$X \% \text{ одиночной фракции} = \frac{\text{Масса одиночной фракции в г} \times 100 \%}{\text{Начальная масса в г}}$$

Выполнение этого расчета для каждого отдельного сита дает гранулометрическое распределение частиц по размерам путем просеивания.

После получения экспериментального гранулометрического распределения частиц по размерам можно оценить кумулятивное распределение от 0 до 100%. Кумулятивная кривая была аппроксимирована уравнением типа Больцмана:

$$\text{масс. \% } (D) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{D - x_0}{dx}\right)}$$

где:

A_1, A_2, x_0, dx – параметры Больцмана, D - диаметр частицы в мкм.

Параметры уравнения Больцмана были получены с целью минимизации суммы квадратичных ошибок между аппроксимацией функции и экспериментальными значениями.

$$SSE = \sum_{i=0}^n (y_i - y_{exp,i})^2$$

где n – количество классов частиц, определяемых просеиванием, y_i – масс. % от кумулятивной функции Больцмана в i -м классе, и $y_{exp,i}$ – масс. % от кумулятивного экспериментального значения в i -м классе.

Из аппроксимированной функции можно вычислить следующие значения:

D_{10} : Доля (масс. %) частиц диаметром меньше этого значения составляет 10%

D_{50} : Доли (масс. %) частиц с диаметрами меньше и больше этого значения равны 50%. Также известен как медианный диаметр.

D_{90} : Доля (масс. %) частиц диаметром меньше этого значения составляет 90%.

Ширину распределения обычно определяют следующим образом:

$$\text{Ширина} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

2. Примеры

Условия полимеризации:

Все примеры (согласно изобретению и сравнительные) полимеризовали в газофазном реакторе с псевдооживленным слоем согласно процессу Unipol в условиях, приведенных в таблице 1, с использованием коммерчески доступного хромового катализатора VCF01E, поставляемого Grace Catalyst AB. VCF01E представляет собой катализатор на основе триоксида хрома, нанесенный на диоксид кремния, с медианным диаметром частиц D_{50} 55 мкм, с площадью поверхности БЭТ 315 м²/г и содержанием хрома 0,085 масс. %.

Стабилизаторы в виде 300 ч. на млн. Songnox 1076 CP (CAS No.: 2082-79-3, коммерчески доступный от Songwon) были добавлены к каждому из примеров (согласно

изобретению и сравнительным) через систему распыления расплава в линии транспортировки на выходе из реактора.

Таблица 1. Условия полимеризации полиэтиленов согласно изобретению и сравнительных полиэтиленов и их свойства

		IE1	IE2	CE1	CE2
Условия процесса					
Температура	[°C]	103	105	105	102
Общее давление	[МПа (бар)]	1,9 (19)	1,9 (19)	1,9 (19)	1,9 (19)
Парциальное давление C2	[МПа (бар)]	0,6 (6)	0,6 (6)	0,7 (7)	0,7 (7)
Подача H2/C2	[бар/бар]	0,03	0,03	0,02	0,03
Подача C4/C2	[г/кг]	0,70	1,25	3,00	7,50
Производительность	[т ПЭ/ч]	6	6	6	6
Свойства продуктов					
Содержание C4	[мол.%]	0,10	0,10	0,08	0,30
Mw	[г/моль]	228000	209000	190000	187000
Mn	[г/моль]	24950	22200	21650	19350
Mz	[г/моль]	1295000	1255000	1200000	1060000
Mw/Mn	-	9,16	9,43	8,79	9,66
плотность	[кг/м ³]	954	954	952	945
ПТР ₂₁	[г/10 мин]	5,46	6,97	10,87	10,24
F ₁₂₀	[сН]	62,2	50,8	44,4	35,6
[винил]	[на 1000 СН _n]	0,49	0,49	0,54	0,51
ИН	-	89,9	98,1	96,8	104,0
ИТ	-	0,09	0,14	0,24	0,29
ИН × ИТ	-	7,9	13,5	23,7	30,0
D ₁₀	[мкм]	389	331	366	-
D ₅₀	[мкм]	729	697	650	-
D ₉₀	[мкм]	1087	1089	947	-
Ширина распределения	-	0,96	1,09	0,89	-

Как можно видеть из таблицы 1, полиэтилены согласно изобретению обладают значительно улучшенными свойствами для процессов ПЭ-С.

В частности, индекс ненасыщенности ИН заметно ниже, чем у СЕ2, что является ключевым параметром, указывающим на пригодность для процессов ПЭ-С, при этом более высокие уровни ненасыщенности (то есть более низкий ИН) помогают достичь сшивания.

Параметр ИТ (индекс технологичности) также является более низким для образцов согласно изобретению, что является ключевым показателем стабильности расплава, фактором, необходимым для процессов ПЭ-С, в которых сшивание осуществляют на расплавленных экструдированных изделиях (например, трубах), например, в так называемом процессе ПЭ-Се. В таких процессах следует избегать преждевременного сшивания, и температуры, при которых экструдированный ПЭ, обычно составляют около 200°C, поэтому высокая стабильность расплава имеет решающее значение, предотвращая чрезмерную деформацию расплавленных экструдированных изделий в процессе сшивания.

Несмотря на то, что специалисту в общем виде понятно, что [винил], Mw и F₁₂₀ следует увеличить, в то время как ПТР₂₁ следует уменьшить, изобретатели обнаружили, что полимеры с параметрами [винил], Mw, F₁₂₀ и ПТР₂₁, заявленными в данном изобретении, представляют собой золотую середину для достижения особенно эффективного сшивания методом ПЭ-Се, эффекта, который не может быть получен только при рассмотрении отдельных характеристик поодиночке, учитывая синергетическое взаимодействие между этими признаками при достижении усовершенствований данного изобретения.

Размеры частиц в IE1, IE2 и СЕ2 выгодны для процессов ПЭ-Са, в которых ПЭ предварительно пропитывают пероксидом перед экструзией. Чем меньше частица (в разумных пределах), тем легче пероксиду проникнуть во всю частицу, а не только в область поверхности.

Кроме того, специфическая «пушистая» форма реакторного порошка обеспечивает особенно выгодное соотношение площади поверхности к объему, что позволяет обеспечить еще большее проникновение пероксида, чем в случае с порошком аналогичного размера, полученным при измельчении гранулированного образца. Реакторный порошок также, неожиданно, обеспечивает более высокую однородность распределения любых факультативных добавок в конечной сшитой композиции.

Формула изобретения

1. Полиэтилен (ПЭ) для производства сшитого полиэтилена (ПЭ-С), где полиэтилен (ПЭ) соответствует неравенству (I):

$$1,4 \leq ИН \times ИТ < 20 \quad (I)$$

где индекс ненасыщенности (ИН) определяют по формуле (i)

$$ИН = \frac{10^7}{M_w \times [\text{винил}]} \quad (i)$$

в которой

M_w представляет собой среднемассовую молекулярную массу полиэтилена (ПЭ), измеренную с помощью гель-проникающей хроматографии, выраженную в единицах г/моль;

[винил] представляет собой концентрацию винильных групп на 1000 C_nH_n углеродов полиэтилена (ПЭ), измеренную с помощью 1H -ЯМР спектроскопии;

а индекс технологичности (ИТ) определяют по формуле (ii):

$$ИТ = \frac{ПТР_{21}}{F_{120}} \quad (ii)$$

в которой

$ПТР_{21}$ представляет собой показатель текучести расплава полиэтилена (ПЭ), измеренный в соответствии с ISO 1333 при 190°C при нагрузке 21,6 кг, выраженный в единицах г/10 мин;

F_{120} представляет собой прочность расплава полиэтилена (ПЭ), измеренную в соответствии с ISO 16790:2021 при давлении в матрице 12 МПа (120 бар), выраженную в единицах сН.

2. Полиэтилен (ПЭ) по п.1, имеющий индекс ненасыщенности (ИН), определенный в формуле (i), в диапазоне от 70 до 103.

3. Полиэтилен (ПЭ) по п.1 или п.2, имеющий индекс технологичности (ИТ), определенный в формуле (ii), в диапазоне от 0,02 до 0,20.

4. Полиэтилен (ПЭ) по любому из пп.1-3, имеющий показатель текучести расплава $ПТР_{21}$, измеренный в соответствии с ISO 1333 при 190°C при нагрузке 21,6 кг, в диапазоне от 2,5 до 30,0 г/10 мин.

5. Полиэтилен (ПЭ) по любому из пп.1-4, имеющий прочность F_{120} расплава, измеренную в соответствии с ISO 16790:2021 при давлении в матрице 12 МПа (120 бар), в диапазоне от 40 до 120 сН.

6. Полиэтилен (ПЭ) по любому из пп.1-5, имеющий среднемассовую молекулярную массу M_w , измеренную с помощью гель-проникающей хроматографии, в диапазоне от 150000 до 300000 г/моль.

7. Полиэтилен (ПЭ) по любому из пп.1-6, имеющий концентрацию винильных групп [винил], измеренную с помощью ^1H -ЯМР спектроскопии, в диапазоне от 0,10 до 2,00 винильных групп на 1000 CH_n углеродов.

8. Полиэтилен (ПЭ) по любому из пп.1-7, имеющий молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n), измеренное с помощью гель-проникающей хроматографии, в диапазоне от 3 до 20.

9. Полиэтилен (ПЭ) по любому из пп.1-8, имеющий плотность, измеренную в соответствии с ISO 1183, в диапазоне от 935 до 965 кг/м³.

10. Способ получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С), включающий стадии:

а) вымачивание полиэтилена (ПЭ) по любому из пп.1-9 в виде реакторного порошка, в жидком перексиде или в растворе пероксида,

б) экструдирование вымоченного полиэтиленового порошка в экструдере, тем самым получая сшитый полиэтилен (ПЭ-С).

11. Способ получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С), в котором сшивание осуществляют путем воздействия излучения на композицию (С), содержащую полиэтилен (ПЭ) по любому из пп.1-9, в расплавленном состоянии.

12. Способ получения сшитого полиэтилена (ПЭ-С) по п.11, в котором композиция (С) дополнительно содержит фотоинициатор, а излучение, воздействующее на расплавленную композицию, является УФ-излучением.

13. Сшитый полиэтилен (ПЭ-С), получаемый способом по любому из пп.10-12.

14. Труба из сшитого полиэтилена, содержащая по меньшей мере 90 масс.% сшитого полиэтилена (ПЭ-С) по п.13, при этом труба получена либо по п.10, где стадия экструзии b) является стадией экструзии трубы, либо по п.11 или п.12, где стадия экструзии трубы предшествует стадии сшивания.

15. Применение полиэтилена (ПЭ) по любому из пп.1-9 для производства сшитого полиэтилена (ПЭ-С), предпочтительно для производства трубы из сшитого полиэтилена.