

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **033797**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента

**2019.11.26**

(21) Номер заявки

**201791085**

(22) Дата подачи заявки

**2015.10.27**(51) Int. Cl. **C08F 110/02** (2006.01)**C08F 4/656** (2006.01)**C08F 4/649** (2006.01)**C08L 23/06** (2006.01)

---

**(54) ПОЛИЭТИЛЕН С УЛУЧШЕННОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬЮ (ВАРИАНТЫ), СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ИЗДЕЛИЕ ИЗ НЕГО**


---

(31) **14193669.0**(32) **2014.11.18**(33) **EP**(43) **2017.11.30**(86) **PCT/EP2015/074860**(87) **WO 2016/078878 2016.05.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**САБИК ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ  
Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:

**Герриге Никласина Сиберта Йоханна  
Албердина, Фридерихс Николас  
Хендрика, Ван Кессел Матхейс (NL)**

(74) Представитель:

**Воробьев В.А., Фелицына С.Б. (RU)**

(56) "Stamylan UH", 12 November 2008 (2008-11-12), pages 1-4, XP055006290, Retrieved from the Internet: URL: [http://www.dsm.com/en\\_US/downloads/stamylan/DSM1038-Broch\\_Stamylanv8.pdf](http://www.dsm.com/en_US/downloads/stamylan/DSM1038-Broch_Stamylanv8.pdf), [retrieved on 2011-09-06], Table, page 2

Ticona GmbH ET AL.: "GUR", 31 March 2011 (2011-03-31), pages 1-35, XP055184531, Retrieved from the Internet: URL: [http://www.hipolymers.com.ar/pdfs/gur/diseno/GUR\(PE-UHMW\).pdf](http://www.hipolymers.com.ar/pdfs/gur/diseno/GUR(PE-UHMW).pdf), [retrieved on 2015-04-21], Table page 4, 5

WO-A2-2013087185

(57) Изобретение относится к гомо- или сополимеру полиэтилена, характеризующемуся улучшенной износостойкостью. В частности, изобретение относится к сверхвысокомолекулярному полиэтилену, характеризующемуся улучшенной износостойкостью и полученному с использованием системы гетерогенного катализатора Циглера. Упомянутый гомо- или сополимер полиэтилена характеризуется тем, что коэффициент абразивного износа указанного полиэтилена соотносится с напряжением при растяжении в соответствии с формулой

$$AI < \frac{ES - \beta}{\alpha}$$

в которой ES - напряжение при растяжении согласно измерению в соответствии с документом ISO 11542-2:1998; AI - коэффициент абразивного износа согласно измерению в соответствии с документом ISO 15527:2010, где эталонному материалу в соответствии с документом ISO 15527:2010 приписывают значение 100;  $\beta < 1,8$  и  $-0,015 < \alpha < -0,017$ .

**B1****033797****033797****B1**

Изобретение относится к полиэтиленовому гомо- или сополимеру, характеризующемуся улучшенной износостойкостью. В частности, изобретение относится к сверхвысокомолекулярному полиэтилену, характеризующемуся улучшенной износостойкостью и полученному с использованием гетерогенной каталитической системы Циглера.

В областях применения, в которых полимерные детали подвергаются воздействию трения, существенным для обеспечения их качества в отношении предполагаемого варианта использования и предполагаемого срока службы является достаточное сопротивление износу такой полимерной детали. В определенных областях применения упомянутые полимерные детали изготавливаются из полиэтилена. В таком случае от упомянутого полиэтилена требуется достаточное сопротивление износу для обеспечения надлежащего противостояния воздействию упомянутого трения.

Одним конкретным типом полиэтилена, который может быть использован для таких областей применения, является сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Сверхвысокомолекулярные полиэтилены (СВМПЭ) образуют класс материалов, обладающих уникальным набором свойств. СВМПЭ определяют как полиэтилен, имеющий молекулярную массу большую, чем приблизительно 500000 г/моль, предпочтительно большую, чем приблизительно 1000000 г/моль. Обычно его молекулярная масса превышает 3000000 г/моль, предпочтительно превышает 5000000 г/моль, и даже может находиться в диапазоне, превышающем 10000000 г/моль. Синтез, приводящий к получению СВМПЭ, раскрывается в публикации J. Macromolecular Science C: Polymer Reviews, vol. C42, 3, p. 355-371, 2002.

Вследствие высокой молекулярной массы материалы СВМПЭ характеризуются очень высокой вязкостью расплава. Вследствие высокой вязкости расплава материалы СВМПЭ не могут перерабатываться с использованием обычных для термопластов способов формования. Поэтому используют специализированные способы переработки, такие как прямое прессование и поршневое экструдирование. Способ профилирования, который имеет место в обоих этих способах формования, описывается, например, в публикации H.L. Stein, Engineered Materials Handbook, Vol. 2: Engineering Plastics, ASM International, 1999, p. 167-171. Для обычных способов переработки, таких как поршневое экструдирование и прямое прессование, где оба варианта включают спекание частиц порошка, требуются частицы определенного размера и определенное распределение частиц по размерам. Такое спекание предпочтительно проводят с использованием плотной набивки порошкообразного полимера в пресс-форму. Для этого требуется высокая насыпная плотность порошка. Насыпная плотность СВМПЭ согласно измерению в соответствии с документом ISO 60:1977, предпочтительно должна быть больше чем  $0,3 \text{ г/см}^3$ , более предпочтительно больше чем  $0,35 \text{ г/см}^3$ , еще более предпочтительно больше чем  $0,4 \text{ г/см}^3$ . Средний размер частиц  $D_{50}$ , согласно измерению в соответствии с документом ISO-13320:2009, предпочтительно меньше чем 250 мкм, более предпочтительно меньше чем 200 мкм, еще более предпочтительно меньше чем 175 мкм.

Очень важным свойством является сопротивление износу. Множество целевых областей применения СВМПЭ, в частности, требуют наличия очень высокого сопротивления износу. В общем случае увеличенная молекулярная масса приводит к повышенному сопротивлению износу. Однако это приводит к тому недостатку, что материал, имеющий увеличенную молекулярную массу, характеризуется сниженной способностью к переработке. По этой причине обычные материалы СВМПЭ характеризуются либо высоким сопротивлением износу, либо хорошей способностью к переработке. Такие материалы, например, раскрываются в публикации "Verschleissverhalten von ultrahochmolekularem Polyethylene bei Gleitbeanspruchung", Hohn et al., Kunststoffe, 82(5), p. 391-394, 1992, Carl Hanser Verlag. Однако существуют определенные области применения, которые требуют как высокого сопротивления износу, так и хорошей способности к переработке. Ясно, что существует потребность в получении сверхвысокомолекулярных материалов, совмещающих в себе обе эти характеристики.

В контексте настоящего изобретения износ определяют как потерю материала вследствие воздействия жестких частиц или жестких выступов, которые вдавливаются в поверхность твердой подложки и передвигаются вдоль нее. Поэтому сопротивление износу представляет собой способность противостоять надавливанию и передвижению жестких частиц или жестких выступов вдоль поверхности твердой подложки.

Трение в контексте настоящего изобретения определяют как силу, противодействующую относительно перемещению твердых поверхностей при их контакте друг с другом.

Вязкость расплава для сверхвысокомолекулярного полиэтилена представляет собой показатель его способности к переработке. Вязкость расплава соотносится с напряжением при растяжении. Напряжение при растяжении является напряжением растяжения, требуемым для увеличения измеренной длины испытываемого образца на 600% при 150°C в течение 10-минутного периода времени. Более высокое напряжение при растяжении указывает на более высокую молекулярную массу. Напряжение при растяжении измеряют в соответствии с документом ISO 11542:1998. Для удовлетворения требований по перерабатываемости напряжение при растяжении предпочтительно должно быть меньше чем 0,5 МПа, более предпочтительно меньше чем 0,4 МПа, более предпочтительно меньше чем 0,3 МПа, еще более предпочтительно меньше чем 0,2 МПа.

Известны материалы СВМПЭ, характеризующиеся хорошей перерабатываемостью. Например, в публикации WO 2011089017 описываются материалы СВМПЭ, которые получают с использованием си-

стемы катализатора, содержащей гафний и хром, и которые могут перерабатываться в расплаве. Несмотря на хорошие характеристики перерабатываемости данным материалам свойственен недостаток, который заключается в недостаточном сопротивлении износу, о чем свидетельствует коэффициент абразивного износа согласно измерению в соответствии с документом ISO 15527:2010, больший чем 1.

Одна цель изобретения заключается в получении полиэтилена, который имел бы хорошие характеристики сопротивления износу при одновременном наличии также и хорошей перерабатываемости.

Такого результата добиваются с использованием гомо- или сополимера полиэтилена, в котором коэффициент абразивного износа упомянутого полиэтилена соотносится с напряжением при растяжении в соответствии с формулой

$$AI < \frac{ES - \beta}{\alpha}$$

в которой ES - напряжение при растяжении согласно измерению в соответствии с документом ISO 11542-2:1998;

AI - коэффициент абразивного износа согласно измерению в соответствии с документом ISO 15527:2010, где эталонному материалу в соответствии с документом ISO 15527:2010 приписывают значение 100;

$\beta < 1,7$  и

$\alpha = 0,0165$ ,

причем полиэтилен имеет молекулярную массу более чем 500000 г/моль,

где сомономер в сополимере полиэтилена является  $\alpha$ -олефиновым мономером, выбранным из пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-октена, 4-метил-1-пентена, 1,3-бутадиена, 1,4-пентадиена, 1,5-гексадиена и их смесей.

Предпочтительно  $\beta < 1,6$ , более предпочтительно  $\beta < 1,5$ , еще более предпочтительно  $\beta < 1,4$ , еще более предпочтительно  $\beta < 1,3$ , еще более предпочтительно  $\beta < 1,2$ .

Полиэтилены, удовлетворяющие данному соотношению между напряжением при растяжении и абразивным износом, характеризуются улучшенным балансом между перерабатываемостью, такой как формуемость, и сопротивлением износу.

В одном предпочтительном варианте осуществления упомянутый полиэтилен получают путем проведения реакции между этиленом и необязательно одним или несколькими другими  $\alpha$ -олефиновыми мономерами в присутствии катализатора Циглера.

Эталонный материал, использующийся при определении коэффициента абразивного износа, может, например, представлять собой продукт Ticona GUR 4120.

Предпочтительно упомянутый полиэтилен имеет молекулярную массу, превышающую 1000000 г/моль, еще более предпочтительно превышающую 2000000 г/моль, еще более предпочтительно превышающую 3000000 г/моль, еще более предпочтительно превышающую 4000000 г/моль, еще более предпочтительно превышающую 5000000 г/моль, еще более предпочтительно превышающую 7000000 г/моль, еще более предпочтительно превышающую 10000000 г/моль. Например, полиэтилен может иметь молекулярную массу меньшую чем 20000000 г/моль, в альтернативном варианте меньшую чем 15000000 г/моль. Например, полиэтилен может иметь молекулярную массу в диапазоне от более 1000000 до менее 15000000 г/моль.

Предпочтительно упомянутый полиэтилен характеризуется напряжением при растяжении согласно измерению при 150°C в течение 10-минутного периода времени, меньшим чем 0,50 МПа. Более предпочтительно упомянутый полиэтилен характеризуется напряжением при растяжении, меньшим чем 0,40 МПа, еще более предпочтительно меньшим чем 0,35 МПа, еще более предпочтительно меньшим чем 0,30 МПа, еще более предпочтительно меньшим чем 0,25 МПа.

В одном предпочтительном варианте осуществления упомянутый полиэтилен характеризуется коэффициентом абразивного износа меньшим чем 80, при этом упомянутый коэффициент абразивного износа измеряют в соответствии с документом ISO 15527:2010, где эталонному материалу в соответствии с документом ISO 15527:2010 приписывают значение 100. Более предпочтительно упомянутый полиэтилен характеризуется коэффициентом абразивного износа меньшим чем 75, еще более предпочтительно меньшим чем 70, еще более предпочтительно меньшим чем 65, еще более предпочтительно меньшим чем 60, еще более предпочтительно меньшим чем 55, еще более предпочтительно меньшим чем 50.

Гетерогенные катализаторы Циглера, как этот термин используется в настоящем описании, определяют как содержащие переходный металл соединения твердого катализатора, содержащие галогенид переходного металла, выбираемый из галогенида титана, галогенида хрома, галогенида гафния, галогенида циркония и галогенида ванадия, необязательно нанесенные на носитель в виде соединения металла или металлоида (например, дихлорида магния или диоксида кремния). Это отличает гетерогенные катализаторы Циглера от так называемых одноцентровых катализаторов, таких как металлоцены или пост-металлоцены.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутым полиэтиленом является поршкообразный полиэтилен, полученный в результате полимеризации этилена в присутствии компози-

ции катализатора, содержащей:

I) продукт, полученный комбинированием:

a) углеводородного раствора, содержащего:

i) магнийсодержащее соединение, выбираемое из органического кислородсодержащего соединения магния и галогенсодержащего соединения магния; и

ii) органическое кислородсодержащее соединение титана;

b) раствора, содержащего:

i) металлсодержащее соединение формулы (I)



в которой X представляет собой галоген, Me представляет собой металл из группы III Периодической таблицы элементов Менделеева, R представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 1-10 атомов углерода, а n удовлетворяет условию  $1 \leq n < 3$ , или димер соединения формулы (I); и

ii) кремнийсодержащее соединение формулы  $\text{R}'_m\text{SiCl}_{4-m}$ , в которой  $0 \leq m \leq 2$  и R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий по меньшей мере один атом углерода;

при этом комбинирование растворов a) и b) в результате приводит к получению суспензии твердых частиц;

II) алюминийорганическое соединение формулы  $\text{AlR}'_3$ , в которой R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 1-10 атомов углерода, и

III) один или несколько внешних доноров электронов, выбираемых из группы 1,2-диалкоксиуглеводородных соединений, при этом

молярное соотношение между внешним донором электронов III) и титаном, присутствующим в позиции I), находится в диапазоне от 0,5 до 5,5,

разброс (англ. "span") для порошкообразного полиэтилена, полученного с использованием описанного способа, находится в диапазоне от 1,00 до 1,30.

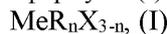
Порошкообразный полиэтилен, характеризующийся таким разбросом, демонстрирует улучшенную перерабатываемость, такую как формуемость. Порошкообразный полиэтилен, характеризующийся таким разбросом, демонстрирует желательную гомогенность окраски при окрашивании красителями, такими как пигменты. В случае, когда разброс превышает указанные значения, может иметь место негомогенность окраски.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления магнийсодержащее соединение выбирают из органических кислородсодержащих соединений магния и галогенсодержащего соединения магния. Предпочтительно магнийсодержащее соединение выбирают из органических кислородсодержащих соединений магния. Подходящие для использования органические кислородсодержащие соединения включают алкоксиды, такие как метилат магния, этилат магния и изопропилат магния, и алкилалкоксиды, такие как этилэтилат магния. Предпочтительно органическое кислородсодержащее соединение магния представляет собой этилат магния. Подходящие для использования галогенсодержащие соединения магния включают дигалогениды магния и комплексы дигалогенидов магния, в которых галогенид предпочтительно представляет собой хлорид. Наиболее предпочтительно галогенсодержащий комплекс магния представляет собой дихлорид магния.

Галоген выбирают из хлора, брома или иода. Предпочтительно галоген представляет собой хлор.

Углеводородный раствор органического кислородсодержащего соединения магния и органического кислородсодержащего соединения титана может быть получен с использованием алифатических или ароматических углеводородов в качестве растворителя. Предпочтительно углеводородный раствор органического кислородсодержащего соединения магния и органического кислородсодержащего соединения титана может быть получен с использованием алифатических углеводородов в качестве растворителя. Предпочтительно упомянутые углеводороды выбирают из гептана, гексана, пентана, октана или их смесей, в том числе их изомеров.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления композицию катализатора получают с использованием металлсодержащего соединения формулы (I)



или димера соединения формулы (I), при этом

R представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 4-10 атомов углерода,

металл Me выбирают из алюминия, галлия или бора,

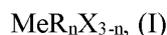
галоген X представляет собой хлор, бром или иод.

В одном предпочтительном варианте осуществления металлсодержащее соединение выбирают из н-бутилалюминийдихлорида, изобутилалюминийдихлорида, диизобутилалюминийхлорида, ди-н-бутилалюминийхлорида, сесквиизобутилалюминийхлорида, этилалюминийдихлорида, этилалюминийдихлорида, пропилалюминийдихлорида, диэтилалюминийхлорида, диизобутилалюминийхлорида или их смесей.

Органическое кислородсодержащее соединение титана выбирают из алкоксидов титана, фенокси-дов титана, оксиалкоксидов титана, конденсированных алкоксидов титана, карбоксилатов титана и ено-

лятов титана. Предпочтительно органическое кислородсодержащее соединение титана представляет собой алкоксид титана. Предпочтительно алкоксид титана выбирают из  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti(OC_3H_7)_4$ ,  $Ti(OC_4H_9)_4$  и  $Ti(OC_8H_{17})_4$ . Наиболее предпочтительно соединение титана представляет собой  $Ti(OC_4H_9)_4$ .

Молярное соотношение между металлом в металлсодержащем соединении, описываемом формулой (I)



и органическим кислородсодержащим соединением титана предпочтительно находится в диапазоне от 0,01 до 0,5, более предпочтительно от 0,1 до 0,4, а еще более предпочтительно от 0,1 до 0,35.

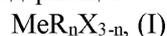
Молярное соотношение между магнием и титаном предпочтительно меньше чем 3:1, а более предпочтительно находится в диапазоне от 0,2:1 до 3:1.

Молярное соотношение между хлором из кремнийсодержащего соединения  $R'_mSiCl_{4-m}$  и магнием предпочтительно превышает 2, более предпочтительно превышает 3, а еще более предпочтительно превышает 4.

Кремнийсодержащее соединение формулы  $R'_mSiCl_{4-m}$  выбирают из диметилдихлорсилана, диэтилдихлорсилана, изобутилметилдихлорсилана, диизопропилдихлорсилана, диизобутилдихлорсилана, изопропилиобутилдихлорсилана, дициклопентилдихлорсилана, циклогексилметилдихлорсилана, фенилметилдихлорсилана, дифенилдихлорсилана, метилтрихлорсилана, этилтрихлорсилана, н-пропилтрихлорсилана, изопропилтрихлорсилана, н-бутилтрихлорсилана, изобутилтрихлорсилана, н-пентилтрихлорсилана, н-гексилтрихлорсилана, н-октилтрихлорсилана, изооктилтрихлорсилана, фенилтрихлорсилана или тетрахлорсилана. Предпочтительно кремнийсодержащее соединение формулы  $R'_mSiCl_4$  представляет собой тетрахлорсилан.

В одном предпочтительном варианте осуществления в способе получения полиолефинов с использованием катализаторов, соответствующих настоящему изобретению, используют сокатализатор. Сокатализатор предпочтительно представляет собой алюминийорганическое соединение формулы  $AlR''_3$ . Предпочтительно  $R''$  представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 1-10 атомов углерода. Подходящие для использования алюминийорганические соединения, описываемые формулой  $AlR''_3$ , включают триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-гексилалюминий и триоктилалюминий.

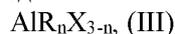
Катализатор по настоящему изобретению может быть получен, например, путем проведения первой реакции между алкоксидом магния и алкоксидом титана с последующим разбавлением углеводородным растворителем, что в результате приводит к получению растворимого комплекса, состоящего из алкоксида магния и алкоксида титана, и затем путем проведения реакции между углеводородным раствором упомянутого комплекса и смесью из металлсодержащего соединения формулы (I)



в которой X представляет собой галоген, Me представляет собой металл из группы III Периодической таблицы элементов Менделеева, R представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 1-10 атомов углерода, и n удовлетворяет условию  $0 < n < 3$ , или димера соединения формулы (I); и

кремнийсодержащего соединения формулы  $R'_mSiCl_{4-m}$ , в которой  $0 \leq m \leq 2$ , и R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий по меньшей мере один атом углерода.

Предпочтительно металлсодержащее соединение является соединением алюминия формулы (III)



в которой X представляет собой галоген, R представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 1-10 атомов углерода, а n удовлетворяет условию  $0 < n < 3$ , или димером соединения формулы (III). Предпочтительно данное соединение алюминия используют в виде раствора в углеводороде. Для использования в качестве растворителя подходит любой углеводород, который не вступает в реакцию с соединением алюминия.

Соединение алюминия может присутствовать в форме димера соединения алюминия формулы (III).

Последовательность добавления может заключаться либо в добавлении углеводородного раствора, содержащего органическое кислородсодержащее соединение магния и органическое кислородсодержащее соединение титана, к смеси соединения алюминия формулы (III) и кремнийсодержащего соединения формулы  $R'_mSiCl_{4-m}$ , либо в обратном порядке добавления.

Температура для данной реакции может быть любой температурой, меньшей, чем температура кипения используемого углеводорода.

Комнатная температура в настоящем изобретении понимается как 20°C.

В реакции между углеводородным раствором органического кислородсодержащего соединения магния и органического кислородсодержащего соединения титана и смесью соединения алюминия формулы (III) и кремнийсодержащего соединения формулы  $R'_mSiCl_{4-m}$  выпадает в осадок твердое вещество, и после реакции осаждения получающуюся в результате смесь нагревают в течение определенного периода времени для завершения реакции. По завершении реакции осадок отфильтровывают и промывают углеводородом. Также могут быть использованы и другие средства отделения твердых веществ от разбавителей и последующих промываний, такие как, например, несколько стадий декантации. Все стадии

следует проводить в инертной атмосфере азота или другого подходящего для использования инертного газа.

Существенным является использование в ходе реакции с углеводородным раствором смеси соединения металла формулы  $MeR_nX_{3-n}$  и кремнийсодержащего соединения формулы  $R'_mSiCl_{4-m}$ , а не отдельное или последовательное введение указанных соединений, поскольку только методика, при которой соединение металла формулы  $MeR_nX_{3-n}$  и кремнийсодержащее соединение формулы  $R'_mSiCl_{4-m}$  используют в виде смеси, будет приводить к получению желательных результатов.

Предпочтительно, чтобы молярное соотношение между внешним донором электронов III) и титаном, присутствующим в I), было больше чем 1,0, более предпочтительно больше чем 1,5, еще более предпочтительно больше чем 2,0, еще более предпочтительно больше чем 2,5, еще более предпочтительно больше чем 3,0, еще более предпочтительно больше чем 3,5, еще более предпочтительно больше чем 4,0, еще более предпочтительно больше чем 4,4.

Молярное соотношение между внешним донором III) и титаном, присутствующим в I), меньше чем 10,0, в альтернативном варианте меньше чем 8,0, в альтернативном варианте меньше чем 6,0.

Предпочтительно молярное соотношение между внешним донором III) и титаном, присутствующим в I), меньше чем 5,5, более предпочтительно меньше чем 5,0, еще более предпочтительно меньше чем 4,5.

Средний размер частиц ( $D_{50}$ ) и разброс для порошкообразных полимеров определяли в соответствии с документом ISO-13320:2009.

Предпочтительно средний размер частиц  $D_{50}$  порошкообразных полимеров меньше чем 250 мкм, более предпочтительно меньше чем 225 мкм, еще более предпочтительно меньше чем 200 мкм, еще более предпочтительно меньше чем 175 мкм, еще более предпочтительно меньше чем 150 мкм.

Предпочтительно разброс для порошкообразного полиэтилена, полученного с использованием способа, превышает 1,00, более предпочтительно превышает 1,05, еще более предпочтительно превышает 1,10, еще более предпочтительно превышает 1,15, еще более предпочтительно превышает 1,20.

Предпочтительно разброс для порошкообразного полиэтилена, полученного с использованием способа, меньше чем 1,3, более предпочтительно меньше чем 1,25.

Например, разброс для порошкообразного полиэтилена может находиться в диапазоне от  $\geq 1,00$  до  $\leq 1,30$ , в альтернативном варианте от  $\geq 1,10$  до  $\leq 1,25$ .

Изобретение также относится к способу получения полиэтилена, включающему полимеризацию этилена в присутствии композиции катализатора, содержащей:

I) продукт, полученный комбинированием:

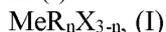
a) углеводородного раствора, содержащего:

i) магнийсодержащее соединение, выбираемое из органического кислородсодержащего соединения магния и галогенсодержащего соединения магния; и

ii) органическое кислородсодержащее соединение титана;

b) раствора, содержащего:

i) металлсодержащее соединение формулы (I)



в которой X представляет собой галоген, Me представляет собой металл из группы III Периодической таблицы элементов Менделеева, R представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 1-10 атомов углерода, а n удовлетворяет условию  $1 \leq n < 3$ , или димер соединения формулы (I); и

ii) кремнийсодержащее соединение формулы  $R'_mSiCl_{4-m}$ , в которой  $0 \leq m \leq 2$  и R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий по меньшей мере один атом углерода;

при этом комбинирование растворов a) и b) в результате приводит к получению суспензии твердых частиц;

II) алюминийорганическое соединение формулы  $AlR'_3$ , в которой R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 1-10 атомов углерода, и

III) один или несколько внешних доноров электронов, выбираемых из группы 1,2-диалкоксиуглеводородных соединений, для получения порошкообразного полиэтилена.

В одном предпочтительном варианте осуществления способа молярное соотношение между внешним донором электронов III) и титаном, присутствующим в I), находится в диапазоне от 0,5 до 5,5.

В еще одном варианте осуществления разброс для порошкообразного полиэтилена, полученного с использованием описываемого способа, находится в диапазоне от 1,0 до 1,3.

Предпочтительно металлсодержащее соединение формулы (I) выбирают из этилалюминийдибромида, этилалюминийдихлорида, пропилалюминийдихлорида, n-бутилалюминийдихлорида, изобутилалюминийдихлорида, диэтилалюминийхлорида, диизобутилалюминийхлорида.

Кремнийсодержащее соединение предпочтительно представляет собой  $SiCl_4$ .

Катализатор может характеризоваться средним размером частиц  $D_{50} \leq 4,5$  мкм, в альтернативном варианте  $\leq 4,0$  мкм. Предпочтительно катализатор характеризуется средним размером частиц  $D_{50} \leq 4,0$  мкм. Более предпочтительно катализатор характеризуется средним размером частиц  $D_{50} \leq 3,8$  мкм.

Средний размер частиц  $D_{50}$  является средним размером частиц для частиц катализатора согласно измерению в соответствии с документом ISO-13320:2009.

Характеризующиеся такой комбинацией разброса полиэтилены, которые получают с использованием композиции катализатора, включающей такое молярное соотношение между внешним донором (III) и титаном, присутствующим в I), и характеризующейся таким средним размером частиц для катализатора, обеспечивают получение желательного улучшенного баланса между перерабатываемостью, такой как формуемость, сопротивлением износу и гомогенностью окрашивания.

Предпочтительно внешний донор электронов представляет собой одно или несколько соединений, выбираемых из группы простого 1,2-диэфира. Более предпочтительно внешний донор электронов представляет собой одно или несколько соединений, выбираемых из 1,2-диметоксибензола, 1,2,4-триметоксибензола, 1,2-диэтоксibenзола, 2,3-диметокситолуола, 1-аллил-3,4-диметоксибензола, 1,2-диметоксиэтана, 1,2-диметоксициклогексана, 1,2-диметоксипропана, 1,2-диметоксибутана, 2,3-диметоксибутана и/или их смесей. Еще более предпочтительно внешний донор электронов выбирают из 1,2-диметоксибензола, 1-аллил-3,4-диметоксибензола и/или их смесей.

Молекулярную массу полимера можно регулировать с использованием любых средств, известных на современном уровне техники, таких как, например, изменение температуры полимеризации или добавление регуляторов молекулярной массы, таких как водород или цинкалкилы.

Реакция полимеризации этилена может быть проведена в газовой фазе или в массе в отсутствие органического растворителя или осуществлена в жидкой взвеси в присутствии органического разбавителя. Полимеризация может осуществляться периодически или с использованием непрерывного способа. В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения полимеризацию проводят с использованием непрерывного способа. Полимеризация также может быть проведена в нескольких соединенных между собой реакторах, например в двух последовательно соединенных реакторах, с использованием различных условий в каждом реакторе в целях расширения молекулярно-массового распределения полиэтилена и его распределения по составу. Данные реакции проводят в отсутствие кислорода, воды или любых других соединений, которые могут выступать в качестве каталитического яда. Подходящие для использования растворители включают, например, алканы и циклоалканы, такие как пентан, гексан, гептан, н-октан, изооктан, циклогексан и метилциклогексан; алкилароматические соединения, такие как толуол, ксилол, этилбензол, изопропилбензол, этилтолуол, н-пропилбензол и диэтилбензол. Температура полимеризации может находиться в диапазоне от 20 до 200°C, а предпочтительно находится в диапазоне от 20 до 120°C. Парциальное давление мономера во время полимеризации может быть атмосферным давлением, а более предпочтительно парциальным давлением в диапазоне от 2 до 40 бар.

Полимеризация может быть проведена в присутствии так называемого антистатика или противообрастающего средства в количестве в диапазоне от 1 до 500 ч./млн по отношению к совокупному содержанию реактора.

Катализатор по изобретению может быть использован в способах полимеризации этилена для получения, например, полиэтилена высокой плотности, линейного полиэтилена низкой плотности и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Полиэтилены и способы получения раскрываются в публикации "Handbook of polyethylene" автора Peacock на стр. 1-66 (ISBN 0-8247-9546-6).

Вследствие очень высокой молекулярной массы полимера СВМПЭ трудно проводить анализ его молярной массы, например, с использованием гелепроникающей хроматографии (ГПХ) или эксклюзионной хроматографии (ЭХ). В альтернативном варианте так называемое напряжение при растяжении может быть определено в соответствии с документом ISO-11542-2:1998. Данное напряжение при растяжении, иногда также обозначаемое как "число течения", затем может быть преобразовано в молекулярную массу в соответствии с раскрытием, например, в публикации J. Berzen et al., The British Polymer Journal, Vol. 10, December 1978, pp. 281-287.

Настоящее изобретение дополнительно относится к изделиям, полученным из порошкообразного полимера СВМПЭ, полученного в соответствии с настоящим изобретением. Упомянутые изделия, например, являются формованными изделиями, такими как стержни, трубы, бруски, профили и листы. Упомянутые изделия могут быть получены в результате экструзионного формования, прямого прессования, поршневого экструдирования, литьевого формования и/или переработки с использованием растворных методик. Изделия, полученные с использованием растворных методик, представляют собой, например, волокна, ленты, листы, пленки и мембраны. Упомянутые изделия могут быть использованы в медицинских областях применения, в качестве разделителей в аккумуляторах, фильтров, протезов, шестерен, подшипников, в баллистических областях применения, в качестве нитей или канатов.

В альтернативном варианте порошкообразный полимер СВМПЭ по настоящему изобретению может быть использован в качестве ингредиента в полимерных композициях, например в целях улучшения характеристик износостойкости таких полимерных композиций.

Далее настоящее изобретение будет проиллюстрировано с использованием следующих неограничивающих примеров.

Эксперимент I. Получение углеводородного раствора магнийсодержащего соединения и органиче-

ского кислородсодержащего соединения титана

В круглодонную колбу на 3 л, снабженную перемешивающим устройством, капельной воронкой и водяным холодильником, добавляли 185 г  $Mg(OC_2H_5)_2$  (1,62 моль) в виде твердого вещества и 275 мл  $Ti(OC_4H_9)_4$  (0,799 моль) в виде жидкости, в обоих случаях при комнатной температуре (20°C). Капельную воронку заполняли 2792 мл гексана. Смесь из  $Mg(OC_2H_5)_2$  и  $Ti(OC_4H_9)_4$  в круглодонной колбе нагревали до температуры 180°C и перемешивали при 300 об/мин в течение 1,5 ч. Получали прозрачную жидкость. После этого смесь охлаждали до 120°C. Медленно добавляли гексан при одновременном выдерживании раствора при температуре 120°C. После полного добавления гексана к раствору раствор охлаждали до комнатной температуры. Получающийся в результате раствор хранили в атмосфере азота. Анализ раствора продемонстрировал концентрацию титана 0,25 моль/л.

Эксперимент ПА. Получение катализатора.

В реактор с перегородками на 10 л, снабженный перемешивающим устройством и конденсатором, вводили 4000 мл гексана. Туда же добавляли 35 мл 50%-ного раствора этилалюминийдихлорида (120 ммоль Al) в гексане с последующим добавлением 173 мл тетрахлорсилана. Запускали перемешивающее устройство при 800 об/мин. С использованием перистальтического насоса постепенно добавляли 2000 мл раствора из эксперимента I в течение 4 ч, выдерживая при этом реактор при комнатной температуре (20°C). Получающуюся в результате суспензию после этого кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч при температуре кипения гексана (69°C), после чего ее охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали и промывали с использованием 8 л гексана. Полученный катализатор смешивали с гексаном и хранили в атмосфере азота. Получающийся в результате катализатор характеризовался средним размером частиц  $D_{50}$  4,72 мкм и разбросом 0,87.

Эксперимент ПБ. Получение катализатора.

В реактор с перегородками на 10 л, снабженный перемешивающим устройством и конденсатором, вводили 4000 мл гексана. Туда же добавляли 35 мл 50%-ного раствора этилалюминийдихлорида (120 ммоль Al) в гексане с последующим добавлением 173 мл тетрахлорсилана. Запускали перемешивающее устройство при 1300 об/мин. С использованием перистальтического насоса постепенно добавляли 2000 мл раствора из эксперимента I в течение 4 ч, выдерживая при этом реактор при комнатной температуре (20°C). Получающуюся в результате суспензию затем кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч при температуре кипения гексана (69°C), после чего ее охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали и промывали с использованием 8 л гексана. Полученный катализатор смешивали с гексаном и хранили в атмосфере азота. Получающийся в результате катализатор характеризовался средним размером частиц  $D_{50}$  3,67 мкм и разбросом 1,01.

Эксперимент ПП. Полимеризация.

Этилен полимеризовали в функционирующем в непрерывном режиме реакторе на 20 л, относящемся к типу корпусного реактора с непрерывным перемешиванием, который заполняли гексаном до 75% от его объема. Реактор нагревали до 75°C. В реактор при температуре 75°C непрерывно подавали гексан (2,947 кг/ч), этилен (1,053 кг/ч) и водород. Подаваемое количество водорода в примерах ППА-ППФ представлено в таблице. В примерах ППА-ППФ подаваемое количество этилена контролировали путем выдерживания давления этилена на уровнях, соответствующих таблице. Уровень заполнения реактора, относящегося к типу корпусного реактора с непрерывным перемешиванием, выдерживали на уровне 75% от его объема. В реактор непрерывно добавляли триизобутилалюминий в таком количестве, чтобы рассчитываемая концентрация алюминия в потоке на выпускном отверстии из реактора выдерживалась на уровне 40 ч./млн. В реактор непрерывно добавляли противообрастающее средство (Stat Safe 6633) в таком количестве, чтобы рассчитываемая концентрация противообрастающего средства выдерживалась на уровне 40 ч./млн. В примерах ППД, ППЕ и ППФ в реактор непрерывно добавляли 1,2-диметоксибензол в количествах, удовлетворяющих соотношению донор:Ti в соответствии с таблицей. В реактор контролируемым образом добавляли катализатор, полученный в эксперименте ПА или ПБ, чтобы получить порошкообразный полиэтилен, характеризующийся средним размером частиц  $D_{50}$  в диапазоне от 140 до 160 мкм. В примерах ППА, ППВ и ППС использовали катализатор, полученный в эксперименте ПА; в примерах ППД, ППЕ и ППФ использовали катализатор, полученный в эксперименте ПБ.

Сравнительные примеры.

В качестве сравнительных примеров использовали несколько марок СВМПЭ, доступных на коммерческой основе. В примере С-1 использовали продукт Stanyl UH610 (доступен в компании DSM); в примере С-2 использовали продукт GUR 4150 (доступен в компании Celanese); в примере С-3 использовали продукт GUR 4120 (доступен в компании Celanese).

Пример	Давление этилена (бар)	Количество подаваемого водорода (мл/час)	Выход, кг/г	Отношение донор:Ti	Насыпная плотность (кг/м <sup>3</sup> )	D <sub>50</sub> (мкм)	Разброс	Напряжение при растяжении (МПа)	Коэффициент абразивного износа (%)
IIIА	5,65	10	8,6	-	426	155	1,3	0,245	75
IIIВ	5,70	14	8,3	-	413	146	1,2	0,217	92
IIIС	6,50	14	9,6	-	400	160	1,3	0,295	80
IIIД	10,60	20	25,0	3,9	460	143	1,2	0,205	80
IIIЕ	10,70	20	21,0	4,4	470	140	1,3	0,276	67
IIIФ	11,30	10	25,0	5,3	474	146	1,0	0,461	65
С-1					544	143	0,8	0,543	80
С-2					495	120	1,1	0,485	79
С-3					456	128	1,0	0,266	100

Выход определяют как количество полиэтилена в килограммах, полученное в расчете на количество катализатора в граммах, которое вводят в реактор.

Соотношение донор:Ti определяют как молярное соотношение между внешним донором и титаном, присутствующим в позиции I) катализатора.

Насыпную плотность измеряли в соответствии с документом ISO 60:1977.

Средний размер частиц D<sub>50</sub> является средним размером частиц для полимерных частиц согласно измерению в соответствии с документом ISO-13320:2009. Разброс рассчитывают в виде (D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub>. Значения D<sub>90</sub> и D<sub>10</sub> измеряли в соответствии с документом ISO-13320:2009.

Напряжение при растяжении измеряли в соответствии с документом ISO 11542-2:1998 при 150°C в течение 10-минутного периода времени. Для измерения напряжения при растяжении порошкообразные полиэтилены, полученные в эксперименте III, для примеров IIIА-IIIФ и сравнительных примеров от С-1 до С-3, профилировали в виде образцов для испытаний путем прямого прессования. Полученные таким образом образцы подвергали испытанию в соответствии с документом Annex A ISO 11542-2:1998.

Сопrotивление абразивному износу измеряли в соответствии с документом ISO 15527:2010. Для измерения сопротивления абразивному износу порошкообразные полиэтилены, полученные в эксперименте III, для примеров IIIА-IIIФ и сравнительных примеров от С-1 до С-3, профилировали в виде образцов для испытаний путем прямого прессования. Полученные таким образом образцы подвергали испытанию в соответствии с документом Annex B of ISO 15527:2010. Эталонный материал, использующийся при определении коэффициента абразивного износа, представлял собой продукт Ticona GUR 4120.

Как это ясно демонстрируют представленные выше примеры, полиэтилены по изобретению характеризуются превосходным балансом между перерабатываемостью и характеристиками износостойкости.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), представляющий собой гомо- или сополимер полиэтилена, отличающийся тем, что коэффициент абразивного износа полиэтилена соотносится с напряжением при растяжении в соответствии с формулой

$$AI < \frac{ES - \beta}{\alpha}$$

в которой ES - напряжение при растяжении согласно измерению в соответствии с ISO 11542-2:1998; AI - коэффициент абразивного износа согласно измерению в соответствии с ISO 15527:2010, где эталонному материалу в соответствии с ISO 15527:2010 приписывают значение 100;

$$\beta < 1,7 \text{ и}$$

$$\alpha = -0,0165,$$

причем полиэтилен имеет молекулярную массу более чем 500000 г/моль, где сомономер в сополимере полиэтилена является  $\alpha$ -олефиновым мономером, выбранным из пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-октена, 4-метил-1-пентена, 1,3-бутадиена, 1,4-пентадиена, 1,5-гексадиена и их смесей.

2. СВМПЭ по п.1, который получен в результате реакции между этиленом и необязательно одним или несколькими другими  $\alpha$ -олефиновыми сомономерами в присутствии катализатора Циглера.

3. СВМПЭ по п.1 или 2, в котором напряжение при растяжении составляет меньше чем 0,5 МПа.

4. СВМПЭ по любому из пп.1-3, в котором коэффициент абразивного износа составляет меньше чем 80, при этом коэффициент абразивного износа измерен в соответствии с ISO 15527:2010, где эталонному материалу в соответствии с документом ISO 15527:2010 приписывают значение 100.

5. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), представляющий собой гомо- или сополимер полиэтилена, который является порошкообразным полиэтиленом, полученным в результате полимеризации этилена в присутствии композиции катализатора, содержащей:

I) продукт, полученный комбинированием:

a) углеводородного раствора, содержащего:

i) магнийсодержащее соединение, выбранное из органического кислородсодержащего соединения магния и галогенсодержащего соединения магния; и

ii) органическое кислородсодержащее соединение титана;

b) раствора, содержащего:

i) металлсодержащее соединение формулы (I)



в которой X представляет собой галоген, Me представляет собой металл из группы III Периодической таблицы элементов Менделеева, R представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 1-10 атомов углерода, а n удовлетворяет условию  $1 \leq n < 3$ , или димер соединения формулы (I); и

ii) кремнийсодержащее соединение формулы  $\text{R}'_m\text{SiCl}_{4-m}$ , в которой  $0 \leq m \leq 2$  и R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий по меньшей мере один атом углерода;

при этом комбинирование растворов a) и b) приводит к получению суспензии твердых частиц;

II) алюминийорганическое соединение формулы  $\text{AlR}'_3$ , в которой R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 1-10 атомов углерода; и

III) один или несколько внешних доноров электронов, выбранных из группы 1,2-диалкоксиуглеводородных соединений,

отличающийся тем, что

молярное соотношение между внешним донором электронов III) и титаном, присутствующим в продукте I), находится в диапазоне от 0,5 до 5,5,

разброс полученного порошкообразного полиэтилена согласно измерению в соответствии с ISO-13320:2009 находится в диапазоне от 1,00 до 1,30,

причем коэффициент абразивного износа полиэтилена соотносится с напряжением при растяжении в соответствии с формулой

$$AI < \frac{ES - \beta}{\alpha}$$

в которой ES - напряжение при растяжении согласно измерению в соответствии с ISO 11542-2:1998, AI - коэффициент абразивного износа согласно измерению в соответствии с ISO 15527:2010, где эталонному материалу в соответствии с ISO 15527:2010 приписывают значение 100;

$\beta < 1,7$ ; и

$\alpha = -0,0165$ , и

полиэтилен имеет молекулярную массу более чем 500000 г/моль,

где сомономер для сополимера полиэтилена выбран из  $\alpha$ -олефиновых мономеров, выбранных из пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-октена, 4-метил-1-пентена, 1,3-бутадиена, 1,4-пентадиена, 1,5-гексадиена и их смесей.

6. СВМПЭ по п.5, в котором напряжение при растяжении составляет меньше чем 0,5 МПа.

7. СВМПЭ по любому из пп.5, 6, в котором коэффициент абразивного износа составляет меньше чем 80, при этом коэффициент абразивного износа измерен в соответствии с ISO 15527:2010, где эталонному материалу в соответствии с ISO 15527:2010 приписывают значение 100.

8. Способ получения СВМПЭ по любому из пп.1-4, включающий полимеризацию этилена или полимеризацию этилена и  $\alpha$ -олефинового мономера, выбранного из пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-октена, 4-метил-1-пентена, 1,3-бутадиена, 1,4-пентадиена, 1,5-гексадиена и их смесей в присутствии композиции катализатора, содержащей:

I) продукт, полученный комбинированием:

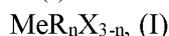
a) углеводородного раствора, содержащего:

i) магнийсодержащее соединение, выбранное из органического кислородсодержащего соединения магния и галогенсодержащего соединения магния; и

ii) органическое кислородсодержащее соединение титана;

b) раствора, содержащего:

i) металлсодержащее соединение формулы (I)



в которой X представляет собой галоген, Me представляет собой металл из группы III Периодической таблицы элементов Менделеева, R представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 1-10 атомов углерода, а n удовлетворяет условию  $1 \leq n < 3$ , или димер соединения формулы (I); и

ii) кремнийсодержащее соединение формулы  $\text{R}'_m\text{SiCl}_{4-m}$ , в которой  $0 \leq m \leq 2$  и R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий по меньшей мере один атом углерода;

при этом комбинирование растворов а) и б) приводит к получению суспензии твердых частиц;

II) алюминийорганическое соединение формулы  $AlR'_3$ , в которой  $R'$  представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 1-10 атомов углерода, и

III) один или несколько внешних доноров электронов, выбранных из группы 1,2-диалкоксиуглеводородных соединений, для получения порошкообразного полиэтилена.

9. Способ по п.8, в котором молярное соотношение между внешним донором электронов III) и титаном, присутствующим в продукте I), находится в диапазоне от 0,5 до 5,5, а разброс полученного порошкообразного полиэтилена согласно измерению в соответствии с ISO-13320:2009 находится в диапазоне от 1,0 до 1,3.

10. Способ по п.8 или 9, в котором

металлсодержащее соединение выбирают из *n*-бутилалюминийдихлорида, изобутилалюминийдихлорида, диизобутилалюминийхлорида, ди-*n*-бутилалюминийхлорида, сесквиизобутилалюминийхлорида, этилалюминийдихлорида, этилалюминийдихлорида, пропилалюминийдихлорида, диэтилалюминийхлорида, диизобутилалюминийхлорида или их смесей;

кремнийсодержащее соединение представляет собой  $SiCl_4$ ; и

внешний донор электронов представляет собой одно или несколько соединений, выбираемых из 1,2-диметоксибензола, 1,2,4-триметоксибензола, 1,2-диэтоксибензола, 2,3-диметокситолуола, 1-аллил-3,4-диметоксибензола, 1,2-диметоксиэтана, 1,2-диметоксициклогексана, 1,2-диметоксипропана, 1,2-диметоксибутана, 2,3-диметоксибутана и/или их смесей.

11. Способ по любому из пп.8-10, отличающийся тем, что способ является непрерывным.

12. Изделия из СВМПЭ, полученного способом по любому из пп.8-11.

