

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034572**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.21

(21) Номер заявки
201790683

(22) Дата подачи заявки
2015.09.03

(51) Int. Cl. **C08F 110/02** (2006.01)
C08F 4/656 (2006.01)
C08F 4/649 (2006.01)

(54) **НЕПРЕРЫВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА**

(31) **14185914.0**

(32) **2014.09.23**

(33) **EP**

(43) **2017.07.31**

(86) **PCT/EP2015/070135**

(87) **WO 2016/045929 2016.03.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**САБИК ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Фридерихс Николас Хендрика, Влар
Марк, Схоффелен Том, Ван Кессел
Матхейс (NL)**

(74) Представитель:
Воробьева Е.В., Фелицына С.Б. (RU)

(56) **WO-A2-2013087185
WO-A2-2013087167
WO-A1-2011144431
CN-A-102050893
US-A1-2009163679
US-A-5019627**

(57) Изобретение относится к непрерывному способу получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с напряжением при растяжении по меньшей мере $0,43 \text{ Н/мм}^2$. Полимеризация этилена происходит в присутствии катализатора и водорода. Преимущество способа согласно изобретению заключается в том, что использование небольших количеств водорода в процессе получения СВМПЭ снижает обрастание реактора. Кроме того, способ в соответствии с изобретением приводит к более продолжительному периоду непрерывной работы реакторов полимеризации, уменьшению количества циклов очистки для устранения обрастания реактора и уменьшению необходимости в других препятствующих обрастанию веществах или антистатических веществах.

B1

034572

034572

B1

Настоящее изобретение относится к непрерывному способу получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Каталитическое получение полиэтилена хорошо известно в уровне техники. Весьма специфический класс полиэтилена представляет собой сверхвысокомолекулярный полиэтилен (UHMWPE, СВМПЭ) с очень высокой средней молекулярной массой, находящейся в диапазоне от примерно 1000000 до намного выше 6000000 г/моль, в то время как полиэтилен высокой плотности (HDPE, ПЭВП), как правило, имеет молекулярную массу от примерно 50000 до 300000 г/моль. Следовательно, указанные линейные полимеры характеризуются средней молекулярной массой намного более высокой, чем у линейного полиэтилена высокой плотности. Синтез полимера для получения СВМПЭ описан в *Journal of Macromolecular Science Part C Polymer Reviews*, vol. C42, No 3, pp.355-371, 2002. Более высокая молекулярная масса придает СВМПЭ уникальное сочетание характеристик, делающих его пригодным для областей применения, в которых марки с более низкой молекулярной массой теряют работоспособность. Очень высокая молекулярная масса данного полиэтилена приводит к очень хорошим свойствам, например очень высокой износостойкости, очень высокой стойкости к ударным нагрузкам, очень высокой вязкости расплава и низкому динамическому коэффициенту трения. Вследствие высокой молекулярной массы и высокой вязкости расплава применяют специальные способы переработки, такие как компрессионное прессование и плунжерная экструзия. В силу высокой молекулярной массы СВМПЭ демонстрирует низкую текучесть в состоянии расплава, его трудно формовать в гранулы и продукт необходимо выпускать в форме порошка и, что еще более важно, его необходимо перерабатывать из порошка. Следовательно, свойства порошка в значительной степени определяют способ получения, а также способ переработки. Например, данный порошок нужно хранить и транспортировать, и, следовательно, очень важной характеристикой является насыпная плотность порошка СВМПЭ. Повышенная насыпная плотность может уменьшать закупоривание при его транспортировке и позволяет увеличивать сохраняемое количество на единицу объема. С помощью повышения насыпной плотности можно увеличить массу СВМПЭ на единицу объема, присутствующего в реакторе полимеризации, и повысить концентрацию порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена в реакторе полимеризации. Аналогичным образом, при переработке СВМПЭ также необходима высокая насыпная плотность. Как упомянуто выше, типичными процедурами переработки являются плунжерная экструзия и компрессионное прессование. В принципе, оба способа включают в себя спекание частиц порошка (см., например: H.L. Stein в справочнике *Engineered Materials Handbook*, vol. 2: *Engineering Plastics*, ASM International, 1999, pp.167-171). Для эффективности данного спекания очень важно, чтобы достигалась плотная упаковка порошка полимера, которая преобразуется в высокую насыпную плотность. Насыпная плотность СВМПЭ должна быть выше 300 кг/м³. К тому же важной характеристикой является средний размер частиц порошка СВМПЭ. Средний размер частиц (D_{50}) составляет предпочтительно менее 250 мкм, более предпочтительно менее 200 мкм. В дополнение к этому распределение частиц по размерам, общеизвестное как "span" (ширина распределения), определяемое соотношением $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$, должно быть низким, предпочтительно ниже 2.

Хорошо известно, что форма частиц порошка полимера воспроизводит форму частиц катализатора, что также известно как феномен репликации. В общем случае, когда происходит такая репликация, средний размер частиц полимера пропорционален кубическому корню из выхода по катализатору, т.е. количества граммов полимера, образуемых на 1 г катализатора (см., например, Dall'Occo et al., "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization" (Kaminsky, W.; Sinn, H., Eds.), Springer, 1988, pp.209-222). Вследствие указанной пропорциональности мелкие частицы полимера можно получать при снижении выхода по катализатору, но это обуславливает присутствие больших остаточных количеств катализатора в полимере, а также высокую стоимость катализатора, необходимого для производства полимера. Это накладывает жесткие требования на катализатор, поскольку требуется высокая активность катализатора в сочетании с размером частиц полимера ниже 250 мкм, предпочтительно ниже 200 мкм.

Для полимеров, не имеющих сверхвысокой молекулярной массы, для определения средневзвешенной и среднечисловой молекулярных масс могут быть использованы такие методы как хроматографические методы, подобные эксклюзионной (или гель-проникающей) хроматографии. Однако в случае СВМПЭ этот хроматографический метод нельзя использовать из-за очень высокой молекулярной массы. Вместо этого сверхвысокие молекулярные массы обычно определяют с использованием вискозиметрической процедуры, где число вязкости (индекс вязкости) относится к молекулярной массе, т.е. не к среднечисловой или средневзвешенной молекулярной массе. В качестве альтернативы можно применять измерение вязкости расплава, например, так называемое измерение напряжения при растяжении (иногда также называется "fliesswert" или "коэффициент текучести"). Так называемое напряжение при растяжении может быть определено в соответствии с DIN 53493. Корреляция между напряжением при растяжении и молекулярной массой приводится в Berzen et al., *British polymer Journal*, v. 10, December 1978, pp.281-287. Типичные значения напряжения при растяжении для промышленных марок СВМПЭ находятся в диапазоне 0,1-0,7 Н/мм². Способ получения СВМПЭ должен удовлетворять нескольким требованиям и также должен обеспечивать как можно меньшие агломерацию и осаждение в реакторе.

Недостатком способов производства СВМПЭ является обрастание реактора, иногда также называе-

мое образование листовых отложений или пленкообразованием. Соответственно так называемые препятствующие обрастанию вещества, которые являются, главным образом, антистатическими веществами, например C_{12} - C_{22} мылами жирных кислот сульфоновых сложных эфиров или сложных эфиров полиэтиленгликолей с жирными кислотами, используются для уменьшения обрастания реактора. Однако, как описано, например, в EP-A-1713833, остается потребность в предотвращении обрастания, особенно в способах производства СВМПЭ.

Целью настоящего изобретения является предложить способ снижения обрастания реактора при производстве СВМПЭ и получить СВМПЭ с требуемыми свойствами.

Изобретение отличается тем, что полимеризация этилена происходит в присутствии водорода и каталитической системы Циглера-Натта, включающей:

I) твердый продукт реакции, полученный в результате реакции:

(a) углеводородного раствора, содержащего

(1) органическое кислородсодержащее соединение магния и

(2) органическое кислородсодержащее соединение титана, и

(b) смеси, содержащей соединение металла формулы MeR_nX_{3-n} , где X представляет собой галогенид, Me представляет собой металл III группы Периодической системы химических элементов Менделеева, R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, а $0 \leq n \leq 3$, и соединение кремния формулы R_mSiCl_{4-m} , где $0 \leq m \leq 2$, и R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, причем молярное отношение металла из (b) к титану из (a) составляет менее 1:1;

II) алюминийорганическое соединение формулы AlR_3 , где R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, и

III) донор электронов, выбранный из группы, состоящей из 1,2-диалкоксиуглеводородных соединений,

при этом полимеризация происходит в суспензии, и при этом отношение водорода к этилену в жидкой фазе суспензионной полимеризации составляет по меньшей мере от 0,1 ммоль водорода/моль этилена до менее чем 2,0 ммоль водорода/моль этилена.

Способ в соответствии с изобретением приводит к образованию сверхвысокомолекулярного полиэтилена с величиной напряжения при растяжении по меньшей мере $0,43 \text{ Н/мм}^2$ без существенного обрастания реактора (напряжение растяжения определяется согласно DIN 53493).

Реакцию полимеризации также можно осуществлять в газовой фазе или в массе в отсутствие органического растворителя, но предпочтительно полимеризация проводится в жидкой суспензии в присутствии органического разбавителя.

Более предпочтительно отношение водорода к этилену в жидкой фазе составляет по меньшей мере 0,2 ммоль водорода/моль этилена.

Отношение водорода к этилену в жидкой фазе составляет менее 2,0 ммоль водорода/моль этилена.

В случае суспензионной полимеризации в реакторе, полностью заполненном жидкостью, специалист в данной области техники сможет привести указанную выше композицию жидкой фазы к соответствующим значениям в свободном пространстве.

Преимущество непрерывного способа в соответствии с изобретением заключается в том, что использование водорода в количестве по меньшей мере 0,1 ммоль водорода/моль этилена в жидкой фазе во время получения жидкой суспензии СВМПЭ, по существу, устраняет обрастание реактора.

Присутствие донора электронов приводит к значительному увеличению значения напряжения при растяжении. Понижение величины напряжения при растяжении может быть осуществлено, например, с помощью повышения температуры полимеризации, что было бы предпочтительным с экономической точки зрения, поскольку в этом случае требуется меньшее охлаждение.

Донор можно использовать как внутренний донор электронов, что означает, что донор присутствует в качестве компонента в твердом катализаторе, или как внешний донор электронов, что означает, что донор добавляют в виде отдельного компонента в ходе полимеризации.

Предпочтительно электронодонорное соединение добавляют в виде внешнего электронодонорного соединения.

В случае, когда полимеризацию проводят в жидкой суспензии, это можно осуществить в полностью заполненном жидкостью реакторе или в газожидкостном реакторе. В случае, когда полимеризацию проводят в жидкой суспензии, используя газожидкостный реактор, состав газа над жидкой фазой, иногда называемый составом газа в свободном пространстве, может быть определен с помощью известных методов, например оперативной газовой хроматографии (онлайн газовой хроматографии) для мониторинга и контроля количества мономера и/или водорода.

Сочетание определенного катализатора, определенного количества водорода и определенного донора приводит к усовершенствованиям, описанным в данном изобретении.

Кроме того, способ в соответствии с изобретением приводит к более продолжительному периоду непрерывной работы реакторов полимеризации, меньшему количеству циклов очистки для устранения

обращения реактора и меньшей необходимости в использовании других препятствующих образованию веществ или антистатических веществ.

Температура полимеризации может находиться в диапазоне от 20 до 100°C и предпочтительно в диапазоне от 50 до 90°C.

Водород может быть добавлен на нескольких стадиях во время полимеризации. Например, в периодическом способе водород может быть добавлен до начала полимеризации или во время полимеризации. В непрерывном способе водород может быть добавлен, например, вместе с потоками мономера и/или разбавителя.

Углеводородный раствор I(a)(1) представляет собой углеводородный раствор, содержащий органическое кислородсодержащее соединение магния. Подходящие органические кислородсодержащие соединения магния включают, например, алкоксиды, такие как метилат магния, этилат магния и изопропилат магния, а также алкилалкоксиды, такие как этилэтилат магния.

Как правило, органическое кислородсодержащее соединение магния представляет собой алкоксид магния.

Алкоксид магния может быть этоксидом магния.

Углеводородный раствор I(a)(2) представляет собой углеводородный раствор, содержащий органическое кислородсодержащее соединение титана. Подходящее органическое кислородсодержащее соединение титана может быть представлено общей формулой $[TiO_x(OR)_{4-2x}]_n$, в которой R представляет собой органический радикал, x находится в диапазоне от 0 до 1, и n находится в диапазоне от 1 до 6.

Подходящие примеры органических кислородсодержащих соединений титана включают алкоксиды, феноксиды, оксиалкоксиды, конденсированные алкоксиды, карбоксилаты и еноляты.

Как правило, органические кислородсодержащие соединения титана представляет собой алкоксиды титана.

Подходящие алкоксиды включают, например, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$ и $Ti(OC_8H_{17})_4$.

Алкоксид титана может быть $Ti(OC_4H_9)_4$.

Компоненты смеси I(b) применяют в виде смеси при реакции с углеводородным раствором I(a) вместо их использования по отдельности или одного за другим.

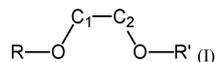
В соединении металла, имеющем формулу MeR_nX_{3-n} , предпочтительными металлами III группы Периодической системы химических элементов Менделеева в I(b) являются алюминий и бор. Предпочтительно галогенид X представляет собой Cl.

Более предпочтительно соединением металла из I(b), имеющим формулу MeR_nX_{3-n} , является соединение алюминия формулы AlR_nX_{3-n} , в котором X является галогеном, и R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, и $0 \leq n \leq 3$.

Как правило, соединением металла из I(b), имеющим формулу MeR_nX_{3-n} , является соединение алюминия, имеющее формулу AlR_nCl_{3-n} .

Как правило, молярное отношение алюминия из I(b) к титану из I(a) составляет менее 1:1.

Предпочтительным донором (III) электронов является диалкоксиуглеводородное соединение, представленное формулой (I)



в которой C_1-C_2 представляет собой соединительную группу, состоящую из 2 атомов углерода, которые находятся в форме sp^3 и/или sp^2 гибридизации, и где R и R' в заместителе являются углеводородными группами с 1-10 атомами углерода и могут быть одинаковыми или различными и необязательно могут быть замещены другими группами, содержащими O, N или Si.

Примеры углеводородных групп включают алкильные группы, алкенильные группы, циклоалкильные группы, циклоалкенильные группы, арильные группы или аралкильные группы.

Значения sp^3 и/или sp^2 гибридизации понятно специалисту в данной области техники и, например, описаны Henry Bent, Chem. Review, 1961 (3), pp.275-311.

Донор электронов может быть выбран из группы 1,2-диалкоксиалканов, 1,2-диалкоксиалкенов и алкоксибензолов.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения донор выбирают из группы, включающей 1,2-диметоксибензол, 1,2-диэтоксibenзол, 2,3-диметокситолуол, 1-аллил-3,4-диметоксибензол, 1,2-диметоксиэтан, 1,2-диметоксициклогексан, 1,2-диметоксипропан, 1,2-диметоксибутан и/или 2,3-диметоксибутан.

В соответствии с дополнительным предпочтительным вариантом осуществления изобретения донор электронов выбирают из группы 1-аллил-3,4-диметоксибензол и 1,2-диметоксибензол.

Согласно дополнительному предпочтительному варианту осуществления изобретения осуществляется последующая обработка (постобработка). Постобработка твердого продукта реакции алкилалюминиевым соединением дополнительно повышает производительность катализатора.

В соответствии с этим дополнительным предпочтительным вариантом осуществления каталитическая система содержит:

I) твердый продукт реакции, полученный в результате реакции:

(а) углеводородного раствора, содержащего:

(1) органическое кислородсодержащее соединение магния и

(2) органическое кислородсодержащее соединение титана,

(b) смеси, содержащей соединение металла формулы MeR_nX_{3-n} , где X представляет собой галоген, R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, а $0 \leq n \leq 3$, и соединение кремния формулы R_mSiCl_{4-m} , где $0 \leq m \leq 2$, и R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, причем молярное отношение металла из (b) к титану из (a) составляет менее 1:1;

и

(c) постобработки полученного твердого продукта реакции соединением алюминия, имеющим формулу AlR_nCl_{3-n} , где R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, и $0 \leq n \leq 3$, и объединения продукта реакции из I) с

II) алюминийорганическим соединением формулы AlR_3 , где R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, и

III) донором электронов, выбранным из группы, состоящей из 1,2-диалкоксиуглеводородных соединений.

Подходящие примеры соединений алюминия из I(c), имеющих формулу AlR_nX_{3-n} , включают трихлорид алюминия, дибромид этилалюминия, дихлорид этилалюминия, дихлорид пропиалюминия, дихлорид н-бутилалюминия, дихлорид изобутилалюминия, хлорид диэтилалюминия, хлорид диизобутилалюминия, триизобутилалюминий и три-н-гексилалюминий.

Как правило, соединением металла, имеющим формулу AlR_nX_{3-n} , является галогенид органоалюминия, имеющий формулу AlR_nCl_{3-n} , такой как дихлорид этилалюминия.

Подходящие примеры алюмоорганических соединений формулы AlR_3 из II) включают, например, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-гексилалюминий и триоктилалюминий.

Углеводородный раствор органического кислородсодержащего соединения магния и органического кислородсодержащего соединения титана может быть получен в соответствии с процедурами, описанными, например, в US 4178300 и EP-A-876318. Растворы обычно являются прозрачными жидкостями. Если присутствуют какие-либо твердые частицы, они могут быть удалены с помощью фильтрации перед использованием раствора в синтезе катализатора.

Количество соединения алюминия в I(b) должно быть низким, как правило, ниже молярного отношения алюминия из (b) к титану из (a), составляющего менее 1.

Как правило, молярное отношение алюминия из I(b) к титану из I(a) составляет менее 1:1.

Как правило, молярное отношение хлора из R_mSiCl_{4-m} к кислороду, присутствующему в углеводородном растворе I(a), составляет менее 3:1.

Как правило, молярное отношение магний:титан составляет менее чем 3:1 и варьируется в диапазоне от 0,2:1 до 3:1.

Как правило, молярное отношение Al из соединения алюминия в I (b+c) к Ti находится в диапазоне от 0,05:1 до 1:1.

Как правило, молярное отношение Al из соединения алюминия в I (b+c) к Ti находится в диапазоне от 0,05:1 до 0,8:1.

Как правило, средний размер частицы катализатора находится в диапазоне от 1 до 30 мкм. Предпочтительно средний размер частицы находится в диапазоне от 2 до 10 мкм.

Как правило, ширина распределения частиц по размерам, "span" ниже 3, предпочтительно ниже 2 и более предпочтительно ниже 1,5.

Катализатор может быть получен сперва с помощью реакции между органическим кислородсодержащим соединением магния и органическим кислородсодержащим соединением титана, за которой следует разбавление углеводородным растворителем, приводящее в результате к образованию растворимого комплекса, состоящего из алкоксида магния и алкоксида титана, и далее с помощью реакции между углеводородным раствором указанного комплекса и смесью, содержащей соединение металла с формулой MeR_nX_{3-n} и соединение кремния с формулой R_mSiCl_{4-m} .

Катализатор может быть получен сперва с помощью реакции между алкоксидом магния и алкоксидом титана, за которой следует разбавление углеводородным растворителем, приводящее в результате к образованию растворимого комплекса, состоящего из алкоксида магния и алкоксида титана. После этого вторую реакцию осуществляют между углеводородным раствором указанного комплекса и смесью, содержащей соединение алюминия, имеющее формулу AlR_nX_{3-n} , и соединение кремния формулы R_mSiCl_{4-m} .

Смесь, содержащая соединение алюминия, имеющее формулу AlR_nX_{3-n} , и соединение кремния формулы R_mSiCl_{4-m} , может использоваться в виде раствора в углеводороде.

Возможна последующая стадия постобработки в присутствии соединения алюминия, как описано выше.

Последовательностью добавления может быть или добавление углеводородного раствора, содержащего органическое кислородсодержащее соединение магния и органическое кислородсодержащее соединение титана, в смесь, содержащую соединение алюминия, имеющее формулу AlR_nX_{3-n} , и соединение

кремния формулы R_mSiCl_{4-m} , или наоборот.

Углеродородный раствор, содержащий органическое кислородсодержащее соединение магния и органическое кислородсодержащее соединение титана, может быть добавлен порциями к перемешиваемому углеродородному раствору, содержащему соединение алюминия, имеющее формулу AlR_nX_{3-n} , и соединение кремния формулы R_mSiCl_{4-m} .

Температура для этой реакции может быть любой температурой ниже температуры кипения используемого углеводорода. Однако целесообразно использовать температуру ниже 60°C , предпочтительно ниже 50°C . Как правило, продолжительность добавления составляет предпочтительно более 10 мин и предпочтительно более 30 мин.

В реакции углеродородного раствора, содержащего органическое кислородсодержащее соединение магния и органическое кислородсодержащее соединение титана, со смесью галогенсодержащего соединения кремния и соединения алюминия твердое вещество выпадает в осадок, и полученную после осаждения смесь нагревают до завершения реакции. После окончания реакции осадок отфильтровывают и промывают углеводородом. Также могут использоваться и другие средства отделения твердых веществ от разбавителя и последующих промывок, как например, несколько стадий декантации. Все стадии должны осуществляться в инертной атмосфере азота или другого подходящего инертного газа. Постобработку соединением алюминия можно осуществлять либо до стадий фильтрации и промывки, либо после этой процедуры.

Реакцию полимеризации можно осуществлять в газовой фазе или в массе в отсутствие органического растворителя или проводить в жидкой суспензии в присутствии органического разбавителя. Эти способы суспензионной полимеризации могут быть двухфазными способами, содержащими твердые частицы полимера в жидком разбавителе, или трехфазными способами, содержащими твердые частицы полимера в жидком разбавителе и газовую фазу, содержащую в основном газообразный разбавитель, этилен, азот и водород.

Реакцию осуществляют в отсутствие кислорода, воды или любых других соединений, которые могут действовать как каталитический яд. Подходящие растворители включают, например, алканы и циклоалканы, такие, например, как пропан, изобутан, пентан, гексан, гептан, н-октан, изооктан, циклогексан и метилциклогексан, а также алкилароматические углеводороды, такие, например, как толуол, ксилол, этилбензол, изопропилбензол, этилтолуол, н-пропилбензол и диэтилбензол.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения температура полимеризации находится в диапазоне от 20 до 100°C .

Давление в реакторе в ходе полимеризации соответствует атмосферному давлению и более предпочтительно составляет $2-60$ бар ($0,2-6,0$ МПа). (1 бар= 100000 Па).

Полимеризация может осуществляться в присутствии антистатического вещества или препятствующего обрастанию вещества в количестве, находящемся в диапазоне, например, $1-500$ ч./млн относительного общего количества содержимого реактора.

Сверхвысокомолекулярный этиленовый гомополимер и/или сополимер, полученный с помощью способа по настоящему изобретению, представляет собой порошок, имеющий следующие характеристики:

напряжение при растяжении по меньшей мере $0,43$ Н/мм² (напряжение при растяжении определялось согласно DIN 53493);

средний размер частицы (D_{50}) в диапазоне $20-250$ мкм и
объемную насыпную плотность в диапазоне $350-600$ кг/м³.

Объемную насыпную плотность порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена по изобретению определяют с помощью измерения насыпной плотности порошка полимера согласно процедуре, изложенной в общих чертах в стандарте ASTM D 1895/A.

В WO 2011097699 описан способ уменьшения обрастания в реакторе полимеризации олефинов, имеющем внутреннюю стальную поверхность, содержащую менее 10 мас.% Мо, включающий перед полимеризацией подвергание внутренней стальной поверхности восстановлению под воздействием газа, содержащего не менее 50 об.% водорода при температуре свыше 185°C в течение периода времени от 15 мин до 30 ч, с более короткой продолжительностью при более высоких температурах. В WO 2011097699 описана обработка внутренней поверхности реактора при температуре свыше 185°C с помощью восстановительного газа перед осуществлением полимеризации.

Газ может быть смесью, содержащей не менее 50 об.% водорода, гелия, азота и аргона.

В способе согласно настоящему изобретению нет необходимости проводить сложную предварительную обработку реактора.

В WO 2009112254 описано, что водород может использоваться для уменьшения молекулярной массы полимера, полученного во время полимеризации олефинов. Однако для получения сверхвысокой молекулярной массы СВМПЭ со значением напряжения при растяжении по меньшей мере $0,43$ Н/мм² в обычных известных способах получения СВМПЭ, например, опубликованных в EP 581611 и WO 0181432, практически отсутствует водород, и поэтому наблюдается большая склонность к обрастанию реактора.

В EP 43473 и WO 2011015553 описано присутствие водорода при полимеризации этилена. Что касается значений индекса текучести расплава, EP 43473 и WO 2011015553 не имеют отношения к СВМПЭ, поскольку индексы текучести расплава не могут быть определены для СВМПЭ.

WO 2013087167 относится к получению бимодального ПЭВП с другим катализатором. Что касается значений индекса текучести расплава, WO 2013087167 не имеет отношения к СВМПЭ, поскольку индексы текучести расплава не могут быть определены для СВМПЭ.

В WO 2013087185 описано применение периодического способа для производства СВМПЭ. В примерах описан процесс полимеризации этилена, который прекращается через 150 мин без использования водорода.

СВМПЭ можно использовать в очень разных областях, где требуются высокая ударопрочность и абразивная износостойкость. В медицинских целях СВМПЭ используют в коленных, плечевых и бедренных имплантатах, волокна высокой прочности, изготовленные из полимера СВМПЭ, могут присутствовать в пуленепробиваемой ткани, рыболовных лесках и сетях, а также в горнодобывающей промышленности. СВМПЭ можно использовать в качестве футеровочных материалов для загрузочных ковшей или бункеров.

СВМПЭ, полученный в соответствии с настоящим изобретением, также может применяться, например, в производстве стержней, труб, прутков и более сложных монолитных профилей с помощью плунжерной экструзии и компрессионного прессования.

Настоящее изобретение будет объяснено с помощью следующих не ограничивающих примеров.

Примеры

Эксперимент I.

Получение комплекса этилата магния-бутилата титана в гексанах 20% комплекса этилата магния-бутилата титана (MGT) в гексанах получали в соответствии с процедурой, описанной в WO 2013087185, эксперимент I.

Эксперимент II.

Получение катализатора.

4 л очищенных гексанов, 173 мл SiCl_4 (1,51 моль) и 35 мл 50% хлорида этилалюминия в гексанах (0,119 моль алюминия) добавляли в 10 л стеклянный реактор, снабженный перегородками, внешним нагревателем и мешалкой. Затем 2 л 20 мас.% раствора комплекса MGT (0,5 моль) добавляли в реактор в течение 4 ч, используя скорость дозирования 500 мл/ч, при перемешивании содержимого реактора со скоростью 1300 об/мин. После добавления раствора MGT полученную суспензию нагревали до температуры дефлегмации в течение 2 ч, поддерживая скорость перемешивания 1300 об/мин. Далее полученную суспензию охлаждали до 50°C, после чего твердый катализатор промывали, используя процедуру декантирования. Твердым частицам позволяли выпасть в осадок, верхний слой гексанов удаляли и заменяли свежими гексанами. Эти стадии осуществляли 3 раза с 3 л свежих гексанов. Затем сконцентрированную суспензию переносили в 2 л колбу и проводили дополнительную промывку, используя процедуру декантирования. Твердую фазу промывали в общей сложности 13 раз с использованием 1500 мл свежих гексанов. После этого приблизительно 200 г твердого предкатализатора хранили в виде суспензии в гексанах в 2 л колбе в атмосфере азота. Средний размер частицы катализатора, измеренный с помощью рассеяния лазерного излучения, составлял 3,7 мкм.

Пример I.

Процесс полимеризации.

Этилен полимеризовали в непрерывно работающем 20 л газожидкостном CSTR реакторе в гексанах в присутствии каталитической системы, полученной в соответствии с экспериментом II, при этом в качестве сокатализатора использовали триизобутилалюминий (TiBA). Для уменьшения обрастания реактора использовали препятствующее обрастанию вещество STASAFE 6000 (AFA).

Гексаны (2,947 кг/ч), этилен (1,053 кг/ч) и водород (0,010 г/ч) непрерывно подавали в реактор при 75,0°C. TiBA, AFA и внешний донор (1,2-диметоксибензол) также непрерывно подавали в реактор в таком количестве, что концентрация алюминия в гексанах составляла 40 ч./млн, концентрация AFA составляла 40 ч./млн и концентрация донора составляла $3,396 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Выработка полиэтилена составляла 0,98 кг/ч.

Отношение водорода к этилену в свободном пространстве реактора, измеренное с помощью оперативной газовой хроматографии, составляло 3 ммоль водорода на 1 моль этилена. Отношение водорода к этилену в жидкой фазе суспензионной полимеризации составляло 0,19 ммоль водорода/моль этилена.

Производительность катализатора составляла 25200 г полиэтилена на 1 г катализатора.

Во время полимеризации не наблюдалось снижения теплопередачи по стенке реактора, что может использоваться в качестве индикатора отсутствия обрастания реактора. По истечении 48 ч непрерывной работы полимеризацию прекращали. После открывания реактора обрастания или образования листовых отложений в реакторе не наблюдалось.

Полученный полимер имел следующие характеристики:

напряжение при растяжении 0,46 Н/мм²,

D₅₀ полимера 146 мкм,

объемная насыпная плотность 474 кг/м³.

Эксперимент III.

Получение катализатора.

Катализатор готовили в соответствии с процедурой, описанной в эксперименте II, в то же время скорость мешалки составляла 800 об/мин вместо 1200 об/мин. В этом случае средний размер частицы катализатора, измеренный с помощью рассеяния лазерного излучения, составлял 4,8 мкм.

Сравнительный пример А.

Полимеризация.

Этилен полимеризовали в непрерывно работающем 20 л газожидкостном CSTR реакторе в гексанах в присутствии каталитической системы, полученной в соответствии с экспериментом III, при этом в качестве сокатализатора использовали триизобутилалюминий (TiBA). Для уменьшения обрастания реактора использовали препятствующее обрастанию вещество STATSAFE 6000 (AFA).

Гексаны (2,947 кг/ч), этилен (1,053 кг/ч) и водород (0,006 г/ч) непрерывно подавали в реактор при 75,0°C. TiBA и AFA также непрерывно подавали в реактор в таком количестве, что концентрация алюминия в гексанах составляла 40 ч./млн, и концентрация AFA составляла 40 ч./млн.

Выработка полиэтилена составляла 1,03 кг/ч.

Отношение водорода к этилену в свободном пространстве реактора, измеренное с помощью оперативной газовой хроматографии, составляло 9,7 ммоль водорода на 1 моль этилена.

Производительность катализатора составляла 16500 г полиэтилена на 1 г катализатора.

Напряжение при растяжении 0,17 Н/мм² определяли согласно DIN 53493.

D₅₀ полимера 160 мкм.

Объемная насыпная плотность 440 кг/м³.

В течение времени полимеризации за 44 ч не было никаких признаков обрастания реактора или образования листовых отложений, на что указывала, например, постоянная величина теплопередачи через стенку реактора, что может использоваться в качестве индикатора отсутствия обрастания реактора.

В этом сравнительном примере без использования донора электронов значение напряжения при растяжении было ниже 0,43 Н/мм².

Сравнительный пример В.

После 44 ч непрерывной работы, как описано в сравнительном примере А, в отсутствие каких-либо указаний на обрастание реактора дозирование водорода в реактор прекращали. В течение 8 ч после остановки дозирования водорода полимеризация должна была быть остановлена из-за закупоривания линий отведения реактора. После открывания реактора наблюдалось сильное обрастание реактора.

Напряжение при растяжении 0,40 Н/мм² определяли согласно DIN 53493.

D₅₀ полимера 179 мкм.

Объемная насыпная плотность 430 кг/м³.

Сравнительный пример В показывает, что в отсутствие водорода наибольшее достижимое напряжение при растяжении составляло 0,40 Н/мм². Кроме того, наблюдалось сильное обрастание реактора.

Примеры показывают, что добавление небольшого количества водорода, по существу, исключает обрастание реактора и обеспечивает более стабильный процесс получения СВМПЭ без необходимости остановок для очистки реактора.

Напряжение при растяжении также снижается, когда в реактор добавляют водород, который предотвращает легкий доступ к СВМПЭ с величиной напряжения при растяжении свыше 0,40 Н/мм².

При добавлении водорода в реактор в сочетании с донором обрастание реактора также существенно снижается без уменьшения напряжения при растяжении, тем самым, давая возможность легкого доступа к СВМПЭ с напряжением при растяжении свыше 0,4 Н/мм².

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Непрерывный способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с напряжением при растяжении по меньшей мере 0,43 Н/мм², определяемым согласно DIN 53493, в котором полимеризацию этилена проводят в присутствии водорода и каталитической системы Циглера-Натта, включающей:

I) твердый продукт, полученный в результате реакции:

(а) углеводородного раствора, содержащего:

(1) органическое кислородсодержащее соединение магния и

(2) органическое кислородсодержащее соединение титана, и

(b) смеси, содержащей соединение металла формулы MeR_nX_{3-n}, где X представляет собой галогенид, Me представляет собой металл III группы Периодической системы химических элементов Менделеева, R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, а 0 ≤ n ≤ 3, и соединение кремния формулы R_mSiCl_{4-m}, где 0 ≤ m ≤ 2, и R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, при этом молярное отношение металла из смеси (b) к титану из (a) составляет менее 1:1;

II) алюминийорганическое соединение, имеющее формулу AlR₃, где R представляет собой углево-

дородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, и

III) донор электронов, выбранный из группы, состоящей из 1,2-диалкоксиуглеводородных соединений, где

полимеризацию проводят в суспензии, причем отношение водорода к этилену в жидкой фазе суспензионной полимеризации находится в диапазоне по меньшей мере от 0,1 ммоль водорода/моль этилена до менее чем 2,0 ммоль водорода/моль этилена.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная каталитическая система содержит:

I) твердый продукт, полученный в результате реакции:

(а) углеводородного раствора, содержащего:

(1) органическое кислородсодержащее соединение магния и

(2) органическое кислородсодержащее соединение титана, и

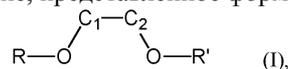
(б) смеси, содержащей соединение металла формулы MeR_nX_{3-n} , где X представляет собой галогенид, Me представляет собой металл III группы Периодической системы химических элементов Менделеева, R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, а $0 \leq n \leq 3$, и соединение кремния формулы R_mSiCl_{4-m} , где $0 \leq m \leq 2$, и R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, причем молярное отношение металла из смеси (б) к титану из (а) составляет менее 1:1;

с последующей обработкой полученного твердого продукта реакции с соединением алюминия, имеющим формулу AlR_nCl_{3-n} , где R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, и $0 \leq n \leq 3$;

II) алюминийорганическое соединение формулы AlR_3 , где R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-10 атомов углерода, и

III) донор электронов, выбранный из группы, состоящей из 1,2-диалкоксиуглеводородных соединений.

3. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что в качестве донора электронов используют 1,2-диалкоксиуглеводородное соединение, представленное формулой (I)



в которой C_1-C_2 представляет собой соединительную группу, состоящую из 2 атомов углерода, которые находятся в форме sp^3 и/или sp^2 гибридизации, и где R и R' являются углеводородными группами с 1-10 атомами углерода, могут быть одинаковыми или различными и могут необязательно быть замещены другими группами, содержащими O, N или Si.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что донор электронов выбирают из группы: 1,2-диметоксибензол, 1,2-диэтоксibenзол, 2,3-диметокситолуол, 1-аллил-3,4-диметоксибензол, 1,2-диметоксизтан, 1,2-диметоксициклогексан, 1,2-диметоксипропан, 1,2-диметоксибутан и 2,3-диметоксибутан.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве донора электронов используют 1-аллил-3,4-диметоксибензол или 1,2-диметоксибензол.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что температура полимеризации находится в диапазоне от 20 до 100°C.

