

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 038159

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.07.15

(21) Номер заявки
201990989

(22) Дата подачи заявки
2017.11.14

(51) Int. Cl. C08K 3/04 (2006.01)
A01G 25/02 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

(54) ПОЛИЭТИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ТРУБ ИЛИ ЛЕНТ КАПЕЛЬНОГО
ОРОШЕНИЯ

(31) 16200547.4

(32) 2016.11.24

(33) EP

(43) 2019.11.29

(86) PCT/EP2017/079175

(87) WO 2018/095761 2018.05.31

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БОРЕАЛИС АГ (АТ); АБУ ДАБИ
ПОЛИМЕРС КО. ЛТД (БОРУЖ)
Л.Л.С. (АЕ)

(72) Изобретатель:
Тюнюс Антти (АТ), Фаваз Джоэл (АЕ)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В. (RU)

(56) WO-A1-2016065497
EP-A1-2730612

(57) Изобретение относится к гранулам, содержащим полиэтиленовую композицию, трубе или системе труб, содержащей гранулы, а также к способу получения такой трубы или системы труб.

038159 B1

038159 B1

038159

B1

Изобретение относится к гранулам, содержащим полиэтиленовую композицию, трубе или системе труб, содержащей гранулы, а также к способу получения такой трубы или системы труб.

В сельском хозяйстве (фермерском хозяйстве, включая выращивание фруктов) и для других зеленых насаждений, таких как частные и общественные сады и поля для гольфа, одним из основных типов ирригационных систем является капельное орошение. Трубы или ленты для системы капельного орошения имеют отверстия, расположенные на расстоянии друг от друга вдоль стенки трубы или ленты, и обычно также так называемые "капельницы", известные также, например, как (капельные) вставки, капельные водовыпуски или фитинги, которые вставляют в стенку трубы или ленты по месту отверстия, и они обычно предназначены для дозирования воды с заранее заданной скоростью из указанного отверстия.

Трубы и ленты капельного орошения обычно являются тонкостенными с обычным диаметром менее 35 мм. Поперечное сечение может быть круглым или уплощенным до формы эллипса. Оросительные трубы и ленты часто сворачивают и хранят в свернутой форме перед и/или после использования, что требует превосходной гибкости и прочности.

Основной тренд в производстве таких труб или лент капельного орошения направлен к более высоким производительностям технологической линии (150 м/мин и выше) и более тонким лентам или трубам (толщина стенки примерно 0,4 мм и ниже). При производстве тонкостенных лент капельного орошения, имеющих толщину стенки ниже 0,4 мм, предпочтительно ниже 0,2 мм, требуется полимерная композиция, имеющая хорошую однородность и обрабатываемость. Обычным используемым в настоящее время решением является смесь ПЭНП (~25%)/ЛПЭНП (~25%)/ПЭВП (~50%) и сажи. В смеси компонент ПЭНП обеспечивает хорошую обрабатываемость (прочность расплава), которая требуется для достижения производительности технологической линии 150 м/мин и выше. Компонент ПЭВП требуется для придания механической прочности (прочности на отрыв и давления разрыва) конечных труб или лент. ЛПЭНП обычно добавляют для того, чтобы обеспечить хорошую свариваемость капельных водовыпусков и чтобы обеспечить удовлетворительную характеристику СРВО (сопротивление растрескиванию под воздействием окружающей среды) труб и лент. Сажу добавляют для того, чтобы обеспечить достаточную стойкость лент к УФ излучению, которая требуется из-за воздействия солнечного излучения на трубы и ленты в конечном применении.

Проблема при использовании сухой смеси различных компонентов связана с ограниченной смешивающей способностью одношнековых экструдеров. Из-за плохой смешивающей способности этих экструдеров сажу неоднородно распределяется в конечной трубе или ленте и, следовательно, стойкость к УФ излучению труб или лент не является удовлетворительной, что приводит к раннему разрушению труб или лент. Также, получение сухих смесей до экструзии ленты является трудоемким и затратным по времени. Кроме того, отношение компонентов в смеси может изменяться от случая к случаю, что приводит к несоответствующему качеству продукта.

Хорошая однородность исходных материалов также является предпочтительной с точки зрения производства. Если при производстве используют полимерную композицию, содержащую высокий уровень неоднородностей, обрабатываемость не является оптимальной и высокие производительности технологической линии и/или малые толщины стенок недостижимы. С другой стороны, высокая плотность материала требуется для обеспечения достаточной механической характеристики (прочности на отрыв и давления разрыва) труб или лент, имеющих толщину стенки 0,4 мм или ниже.

Таким образом, в технике все еще существует потребность в полиэтиленовых композициях, являющимися подходящими для получения труб или трубок, имеющих толщину стенок 0,4 мм или ниже при высокой производительности технологической линии. В частности, существует потребность в полиэтиленовых композициях, обеспечивающих превосходный баланс обрабатываемости, например высокой прочности расплава, свариваемости и хороших механических свойств, в особенности высокого давления разрыва, даже в очень тонких трубках.

Соответственно, настоящее изобретение в особенности направлено на гранулы, содержащие полиэтиленовую композицию, включающую:

а) по меньшей мере 60,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 70,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 80,0 мас.%, предпочтительно от 87,0 до 99,5 мас.% мультимодального этиленового полимера (а); и

б) от 0,5 до 13,0 мас.% продукта (б) из сажи, исходя из общей массы (100 мас.%) полиэтиленовой композиции,

где полиэтиленовая композиция имеет:

i) ПТР₂ (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг) от 0,2 до 0,3 г/10 мин; и

ii) плотность, измеренную согласно ASTM D792, составляющую по меньшей мере 959 кг/м³.

В одном воплощении полиэтиленовая композиция имеет: а) ПТР₅ (ISO 1133, нагрузка 5 кг) от 0,5 до 1,5 г/10 мин, и/или б) ПТР₂₁ (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг) от 20 до 35 г/10 мин, и/или с) ОПТ_{21/2} (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг/нагрузка 2,16 кг) от 100 до 140 г/10 мин.

В другом воплощении полиэтиленовая композиция имеет: а) $\eta_{(0,05 \text{ рад/с})}$ по меньшей мере 51000 Па·с, и/или б) ПРС_{2,7/210} от 30 до 50, и/или с) разбухание экструдированного потока (190°C, нагрузка 2,16 кг) по меньшей мере 1,25.

В еще одном воплощении полиэтиленовая композиция имеет: а) напряжение при растяжении при пределе текучести, измеренное согласно ISO 527-2, по меньшей мере 28 МПа; и/или б) разрушающее напряжение, измеренное согласно ISO 527-2, по меньшей мере 28 МПа; и/или с) удлинение при разрыве, измеренное согласно ISO 527-2, по меньшей мере 800%.

В одном воплощении мультимодальный этиленовый полимер (а) имеет: а) плотность, измеренную согласно ASTM D792, от 950 до 965 кг/м³; и/или б) ПТР₂ (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг) от 0,2 до 0,3 г/10 мин, и/или с) ПТР₅ (ISO 1133, нагрузка 5 кг) от 0,5 до 1,5 г/10 мин; и/или d) ПТР₂₁ (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг) от 20 до 35 г/10 мин; и/или e) ОПТ_{21/2} (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг/нагрузка 2,16 кг) от 90 до 130 г/10 мин.

В другом воплощении продукт (b) из сажи является сажой как таковой или маточной смесью сажи, содержащей сажу и полимер(ы)-носитель(и). В случае продукта (b) из сажи в виде маточной смеси полимер-носитель рассчитывают для количества продукта из сажи по отношению к количеству (100,0 мас.%) композиции по изобретению. Другими словами, полимер-носитель не включают ни в расчетное количество мультимодального этиленового полимера (а), ни в любой другой полимерный компонент (d), возможно присутствующий в полиэтиленовой композиции, но включают в продукт (b) из сажи и в его количество по отношению к общей массе (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции.

В еще одном воплощении продукт (b) из сажи является сажой как таковой (чистой) и присутствует в полиэтиленовой композиции в количестве от 0,5 до 10,0 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 5,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 1,0 до 4,0 мас.% по отношению к общей массе (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции, или продукт (b) из сажи является маточной смесью сажи и присутствует в полиэтиленовой композиции в количестве от 0,5 до 10,0 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 8,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,5 до 7,0 мас.% по отношению к общей массе (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции.

Настоящее изобретение дополнительно направлено на применение определенных в данном документе гранул для получения трубы или системы труб.

Настоящее изобретение дополнительно направлено на трубу или систему труб, содержащую определенные в данном документе гранулы. В этом контексте следует принимать во внимание, что трубу или систему труб получают путем смешивания в расплаве гранул при повышенной температуре, обычно в экструдере, с образованием трубы или системы труб. Другими словами, гранулы находятся в трубе или системе труб в форме твердого вещества, полученного из смешанного расплава.

В одном воплощении труба или система труб является трубой капельного орошения или системой труб капельного орошения.

В другом воплощении труба или система труб имеет толщину стенки менее 0,4 мм, предпочтительно менее 0,2 мм.

В еще одном воплощении труба или система труб имеет толщину стенки менее 0,2 мм и давление разрыва более 0,26 МПа.

Настоящее изобретение также направлено на способ получения трубы или системы труб, включающий стадии:

- а) представление определенных в данном документе гранул;
- б) экструдирование гранул стадии (а), при котором температурный профиль вплоть до 270°C поддерживают по всей длине экструдера, так чтобы получить трубу или систему труб; и
- с) снабжение трубы или системы труб, полученной на стадии (б), отверстиями для орошения.

В одном воплощении производительность технологической линии составляет от 190 до 280 м/мин.

В другом воплощении гранулы стадии (а) получают путем приготовления смеси мультимодального этиленового полимера (а) и продукта (b) из сажи при температурном профиле вплоть до 270°C.

В еще одном воплощении мультимодальный этиленовый полимер (а) получают путем: i) полимеризации этилена с образованием низкомолекулярного компонента (А); и ii) полимеризации этилена и, возможно, по меньшей мере одного C3-20 α-олефинового сомономера в присутствии компонента (А), полученного на стадии (i), с образованием высокомолекулярного компонента (В); и iii) перемешивания продукта, полученного на стадии (ii), возможно в присутствии добавок, отличных от продукта из сажи, с получением гранул.

Далее изобретение описано более подробно.

Как отмечено выше, гранулы должны содержать полиэтиленовую композицию, включающую мультимодальный этиленовый полимер (а) и продукт (b) из сажи.

Следует принимать во внимание, что продукт (b) из сажи можно добавлять в мультимодальный этиленовый полимер (а) в форме сажи как таковой (в чистом виде) или в форме так называемой маточной смеси, в которой сажа содержится в концентрированной форме в полимере-носителе.

Дополнительно полиэтиленовая композиция может содержать одну или более добавок (с). Добавки означают соединения, выбранные из группы, включающей нуклеирующие агенты, технологические добавки, антистатики и стабилизаторы. Более предпочтительно добавки (с) выбирают из группы нуклеирующих агентов и стабилизаторов. Более предпочтительно добавки (с) выбирают из группы стабилизаторов. В рамках данного определения продукт (b) из сажи не является добавкой (с).

Стабилизаторы представляют собой соединения, которые используют непосредственно или в сочетании для предотвращения различных эффектов, таких как окисление, расщепление цепи и неконтролируемые реакции рекомбинации и сшивания, часто вызываемые фотоокислением. Обычными стабилизаторами являются стабилизаторы УФ излучения, световые стабилизаторы и антиоксиданты.

Добавки (с) могут также присутствовать как таковые или в форме маточной смеси с полимером-носителем, как хорошо известно в уровне техники. В случае маточной смеси одной или более добавок (с) полимер-носитель рассчитывают для количества соответствующих добавок (с) по отношению к количеству (100,0 мас.%) композиции по изобретению. Другими словами, полимер-носитель не включают ни в расчетное количество мультимодального этиленового полимера (а), ни в любой другой полимерный компонент (д), возможно присутствующий в полиэтиленовой композиции, но включают в соответствующие добавки (с) и в их количество по отношению к общей массе (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции.

Предпочтительно полиэтиленовая композиция содержит вплоть до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 5,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0,1 до 4,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,1 до 3,0 мас.% одной или более добавок (с), исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции.

В одном воплощении полиэтиленовая композиция содержит один или более дополнительных полимеров (д), предпочтительно полиэтилен, отличный от мультимодального этиленового полимера (а). Если он присутствует, полиэтиленовая композиция содержит вплоть до 39,4 мас.%, более предпочтительно вплоть до 35,0 мас.% и наиболее предпочтительно вплоть до 30,0 мас.% дополнительного полимера или полимеров (д), предпочтительно полиэтилена, отличного от мультимодального этиленового полимера (а), исходя из общей массы (100,0 мас.%) полимерной композиции.

Например, полиэтиленовая композиция не содержит дополнительного полимера или полимеров (д), предпочтительно полиэтилена, отличного от мультимодального этиленового полимера (а).

Следует принимать во внимание, что сумма мультимодального этиленового полимера (а), продукта (б) из сажи и возможной добавки или добавок (с) и дополнительного полимера или полимеров (д) составляет 100,0 мас.%, исходя из общей массы полиэтиленовой композиции.

Таким образом, полиэтиленовая композиция (100 мас.%) содержит:

а) по меньшей мере 60,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 70,0 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80,0 мас.%, еще более предпочтительно от 87,0 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 90,0 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 92,0 до 99,5 мас.% и наиболее предпочтительно от 93,0 до 99,5 мас.%, например, от 93,0 до 99,1 мас.% мультимодального этиленового полимера (а), исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции; и

б) от 0,5 до 13,0 мас.% предпочтительно от 0,5 до 10,0 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 8,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0,5 до 7,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,9 до 6,0 мас.% продукта (б) из сажи, исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции.

В одном воплощении полимерная композиция может содержать один или более дополнительных полимеров (д), предпочтительно полиэтилен, отличный от мультимодального этиленового полимера (а).

Альтернативно полиэтиленовая композиция (100,0 мас.%) состоит из:

а) по меньшей мере 60,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 70,0 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80,0 мас.%, еще более предпочтительно от 87,0 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 90,0 до 99,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 91,0 до 98,1 мас.% мультимодального этиленового полимера (а), исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции; и

б) от 0,5 до 13,0 мас.% предпочтительно от 0,5 до 10,0 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 8,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0,5 до 7,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,9 до 6,0 мас.% продукта (б) из сажи, исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции; и

с) от 0,1 до 5,0 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 4,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,1 до 3,0 мас.% добавки или добавок по отношению к общей массе (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции; и

д) возможно оставшееся до 100,0 мас.% количество восполняют один или более дополнительных полимеров (д), предпочтительно полиэтилен, отличный от мультимодального этиленового полимера (а), предпочтительно в количестве от 0 до 39,4 мас.%, более предпочтительно от 0 до 35,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0 до 30,0 мас.%, исходя из общей массы (100 мас.%) полимерной композиции.

Альтернативно полиэтиленовая композиция (100,0 мас.%) состоит из:

а) от 82,0 до 99,4 мас.%, предпочтительно от 85,0 до 99,4 мас.%, более предпочтительно от 87,0 до 99,4 мас.%, еще более предпочтительно от 89,0 до 99,4 мас.% и наиболее предпочтительно от 91,0 до 99,0 мас.% мультимодального этиленового полимера (а), исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции; и

б) от 0,5 до 13,0 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 10,0 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 8,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0,5 до 7,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,9 до 6,0 мас.% продукта (б) из сажи, исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции; и

с) от 0,1 до 5,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0,1 до 4,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,1 до 3,0 мас.% добавки или добавок, исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой компо-

зиции.

Следует принимать во внимание, что гранулы предпочтительно состоят из полиэтиленовой композиции по изобретению.

Требуется, чтобы полиэтиленовая композиция содержала мультимодальный этиленовый полимер (а).

Обычно этиленовый полимер, содержащий по меньшей мере две полиэтиленовые фракции, которые были получены при различных условиях полимеризации, приводящих к различным (среднемассовым) молекулярным массам и молекулярно-массовым распределениям для фракций, называют "мультимодальным" этиленовым полимером. Соответственно, в этом смысле этиленовый полимер по изобретению является мультимодальным этиленовым полимером. Приставка "мульти" относится к числу различных полимерных фракций, из которых состоит полимер. Таким образом, например, этиленовый полимер, состоящий из двух фракций, называют "бимодальным". "Мультимодальный полиэтиленовый полимер" или "мультимодальный этиленовый полимер" означает в данном документе мультимодальность полиэтилена в отношении среднемассовой молекулярной массы (другими словами, в отношении молекулярно-массового распределения (ММР)). В данном документе ниже мультимодальный полиэтиленовый полимер (а) также называют "мультимодальным этиленовым полимером" или "мультимодальным этиленовым полимером по изобретению".

Мультимодальный этиленовый полимер (а) является этиленовым гомополимером или этиленовым сополимером с менее 10 мольн.% общего количества сомономера или сомономеров, присутствующих в этиленовом полимере. Сомономер может представлять собой один или более из мономеров, выбранных из группы C3-C20 α -олефинов, в особенности пропен, 1-бутен, 1-гексен, 1-октен, 4-метилпентен, при этом 1-бутен и 1-гексен являются наиболее употребительными.

Одно требование настоящего изобретения состоит в том, что полиэтиленовая композиция имеет ПТР₂ (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг) от 0,2 до 0,3 г/10 мин. Предпочтительно полиэтиленовая композиция имеет ПТР₂ (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг) от 0,2 до 0,28 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 0,21 до 0,25 г/10 мин.

Полиэтиленовая композиция предпочтительно имеет ПТР₅ (ISO 1133, нагрузка 5 кг) от 0,5 до 1,5 г/10 мин, более предпочтительно от 0,7 до 1,4 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 0,9 до 1,3 г/10 мин.

Дополнительно или альтернативно полиэтиленовая композиция предпочтительно имеет ПТР₂₁ (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг) от 20 до 35 г/10 мин, более предпочтительно от 20 до 33 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 27 до 31 г/10 мин.

Дополнительно или альтернативно полиэтиленовая композиция предпочтительно имеет ОПТ_{21/2} (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг/нагрузка 2,16 кг) от 100 до 140 г/10 мин, более предпочтительно от 105 до 130 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 110 до 125 г/10 мин.

В одном воплощении полиэтиленовая композиция имеет:

- i) ПТР₅ (ISO 1133, нагрузка 5 кг) от 0,5 до 1,5 г/10 мин, более предпочтительно от 0,7 до 1,4 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 0,9 до 1,3 г/10 мин; или
- ii) ПТР₂₁ (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг) от 20 до 35 г/10 мин, более предпочтительно от 20 до 33 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 20 до 31 г/10 мин; или
- iii) ОПТ_{21/2} (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг/нагрузка 2,16 кг) от 100 до 140 г/10 мин, более предпочтительно от 105 до 130 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 110 до 125 г/10 мин.

Альтернативно полиэтиленовая композиция имеет:

- i) ПТР₅ (ISO 1133, нагрузка 5 кг) от 0,5 до 1,5 г/10 мин, более предпочтительно от 0,7 до 1,4 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 0,9 до 1,3 г/10 мин; и
- ii) ПТР₂₁ (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг) от 20 до 35 г/10 мин, более предпочтительно от 20 до 33 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 20 до 31 г/10 мин; и
- iii) ОПТ_{21/2} (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг/нагрузка 2,16 кг) от 100 до 140 г/10 мин, более предпочтительно от 105 до 130 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 110 до 125 г/10 мин.

Специалисту хорошо известно, что измерения показателя текучести расплава, а также плотности и модуля упругости при растяжении (и других параметров) обычно требует стабилизации оцениваемого полимера. Тем не менее, специалист также знает, что получаемые данные характеризуют оцениваемый полимер как таковой.

Дополнительное требование настоящего изобретения состоит в том, что полиэтиленовая композиция имеет плотность по меньшей мере 959 кг/м³, предпочтительно от 959 до 975 кг/м³, более предпочтительно от 960 до 970 кг/м³ и наиболее предпочтительно от 963 до 970 кг/м³.

В одном воплощении полиэтиленовая композиция предпочтительно имеет напряжение при растяжении при пределе текучести, измеренное согласно ISO 527-2, по меньшей мере 28 МПа, более предпочтительно от 28 до 40 МПа и наиболее предпочтительно от 29 до 35 МПа.

Дополнительно или альтернативно полиэтиленовая композиция предпочтительно имеет разрушающее напряжение, измеренное согласно ISO 527-2, по меньшей мере 28 МПа, более предпочтительно от 28 до 40 МПа и наиболее предпочтительно от 29 до 35 МПа.

Дополнительно или альтернативно полиэтиленовая композиция предпочтительно имеет удлинение

при разрыве, измеренное согласно ISO 527-2, по меньшей мере 800%, более предпочтительно от 800 до 900% и наиболее предпочтительно от 800 до 960%.

Предпочтительно полиэтиленовая композиция имеет:

- а) напряжение при растяжении при пределе текучести, измеренное согласно ISO 527-2, по меньшей мере 28 МПа, более предпочтительно от 28 до 40 МПа и наиболее предпочтительно от 29 до 35 МПа; или
- б) разрушающее напряжение, измеренное согласно ISO 527-2, по меньшей мере 28 МПа, более предпочтительно от 28 до 40 МПа и наиболее предпочтительно от 29 до 35 МПа; или
- с) удлинение при разрыве, измеренное согласно ISO 527-2, по меньшей мере 800%, более предпочтительно от 800 до 900% и наиболее предпочтительно от 800 до 960%.

Альтернативно полиэтиленовая композиция имеет:

- а) напряжение при растяжении при пределе текучести, измеренное согласно ISO 527-2, по меньшей мере 28 МПа, более предпочтительно от 28 до 40 МПа и наиболее предпочтительно от 29 до 35 МПа; и
- б) разрушающее напряжение, измеренное согласно ISO 527-2, по меньшей мере 28 МПа, более предпочтительно от 28 до 40 МПа и наиболее предпочтительно от 29 до 35 МПа; и
- с) удлинение при разрыве, измеренное согласно ISO 527-2, по меньшей мере 800%, более предпочтительно от 800 до 900% и наиболее предпочтительно от 800 до 960%.

По настоящему изобретению полиэтиленовая композиция предпочтительно имеет разбухание экструдированного потока (190°C, нагрузка 2,16 кг) более 1,25, предпочтительно от 1,25 до 1,7 и наиболее предпочтительно от 1,25 до 1,5. Разбухание экструдированного потока обозначает степень разбухания (СР).

Полиэтиленовая композиция по настоящему изобретению предпочтительно имеет $\eta_{(0,05\text{рад/с})}$ по меньшей мере 51000 Па·с, более предпочтительно по меньшей мере 52000 Па·с. Например, полиэтиленовая композиция имеет $\eta_{(0,05\text{рад/с})}$ от 51000 до 58000 Па·с и наиболее предпочтительно от 52000 до 56000 Па·с. $\eta_{(0,05\text{рад/с})}$ можно изменять путем варьирования количества низкомолекулярного и высокомолекулярного компонентов и катализатора(ов), используемых для их получения.

Полиэтиленовая композиция по настоящему изобретению дополнительно предпочтительно характеризуется конкретным молекулярно-массовым распределением, выраженным с помощью показателей разжижения при сдвиге, как описано ниже.

Полиэтиленовая композиция предпочтительно имеет $\text{PPC}_{2,7/210}$ от 30 до 50, когда он определен так, как описано в данном документе, более предпочтительно от 35 до 45 и наиболее предпочтительно от 38 до 44. Этот показатель разжижения при сдвиге указывает на хорошую обрабатываемость полиэтиленовой композиции.

Следует принимать во внимание, что полиэтиленовая композиция содержит мультимодальный этиленовый полимер (а) в количестве по меньшей мере 60,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 70,0 мас.% и более предпочтительно по меньшей мере 80,0 мас.% исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции. Например, полиэтиленовая композиция содержит мультимодальный этиленовый полимер (а) в количестве от 87,0 до 99,5 мас.%, более предпочтительно от 90,0 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 92,0 до 99,5 мас.% и наиболее предпочтительно от 93,0 до 99,5 мас.% исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции.

В одном воплощении полиэтиленовая композиция состоит из мультимодального этиленового полимера (а), продукта (б) из сажи и одной или более добавок. В этом воплощении полиэтиленовая композиция содержит мультимодальный этиленовый полимер (а) предпочтительно в количестве от 82,0 до 99,4 мас.%, более предпочтительно от 85,0 до 99,4 мас.%, еще более предпочтительно от 87,0 до 99,4 мас.%, еще более предпочтительно от 89,0 до 99,4 мас.% и наиболее предпочтительно от 91,0 до 99,0 мас.% мультимодального этиленового полимера (а) исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции.

Мультимодальный этиленовый полимер (а) по настоящему изобретению предпочтительно имеет ПТР_2 (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг) от 0,2 до 0,3 г/10 мин. Предпочтительно полимерная композиция, предпочтительно мультимодальный этиленовый полимер (а), имеет ПТР_2 (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг) от 0,2 до 0,28 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 0,21 до 0,25 г/10 мин.

Дополнительно или альтернативно мультимодальный этиленовый полимер (а) предпочтительно имеет ПТР_5 (ISO 1133, нагрузка 5 кг) от 0,5 до 1,5 г/10 мин, более предпочтительно от 0,7 до 1,4 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 0,9 до 1,3 г/10 мин.

Дополнительно или альтернативно мультимодальный этиленовый полимер (а) предпочтительно имеет ПТР_{21} (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг) от 20 до 35 г/10 мин, более предпочтительно от 20 до 33 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 20 до 31 г/10 мин.

Дополнительно или альтернативно мультимодальный этиленовый полимер (а) предпочтительно имеет $\text{ОПТ}_{21/2}$ (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг /нагрузка 2,16 кг) от 100 до 140 г/10 мин, более предпочтительно от 105 до 130 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 110 до 125 г/10 мин.

В одном воплощении мультимодальный этиленовый полимер (а) имеет:

- і) ПТР_2 (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг) от 0,2 до 0,3 г/10 мин, более предпочтительно от 0,2 до 0,28 г/10

мин и наиболее предпочтительно от 0,21 до 0,25 г/10 мин; или

ii) ПТР₅ (ISO 1133, нагрузка 5 кг) от 0,5 до 1,5 г/10 мин, более предпочтительно от 0,7 до 1,4 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 0,9 до 1,3 г/10 мин; или

iii) ПТР₂₁ (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг) от 20 до 35 г/10 мин, более предпочтительно от 20 до 33 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 20 до 31 г/10 мин; или

iv) ОПТ_{21/2} (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг /нагрузка 2,16 кг) от 100 до 140 г/10 мин, более предпочтительно от 105 до 130 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 110 до 125 г/10 мин.

Альтернативно мультимодальный этиленовый полимер (а) имеет:

i) ПТР₂ (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг) от 0,2 до 0,3 г/10 мин, более предпочтительно от 0,2 до 0,28 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 0,21 до 0,25 г/10 мин; и

ii) ПТР₅ (ISO 1133, нагрузка 5 кг) от 0,5 до 1,5 г/10 мин, более предпочтительно от 0,7 до 1,4 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 0,9 до 1,3 г/10 мин; и

iii) ПТР₂₁ (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг) от 20 до 35 г/10 мин, более предпочтительно от 20 до 33 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 20 до 31 г/10 мин; и

iv) ОПТ_{21/2} (ISO 1133, нагрузка 21,6 кг /нагрузка 2,16 кг) от 100 до 140 г/10 мин, более предпочтительно от 105 до 130 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 110 до 125 г/10 мин.

Также следует принимать во внимание, что мультимодальный этиленовый полимер (а) предпочтительно имеет плотность от 950 до 965 кг/м³, более предпочтительно от 952 до 960 кг/м³.

Определенные выше молекулярно-массовые соотношения указывают на конкретную ширину полимера, т.е. означают уникальное соотношение между низкомолекулярной (НММ) и высокомолекулярной (ВММ) частями на кривой ММР. Это молекулярно-массовое распределение приводит к преимущественным свойствам, которые мы наблюдаем в данной заявке.

Мультимодальный этиленовый полимер (а) по изобретению предпочтительно содержит НММ компонент (А) и ВММ компонент (В). Полиэтиленовый полимерный компонент (А) с более низкой средне-массовой молекулярной массой, который в данном документе кратко называют НММ компонентом (А), имеет более низкую среднемассовую молекулярную массу, чем полимерный компонент (В) с более высокой среднемассовой молекулярной массой, который в данном документе кратко называют ВММ компонентом (В). Как НММ, так и ВММ компоненты (А) и (В) предпочтительно получают путем полимеризации с использованием катализа Циглера-Натта, в идеале с таким же катализатором Циглера-Натта.

Массовое отношение НММ компонента (А) к ВММ компоненту (В) в композиции предпочтительно составляет от 30:70 до 70:30, более предпочтительно от 35:65 до 65:35, наиболее предпочтительно от 40:60 до 60:40. В некоторых воплощениях соотношение может составлять от 45 до 55 мас.% НММ компонента (А) и от 55 до 45 мас.% ВММ компонента (В), например от 45 до 52 мас.% НММ компонента (А) и от 55 до 48 мас.% ВММ компонента (В).

НММ компонент (А) и ВММ компонент (В) мультимодального этиленового полимера (а) могут быть этиленовыми сополимерами или этиленовыми гомополимерами, хотя предпочтительно по меньшей мере один из указанных НММ и ВММ компонентов является этиленовым сополимером. Предпочтительно мультимодальный этиленовый полимер (а) содержит в качестве компонентов этиленовый гомополимер и этиленовый сополимер. Когда один из НММ и ВММ компонентов является этиленовым гомополимером, он предпочтительно является компонентом с более низкой среднемассовой молекулярной массой (Mw), то есть НММ компонентом (А).

Поэтому предпочтительный мультимодальный этиленовый полимер (а) содержит, предпочтительно состоит из НММ компонента (А), который является этиленовым гомополимером, и ВММ компонента (В), который предпочтительно является этиленовым сополимером с бутеном в качестве сомономера.

НММ компонент (А) мультимодального этиленового полимера (а) предпочтительно имеет ПТР₂ 10 г/10 мин или выше, более предпочтительно 50 г/10 мин или выше и наиболее предпочтительно 100 г/10 мин или выше.

Более того, НММ компонент (А) мультимодального этиленового полимера (а) предпочтительно имеет ПТР₂ 1000 г/10 мин или ниже, более предпочтительно 800 г/10 мин или ниже и наиболее предпочтительно 600 г/10 мин или ниже. Предпочтительные интервалы составляют от 100 до 500 г/10 мин, предпочтительно от 150 до 400 г/10 мин.

Предпочтительно НММ компонент (А) является этиленовым гомо- или сополимером с плотностью по меньшей мере 965 кг/м³. Предпочтительно плотность НММ компонента (А) составляет по меньшей мере 970 кг/м³.

Более того, НММ компонент (А) предпочтительно имеет плотность 975 кг/м³ или ниже. Предпочтительные интервалы составляют от 965 до 975 кг/м³, предпочтительно от 970 до 975 кг/м³.

Наиболее предпочтительно НММ компонент (А) мультимодального этиленового полимера (а) является этиленовым гомополимером. Если НММ компонент (А) является сополимером, сомономер предпочтительно является 1-бутеном.

Предпочтительно ВММ компонент (В) мультимодального этиленового полимера (а) является этиленовым гомо- или сополимером с плотностью менее 965 кг/м³. Наиболее предпочтительно ВММ компонент (В) мультимодального этиленового полимера (а) является сополимером. В предпочтительных

этиленовых сополимерах используют один или более α -олефинов (например, C3-C12 α -олефины) в качестве сомономера(ов). Примеры подходящих α -олефинов включают бут-1-ен, гекс-1-ен и окт-1-ен. Бут-1-ен является особенно предпочтительным в качестве по меньшей мере одного сомономера, присутствующего в ВММ компоненте (В) мультимодального этиленового полимера (а). Предпочтительно ВММ компонент (В) мультимодального этиленового полимера (а) содержит один сомономер, который является бут-1-еном.

Когда в данном документе приводят значения параметров НММ компонента (А) и/или ВММ компонента (В) мультимодального этиленового полимера (а) по настоящему изобретению, эти значения в общем справедливы для случаев, в которых их можно непосредственно измерить для соответствующего НММ компонента (А) или ВММ компонента (В), например, когда такой компонент получают отдельно или получают на первой стадии многостадийного способа. Однако мультимодальный этиленовый полимер (а) также можно получить, и его предпочтительно получают, в многостадийном способе, в котором, например, НММ компонент (А) и ВММ компонент (В) получают на последовательных стадиях. В таком случае свойства НММ компонента (А) или ВММ компонента (В), полученного на второй стадии (или последующих стадиях) многостадийного способа, можно вывести из свойств полимеров, которые отдельно получают на одной стадии путем применения одинаковых условий полимеризации (например, одинаковых температуры, парциальных давлений реагентов/разбавителей, суспензионной среды, времени реакции) по отношению к стадии многостадийного способа, на которой получают данную фракцию, и путем использования катализатора, на котором не присутствует никакой ранее полученный полимер. Альтернативно, свойства НММ компонента (А) или ВММ компонента (В), полученных на более поздней стадии многостадийного способа, также можно вычислить, например, согласно B. Hagström, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, August 19 to 21, 1997, 4:13.

Таким образом, хотя свойства НММ компонента (А) и ВММ компонента (В), полученных на более поздних стадиях многостадийного способа, и нельзя измерить непосредственно на продуктах такого многостадийного способа, их можно определить путем использования либо одного из двух, либо обоих указанных выше методов. Специалист способен выбрать соответствующий метод.

Дополнительно требуется, чтобы полиэтиленовая композиция содержала продукт (b) из сажи в количестве от 0,5 до 13,0 мас.%, исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции. Предпочтительно полиэтиленовая композиция содержит продукт (b) из сажи в количестве от 0,5 до 10,0 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 8,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0,5 до 7,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,9 до 6,0 мас.%, исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции.

Снова следует принимать во внимание, что продукт из сажи можно добавлять в мультимодальный этиленовый полимер в форме сажи как таковой (в чистом виде) или в форме так называемой маточной смеси (МСС), в которой сажа содержится в концентрированной форме в полимере-носителе.

Продукт (b) из сажи в форме маточной смеси сажи, т.е. смеси сажи и полимера-носителя, предпочтительно содержит сажу в количестве от 20,0 до 70,0 мас.%, более предпочтительно от 40,0 до 60,0 мас.%, исходя из общей массы (100,0 мас.%) маточной смеси сажи. Предпочтительно вводить продукт (b) из сажи в полиэтиленовую композицию в форме маточной смеси сажи. Сажи для цели настоящего изобретения имеются в продаже.

Сажа может быть любого типа, пригодного для применения в оросительных трубах. Сажа по настоящему изобретению предпочтительно имеет средний размер частиц от 0,01 до 0,30 мкм.

В одном воплощении сажа, подходящая для настоящего изобретения, предпочтительно имеет максимальное содержание летучего вещества 9 мас.%. Сажа может быть, например, печной сажой, которая имеет очень хорошо известное значение. Подходящие сажи имеются в продаже от нескольких поставщиков, включая Cabot и Colombian, и их соответственно может выбрать специалист. В качестве примера можно привести Cabot Plasblak LL2590.

Было неожиданно обнаружено, что путем предоставления гранул, содержащих полиэтиленовую композицию, имеющую высокую плотность и заданный показатель текучести расплава, без добавленного ПЭНП и без длинноцепочечного ветвления, получают улучшенное разбухание экструдруемого потока, обеспечивая превосходную прочность расплава и обеспечивая максимальную производительность технологической линии, превосходящую эту величину для сравнимых смесей.

Требуется, чтобы для производителя оросительных труб полиэтиленовую композицию по настоящему изобретению предоставляли в гранулированной форме.

Экструзию и гранулирование полиэтиленовой композиции можно выполнять известным образом, используя хорошо известное оборудование экструдера, поставляемое производителями экструдеров, и обычные условия экструзии. В качестве примера, экструдер для данной стадии перемешивания может быть экструдером, поставляемым Japan Steel works, Kobe Steel или Farrel-Pomini, например JSW 460P или JSW CIM90P.

Гранулы по настоящему изобретению, таким образом, содержат полиэтиленовую композицию,

предпочтительно состоят из полиэтиленовой композиции, содержащей:

а) по меньшей мере 60,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 70,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 80,0 мас.%, предпочтительно от 87,0 до 99,5 мас.% мультимодального этиленового полимера (а), исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции; и

б) от 0,5 до 13,0 мас.% продукта (б) из сажи, исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции,

где полиэтиленовая композиция имеет:

i) ПТР₂ (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг) от 0,2 до 0,3 г/10 мин; и

ii) плотность, измеренную согласно ASTM D792, по меньшей мере 959 кг/м³.

Все предпочтительные интервалы и свойства, относящиеся к полиэтиленовой композиции, мультимодальному этиленовому полимеру (а), продукту (б) из сажи и возможной добавке или добавкам (с), также необходимо поддерживать для гранул по настоящему изобретению. То же самое справедливо для пропорций компонентов.

Гранулы по изобретению особенно отличаются разбуханием экструдруемого потока, составляющим более 1,25. Способ определения разбухания экструдруемого потока приведен в экспериментальной части. Разбухание экструдруемого потока означает степень разбухания (СР).

Следует принимать во внимание, что гранулы предпочтительно получают путем приготовления смеси полиэтиленовой композиции, т.е. мультимодального этиленового полимера (а) и продукта (б) из сажи и, возможно, добавки(ок) (с).

Приготовление смеси полиэтиленовой композиции предпочтительно выполняют при профиле температуры вплоть до 270°C, более предпочтительно в интервале от 160 до 270°C.

Полиэтиленовую композицию предпочтительно гранулируют на стадии приготовления смеси, расположенной после приготовления смеси и, возможно, гранулирования мультимодального этиленового полимера (а) в технологической линии процесса полимеризации мультимодального этиленового полимера (а) и последующего смешивания мультимодального этиленового полимера (а) и продукта (б) из сажи и возможной добавки или добавок (с).

Приготовление смеси можно выполнять известным образом, используя хорошо известное оборудование экструдера, поставляемое производителями экструдеров, и обычные условия экструзии. В качестве примера, экструдер для данной стадии компаундирования может быть экструдером, поставляемым Japan Steel works, Kobe Steel или Farrel-Pomini, например JSW 460P или JSW CIM90P.

Использование гранул полиэтиленовой композиции по настоящему изобретению обеспечивает повышенную однородность полиэтиленовой композиции, что приводит оросительной трубе лучшего качества, например, в показателях механических или поверхностных свойств, по сравнению с оросительными трубами, которые были получены путем добавления мультимодального этиленового полимера по изобретению, продукта из сажи и, возможно, добавок по отдельности в трубный экструдер в процессе получения трубы.

Гранулы, содержащие полиэтиленовую композицию по настоящему изобретению, таким образом являются особенно используемыми для получения труб или трубок капельного орошения.

Труба или система труб означает все изделия, используемые для транспортировки воды или водных растворов химикатов, таких как удобрения, фунгициды, гербициды, перебивщики почвы и т.п. Они включают сами трубы, а также фитинги. Система труб означает все изделия, изготовленные из полимерного материала, используемого для транспортировки воды или водных растворов химикатов, таких как удобрения, фунгициды, гербициды, перебивщики почвы и т.п. Термин "труба" часто заменяют термином "лента". В технике хорошо известно, что относительно тонкие трубы обычно обозначают как ленты. Так как здесь нет явного разделения, термины труба и лента используют как синонимы во всем техническом описании, формуле изобретения и примерах.

Предпочтительно труба или систем труб по настоящему изобретению содержит гранулы, предпочтительно состоит из гранул, содержащих полиэтиленовую композицию, включающую:

а) по меньшей мере 60,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 70,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 80,0 мас.%, предпочтительно от 87,0 до 99,5 мас.% мультимодального этиленового полимера (а), исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции; и

б) от 0,5 до 13,0 мас.% продукта (б) из сажи, исходя из общей массы (100,0 мас.%) полиэтиленовой композиции,

где полиэтиленовая композиция имеет:

i) ПТР₂ (ISO 1133, нагрузка 2,16 кг) от 0,2 до 0,3 г/10 мин; и

ii) плотность, измеренную согласно ASTM D792, по меньшей мере 959 кг/м³.

Все предпочтительные интервалы и свойства, относящиеся к гранулам, полиэтиленовой композиции, мультимодальному этиленовому полимеру (а), продукту (б) из сажи и возможной добавке или добавкам (с), также необходимо поддерживать для трубы или системы труб по настоящему изобретению. То же самое справедливо для пропорций компонентов.

Труба или система труб по настоящему изобретению содержит гранулы, предпочтительно состоит из гранул, содержащих полиэтиленовую композицию, определенную в данном документе в любом из

описанных воплощений, включая предпочтительные свойства и интервалы свойств, в любом порядке.

Труба или система труб предпочтительно является трубой капельного орошения или системой труб капельного орошения.

Труба или система труб предпочтительно имеет отверстия по длине трубы. Предпочтительно труба или система труб снабжены отверстиями в стенке трубы вдоль длины трубы и капельницами, которые расположены в местах расположения отверстий для регулирования расхода воды требуемым образом.

Размеры трубы или системы труб могут изменяться в зависимости от размера целевой трубы и от требуемой характеристики орошения в конечном месте применения, и их можно соответственно выбирать так, как известно в уровне техники.

Специалисту также понятно, что труба или система труб для капельного орошения может иметь изменяющуюся толщину в зависимости от отдельных изделий, таких как трубы, тубинги, фитинги и возможные капельницы. Однако тонкая труба или система труб присутствует, по меньшей мере, частично.

Термин "по меньшей мере, частично" относится к толщине стенки менее 0,4 мм, предпочтительно менее 0,2 мм, включая системы, в которых некоторые части изделий имеют уровни толщины выше этого предела.

Более предпочтительно труба или система труб по настоящему изобретению имеет, по меньшей мере, частично толщину стенки менее 0,25 мм, еще более предпочтительно менее 0,20 мм и наиболее предпочтительно менее 0,19 мм.

Труба или система труб по настоящему изобретению предпочтительно имеет, по меньшей мере, частично толщину стенки 0,2 мм или менее.

Труба или система труб по настоящему изобретению имеет давление разрыва более 0,26 МПа, наиболее предпочтительно более 0,29 МПа. Такие давления разрыва неожиданно наблюдают даже когда толщина стенки, в частности, составляет 0,2 мм или менее.

Предпочтительно труба или система труб имеет диаметр 35 мм или менее, более предпочтительно 32 мм или менее. Нижний предел диаметра обычно составляет 5 мм или более.

Диаметр отверстий обычно составляет более 1 мм.

Труба или система труб предпочтительно имеет поперечное сечение круглой или эллиптической формы. "Эллипс" в этой связи означает, что круглое поперечное сечение сплющено вдоль одной оси поперечного сечения с образованием эллиптической или овальной формы.

Предпочтительно трубу или систему труб по изобретению получают путем поточного способа, т.е. она является продуктом поточного способа. Из-за различных технологий внедрения капельницы в поточном способе отличаются от капельниц в способе подключения на отводе.

Капельница-муфта может одержать одну или более конфигураций путей воды, расположенных на одной поверхности конструкции встроенной капельницы. Капельница-муфта обычно имеет либо цилиндрическую конструкцию, либо плоскую, прямоугольную или похожую, (продольно) сформированную конструкцию с толщиной, длиной и шириной, зависящей от размера оросительной трубы и от требуемой характеристики расхода воды в месте конечного применения (называемую в данном документе плоской прямоугольной капельницей).

Цилиндрические капельницы используют в цилиндрических трубах или системах труб и диаметр внешней окружности выбирают так, что внешняя окружная поверхность контактирует с внутренней стенкой трубы или системы труб и сцеплена с указанной внутренней стенкой. Конфигурацию(и) путей воды располагают на внешней окружной поверхности указанных цилиндрических капельниц. Длина цилиндрической капельницы зависит от размера трубы или системы труб и от требуемой характеристики расхода воды в месте конечного применения. Например, указанная длина может составлять от 1 до 5 см.

Плоские прямоугольные капельницы обычно используют в плоских трубах эллиптической формы. Размер плоских прямоугольных капельниц изменяется в зависимости от размера используемой трубы или системы труб и от требуемой характеристики орошения в месте конечного применения. В качестве предпочтительного примера толщина плоской прямоугольной капельницы обычно составляет от менее 0,5 до 4 мм, длина обычно составляет от 1 до 5 см и ширина от 0,4 до 2,5 см в зависимости от размера трубы и от требуемой характеристики орошения в месте конечного применения. Конфигурацию(и) путей воды предоставляют по меньшей мере в одном положении на поверхности плоской прямоугольной капельницы.

В цилиндрических и плоских прямоугольных капельницах полученной поточным способом трубы или системы труб путь или пути воды капельницы приводят к заданной точке сброса воды и проколотые в стенке трубы отверстия расположены в этой точке.

Как капельницы-муфты, так и монтируемые на отводе капельницы очень хорошо известны в современном уровне техники и имеются в продаже. Любую подходящую капельницу можно использовать для данной цели.

Изобретение также относится к способу получения трубы или системы труб, включающему стадии:

а) представления определенных в данном документе гранул;

б) экструдирования гранул стадии (а), при этом профиль температуры вплоть до 270°C поддерживают по всей длине экструдера, чтобы получить трубу или систему труб; и

с) снабжение трубы или системы труб, полученной на стадии (b), отверстиями для орошения.

Что касается определения гранул и их предпочтительных воплощений, они представлены выше при обсуждении технических подробностей гранул по настоящему изобретению.

Как упомянуто выше, преимущественно продукт из сажи в определенном выше количестве однородно распределен в гранулах, содержащих полиэтиленовую композицию, что вносит заметный вклад в качество, т.е. механические и поверхностные свойства полученной трубы или системы труб. Таким образом, требуется, чтобы в способе по изобретению использовали гранулы, содержащие полиэтиленовую композицию.

Соответственно, предпочтительно способ по изобретению включает стадии:

а) предоставления гранул, содержащих определенную в данном документе полиэтиленовую композицию;

б) экструдирования гранул стадии (а), при этом профиль температуры вплоть до 270°C поддерживают по всей длине экструдера, чтобы получить трубу или систему труб; и

с) снабжение трубы или системы труб, полученной на стадии (b), отверстиями для орошения, предпочтительно пробивными отверстиями на расстоянии по длине образованной, предпочтительно экструдированной, стенки трубы для сброса воды из пробивных отверстий.

Предпочтительно труба или система труб содержит капельницы по месту отверстий трубы или системы труб. Соответственно, предпочтительно способ получения трубы или системы труб по изобретению представляет собой способ подключения на отводе, в котором конечный пользователь, например фермер, пробивает отверстия на расстоянии друг от друга вдоль длины трубы или системы труб и вставляет капельницы в образованные отверстия. Таким образом, капельницы вставляют в отверстия с внешней стороны трубы или системы труб. Также возможно, чтобы конечный пользователь не вставлял капельниц внутрь пробитых отверстий, или поточный способ, в котором отверстия и капельницы предоставляются производителем трубы в процессе изготовления трубы или системы труб. Различие состоит в порядке и способе, которым трубу или систему труб обеспечивают указанными отверстиями и капельницами.

В поточном способе капельницы вставляют во внутреннюю стенку трубы или системы труб через интервалы (= капельницы вставляют на определенном расстоянии друг от друга, по требованию, в зависимости от конечного применения) по длине трубы или системы труб во время формирования, предпочтительно экструдирования, трубы или системы труб.

Как способ подключения на отводе, так и поточный способ получения трубы или системы труб являются хорошо известными технологиями в области трубной технологии.

Предпочтительно способ получения трубы или системы труб по изобретению являлся поточным способом, включающим стадии:

а) предоставление гранул, содержащих определенную в данном документе полиэтиленовую композицию;

б) экструдирование гранул стадии (а), при этом профиль температуры вплоть до 270°C поддерживают по всей длине экструдера, чтобы получить трубу или систему труб;

b1) внедрения капельниц на расстоянии друг от друга во внутреннюю стенку трубы по длине трубы во время формирования, предпочтительно во время экструзии, указанной формы трубы; и

с) снабжение трубы или системы труб, полученной на стадии (b1), отверстиями для орошения, предпочтительно пробивными отверстиями на расстоянии по длине образованной, предпочтительно экструдированной, стенки трубы для выпуска воды из пробитых отверстий.

Предпочтительно трубу или систему труб по изобретению получают путем экструзии, используя экструдер для труб. Предпочтительно стадию (b) экструзии выполняют при профиле температуры вплоть до 270°C, предпочтительно от 170 до 270°C, способом, хорошо известным в уровне техники. Экструдеры для труб хорошо известны в технике и имеются в продаже.

Более того, предпочтительное оборудование снабжения капельницами экструдеров для труб для внедрения капельниц внутрь трубы в течение формирования трубы, а также перфорационное оборудование для пробивки отверстий, хорошо известны в уровне техники и имеются в продаже.

На стадии (b1) способа капельницы вставляют во внутреннюю стенку трубы на расстоянии по длине трубы во время формирования, предпочтительно путем экструзии, формы трубы и перед перфорацией (пробивкой) далее ниже по потоку в способе, т.е. выполняют перед стадией (с) способа.

Перфорацию осуществляют после охлаждения образованной трубы или системы труб, содержащей вставленные капельницы. Другими словами, стадию (с) способа выполняют после стадии (b1), если она присутствует. Перфорацию проводят путем пробивки отверстия в стенке трубы в месте расположения каждой капельницы. После перфорации трубу или систему труб охлаждают для конечного применения.

Перфорацию (пробивку) трубы или системы труб осуществляют в заданной точке пути воды капельницы. В случае, если капельница имеет две или более конфигурации путей воды, перфорацию (пробивку) осуществляют в месте расположения каждой заданной точки выпуска воды.

Способ по настоящему изобретению предпочтительно выполняют с производительностью технологической линии от 190 до 280 м/мин. Такие чрезвычайно высокие производительности технологической

линии обеспечивают с помощью полиэтиленовой композиции по изобретению и экструзии при данных температурах. Однако следует принимать во внимание, что производительность технологической линии не ограничена, так как она зависит от используемого оборудования экструзии. Таким образом, данный интервал рассматривают только как пример, и специалист может его изменить согласно используемому технологическому оборудованию. Производительность технологической линии можно вычислить из количества конечного продукта в метрах/минуту, который наматывают с конца технологической линии. Все описанные выше и далее свойства полиэтиленовой композиции также относятся к способу по настоящему изобретению.

Полиэтиленовую композицию по настоящему изобретению предоставляют в форме гранул. В течение стадии (b) экструзии можно вводить дополнительный стабилизатор или стабилизаторы.

Экструзию и гранулирование можно выполнять на имеющемся в продаже оборудовании для экструзии, поставляемом производителями экструдеров. Примерами являются Japan Steel works, Kobe Steel или Fagel-Pomini.

Предпочтительно гранулы, предоставляемые на стадии (a), получают путем приготовления смеси мультимодального этиленового полимера (a) и продукта (b) из сажи и возможной добавки или добавок (c). Приготовление смеси мультимодального этиленового полимера (a) и продукта (b) из сажи и возможной добавки или добавок (c) предпочтительно выполняют при профиле температуры вплоть до 270°C, более предпочтительно в интервале от 160 до 270°C.

Предпочтительно мультимодальный этиленовый полимер (a) получен путем:

- i) полимеризации этилена с получением НММ компонента (A); и
- ii) полимеризации этилена и, возможно, по меньшей мере одного C3-20 α -олефинового сомономера в присутствии компонента (A), полученного на стадии (i), с получением ВММ компонента (B); и
- iii) перемешивания продукта, полученного на стадии (ii), возможно, и предпочтительно, в присутствии добавок, с получением гранул.

Предпочтительно стадии (i) и (ii) полимеризации можно выполнять путем полимеризации в одном реакторе с использованием условий, которые создают мультимодальный (например, бимодальный) полимерный продукт, например, с использованием каталитической системы или смеси с двумя или более различными каталитическими активными центрами, при этом каждый активный центр получен из своего собственного предшественника каталитического активного центра, или путем полимеризации с использованием двух или более стадий, т.е. способа многостадийной полимеризации с различными условиями способа на различных стадиях или в различных зонах (например, с различными температурами, давлениями, средами полимеризации, парциальными давлениями водорода и т.п.) и с использованием одинаковых или различных каталитических систем, предпочтительно одинаковой каталитической системы.

Полимерные композиции, полученные в многостадийном способе, также обозначают как смеси "in-situ".

Наиболее предпочтительно стадии (i) и (ii) полимеризации выполняют путем смешивания in-situ в многостадийном способе. Способ получения мультимодального этиленового полимера по изобретению предпочтительно включает:

- i) полимеризацию этилена с получением НММ компонента (A), и затем
- ii) полимеризацию этилена и, возможно, по меньшей мере одного C3-20 α -олефинового сомономера в присутствии компонента (A), полученного на стадии (i), с образованием ВММ компонента (B); и
- iii) перемешивания продукта, полученного на стадии (ii), с получением гранул.

Предпочтительно по меньшей мере одну из стадий (i) и (ii) полимеризации осуществляют в газовой фазной реакции.

Еще более предпочтительно одну из стадий (i) и (ii) полимеризации, предпочтительно стадию (i) полимеризации, выполняют в суспензионной реакции, предпочтительно в петлевом реакторе, и одну из стадий (i) и (ii) полимеризации, предпочтительно стадию (ii) полимеризации, производят в газовой фазной реакции.

Предпочтительно мультимодальный этиленовый полимер (a) получают в многостадийной полимеризации этилена, например, с использованием ряда реакторов, с возможным добавлением сомономера, предпочтительно только в реактор(ы), используемый(е) для получения ВММ компонента (B), или различных сомономеров, используемых на каждой стадии. Многостадийный способ в общем определяют как способ полимеризации, в котором полимер, содержащий две или более фракции, получают путем получения каждой или по меньшей мере двух полимерных фракций на отдельной стадии реакции, обычно с различными условиями реакции на каждой стадии, в присутствии продукта реакции предшествующей стадии, который содержит катализатор полимеризации. Реакции полимеризации, используемые на каждой стадии, могут включать обычные реакции гомополимеризации или сополимеризации этилена, например полимеризации в газовой фазе, фазе суспензии, жидкой фазе, с использованием обычных реакторов, например петлевых реакторов, газовой фазы реакторов, реакторов периодического действия и т.п. (см., например, WO 97/44371 и WO 96/18662).

Соответственно, предпочтительно стадии (i) и (ii) полимеризации выполняют на различных стадиях

многостадийного способа.

Предпочтительно многостадийный способ содержит по меньшей мере одну газофазную стадию, на которой предпочтительно выполняют стадию (ii) полимеризации.

Более предпочтительно стадию (ii) полимеризации выполняют на последующей стадии в присутствии НММ компонента (А), который был получен на предшествующей стадии (i) полимеризации.

В технике известно получение мультимодальных, в частности бимодальных олефиновых полимеров, таких как мультимодальный полиэтилен, в многостадийном способе, содержащем два или более соединенных последовательно реакторов. В качестве примера этого предшествующего уровня техники можно упомянуть EP 517868, который тем самым включен путем ссылки во всей своей полноте в данный документ, включая все описанные в нем его предпочтительные воплощения, в качестве предпочтительного многостадийного способа получения полиэтиленовой композиции по изобретению.

Предпочтительно основные стадии полимеризации, т.е. стадии (i) и (ii) полимеризации многостадийного способа получения полиэтиленовой композиции по изобретению являются такими, как описаны в EP 517868, т.е. получение НММ и ВММ компонентов (А) и (В) выполняют в виде сочетания суспензионной полимеризации для НММ компонента (А)/газофазной полимеризации для ВММ компонента (В). Суспензионную полимеризацию предпочтительно выполняют в так называемом петлевом реакторе. Также предпочтительно стадия суспензионной полимеризации предшествует газофазной стадии.

При необходимости, основным стадиям полимеризации, т.е. стадиям (i) и (ii) полимеризации, может предшествовать предварительная полимеризация, в случае которой получают вплоть до 20 мас.%, предпочтительно от 1 до 10 мас.%, более предпочтительно от 1 до 5 мас.% от общего количества композиции. Форполимер предпочтительно является этиленовым гомополимером. При предварительной полимеризации предпочтительно весь катализатор загружают в петлевой реактор и предварительную полимеризацию выполняют в виде суспензионной полимеризации. Такая предварительная полимеризация приводит к менее мелким частицам, получаемым в последующих реакторах, и к более однородному продукту, получаемому в конце. Когда используют предварительную полимеризацию, образованный форполимер можно считать составляющей частью фракции (А) с более низкой молекулярной массой. Т.е. возможный форполимерный компонент учитывают в количестве (мас.%) НММ компонента (А).

Предпочтительно условия полимеризации в предпочтительном двухстадийном способе выбирают так, что сравнительно низкомолекулярный полимер, не содержащий никакого сомомера, получают на одной стадии, предпочтительно на первой стадии, благодаря высокому содержанию агента передачи цепи (газообразного водорода), при этом высокомолекулярный полимер, содержащий сомомер, получают на другой стадии, предпочтительно на второй стадии. Порядок этих стадий, однако, может быть обратным.

В предпочтительном воплощении за полимеризацией в петлевом реакторе следует газофазный реактор, при этом температура полимеризации в петлевом реакторе предпочтительно составляет от 85 до 115°C, более предпочтительно от 90 до 105°C и наиболее предпочтительно от 92 до 100°C. Температура в газофазном реакторе предпочтительно составляет от 70 до 105°C, более предпочтительно от 75 до 100°C и наиболее предпочтительно от 82 до 97°C.

Агент передачи цепи, предпочтительно водород, добавляют как требуется для реакторов, и предпочтительно от 100 до 800 молей H_2 /кмоль этилена добавляют в реактор, когда в этом реакторе получают НММ фракцию, и от 50 до 500 молей H_2 /кмоль этилена добавляют в газофазный реактор, когда в этом реакторе получают ВММ фракцию.

Стадии (i) и (ii) полимеризации предпочтительно выполняют в присутствии катализатора полимеризации. Катализатор полимеризации может быть координационным катализатором на основе переходного металла, таким как катализатор Циглера-Натта (ЦН), металлоценовым, неметаллоценовым, хромовым катализатором и т.п. Катализатор может быть нанесен на носитель, например на традиционные носители, включающие диоксид кремния, содержащие алюминий носители и носители на основе дихлорида магния. Предпочтительно катализатор является катализатором ЦН, более предпочтительно катализатор является катализатором ЦН на носителе из диоксида кремния.

Катализатор Циглера-Натта дополнительно предпочтительно содержит соединение металла группы 4 (нумерация групп согласно новой системе ИЮПАК), предпочтительно титана, дихлорид магния и алюминий.

Катализатор можно купить на рынке или его можно получить согласно или аналогично тому, что описано в литературе. Сведения о получении предпочтительного катализатора, используемого в изобретении, содержатся в WO 2004055068 и WO 2004055069 от Borealis, EP 0688794 и EP 0810235. Содержание этих документов во всей их полноте включено в данный документ путем ссылки, в частности, в том, что касается основных и всех предпочтительных воплощений описанных в них катализаторов, а также способов получения катализаторов. Особенно предпочтительные катализаторы Циглера-Натта описаны в EP 0810235.

Предпочтительно катализатор, используемый на стадии (i) полимеризации, также используют на стадии (ii) полимеризации. Его обычно перемещают со стадии (i) полимеризации на стадию (ii) полимеризации.

Как хорошо известно, катализатор Циглера-Натта используют совместно с активатором. Подходящими активаторами являются соединения алкилметалла и, в особенности, соединения алкилалюминия. Эти соединения включают галогениды алкилалюминия, такие как дихлорид этилалюминия, хлорид диэтилалюминия, сесквихлорид этилалюминия, хлорид диметилалюминия и т.п. Они также включают соединения триалкилалюминия, такие как триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, тригексилалюминий и три-н-октилалюминий. Более того, они включают оксисоединения алкилалюминия, такие как метилалюминийоксид (МАО), гексаизобутилалюминийоксид (ГИБАО) и тетраизобутилалюминийоксид (ТИБАО). Также можно использовать другие соединения алкилалюминия, такие как изопентилалюминий. Особенно предпочтительными активаторами являются триалкилалюминии, из которых особенно используют триэтилалюминий, триметилалюминий и триизобутилалюминий.

Количество используемого активатора зависит от конкретного катализатора и активатора. Обычно триэтилалюминий используют в таком количестве, что молярное отношение алюминия к переходному металлу, например Al/Ti, составляет от 1 до 1000, предпочтительно от 3 до 100.

Получаемый конечный продукт, т.е. мультимодальный этиленовый полимер, состоит из тщательно перемешанной смеси полимеров (в данном документе НММ компонента (А) и ВММ компонента (В)) из двух или более реакторов, причем различные кривые молекулярно-массового распределения этих полимеров вместе образуют кривую молекулярно-массового распределения, имеющую широкий максимум или два или более максимумов, т.е. конечный продукт является бимодальной или мультимодальной полимерной смесью.

Мультимодальный этиленовый полимер (а) извлекают из реактора полимеризации, что включает обычную обработку после реактора, и затем компаундируют в обычном экструдере с образованием мультимодального этиленового полимера (а) в форме гранул.

Предпочтительно мультимодальный этиленовый полимер (а) содержит мультимодальный этиленовый полимер в виде одного полимерного компонента.

Следует принимать во внимание, что преимущества настоящего изобретения получают, если мультимодальный этиленовый полимер (а), предпочтительно в форме гранул, более предпочтительно полученный на стадии (iii) перемешивания, смешивают с продуктом (b) из сажи и перемешивают в экструдере.

Таким образом, мультимодальный этиленовый полимер (а) предпочтительно получают путем приготовления смеси и, возможно, гранулирования мультимодального этиленового полимера (а) и продукта (b) из сажи при профиле температуры вплоть до 270°C. Предпочтительно приготовление смеси и, возможно, гранулирование мультимодального этиленового полимера (а) и продукта (b) из сажи выполняют при профиле температуры от 160 до 270°C.

Приготовление смеси можно выполнять известным образом, используя хорошо известное оборудование экструдера, поставляемое производителями экструдеров, и обычные условия экструзии. Примером экструдера для стадии приготовления смеси могут служить экструдеры, поставляемые Japan Steel works, Kobe Steel или Farrel-Pomini, например JSW 460P или JSW CIM90P.

Полиэтиленовая композиция по настоящему изобретению имеет хорошую жесткость, хорошую обрабатываемость (например, в показателях прочности расплава), превосходное разбухание экструдированного потока. Мультимодальный этиленовый полимер (а) полиэтиленовой композиции является мультимодальным в отношении среднего молекулярно-массового распределения.

Много мультимодальных ПЭВП имеются в продаже. Однако никакой из этих полимеров предшествующего уровня техники не имеет особых признаков по изобретению, которые вносят вклад в весьма желательный баланс свойств по изобретению.

Использование гранул, содержащих композицию по изобретению, т.е. мультимодальный этиленовый полимер (а) и продукт (b) из сажи, приводит к трубам или системам труб с преимущественным балансом свойств, особенно в показателях жесткости, ударной прочности, разбухания экструдированного потока, прочности расплава и обрабатываемости.

Более того, гранулы, содержащие полиэтиленовую композицию по изобретению, обеспечивают достаточно высокую прочность расплава без введения длинноцепочечного ветвления в полимер.

Настоящее изобретение далее характеризуют с помощью нижеследующих примеров.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 относится к микрофотографии сравнительного примера СП2(а);

фиг. 2 - к микрофотографии сравнительного примера СП2(б);

фиг. 3 - к микрофотографии примера по изобретению ИП.

Примеры

Методы испытаний.

Показатель текучести расплава.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяют согласно ISO 1133 и указывают в г/10 мин. ПТР является показателем текучести и, следовательно, обрабатываемости полимера. Чем выше показатель текучести расплава, тем ниже вязкость полимера. ПТР₅ полиэтилена измеряют при температуре 190°C и нагрузке 5 кг, ПТР₂ полиэтилена измеряют при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг и ПТР₂₁ полиэтилена измеряют при температуре 190°C и нагрузке 21,6 кг. Значение ОПТ (отношение показателей текуче-

сти) обозначает отношение показателей текучести расплава при различных нагрузках. Таким образом, $OPT_{21/2}$ обозначает отношение $ПТР_{21}/ПТР_2$.

Плотность.

Плотность полимера измеряли согласно ASTM D792, Method B (плотность при взвешивании при 23°C) на полученном прямым прессованием образце, приготовленном согласно EN ISO 1872-2 (февраль 2007), и ее приводят в $кг/м^3$.

Содержание сомономера.

Содержание сомономера в полиэтилене измеряли известным образом на основе инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКПФ), калиброванной с помощью ^{13}C ЯМР, с использованием ИК спектрометра Nicolet Magna 550 совместно с программным обеспечением Nicolet Omnic FTIR.

Пленки, имеющие толщину 250 мкм, получали из образцов прямым прессованием. Такие же пленки изготавливали из калибровочных образцов, имеющих известное содержание сомономера. Содержание сомономера определяли из спектра в интервале волновых чисел от 1430 до 1100 $см^{-1}$. Поглощательную способность измеряют как высоту пика путем выбора так называемой короткой или длинной базовой линии или обеих. Короткую базовую линию вычерчивают от примерно 1410 до 1320 $см^{-1}$ через минимальные точки и длинную базовую линию от примерно 1410 до 1220 $см^{-1}$. Калибровки необходимо выполнять специально для каждого типа базовой линии. Также, содержание сомономера в неизвестном образце должно находиться в интервале содержаний сомономера в калибровочных образцах.

Разбухание экструдированного потока.

Разбухание экструдата (разбухание экструдированного потока) оценивали путем измерения после отрезания нитей в течение измерения показателя текучести расплава согласно ISO 1133 при температуре 190°C с нагрузкой 2,16 кг. Эти куски нитей длиной приблизительно 2,5 см собирали и измеряли диаметры с помощью измерительного инструмента (цена деления 0,01 мм).

Результаты разбухания экструдированного потока выражали в виде степени разбухания (CP), т.е. отношения диаметра экструдированной нити к диаметру капиллярной головки (= 2,095 мм). Представленные степени разбухания вычисляли из средних значений измеренных диаметров нитей.

Свойства при растяжении.

Напряжение при растяжении при пределе текучести, разрушающее напряжение и удлинение при разрыве измеряли на полученных литьем под давлением образцах толщиной 4 мм согласно ISO 527-2, тип образца многофункциональный брусок 1А. Модуль упругости при растяжении измеряли при скорости 1 мм/мин. Приготовление образцов осуществляли согласно ISO 1872-2.

Реологические параметры. Показатель разжижения при сдвиге $ПРС_{2,7/210}$ Определение характеристик полимерных расплавов путем динамических сдвиговых измерений отвечает требованиям стандартов ISO 6721-1 и 6721-10. Измерения выполняли на вращательном реометре с регулируемым напряжением Anton Paar MCR501, оборудованным плоскопараллельным зазором 25 мм. Измерения совершали на полученных прямым прессованием пластинах с использованием азотной атмосферы и настройки деформации в линейном вязкоупругом режиме. Испытания пульсирующего сдвига осуществляли при 190°C, применяя интервал частот от 0,01 до 600 рад/с и устанавливая зазор 1,3 мм.

В динамическом сдвиговом эксперименте пробу подвергают однородной деформации при синусоидально изменяющейся деформации сдвига или сдвиговом напряжении (регулируемый режим деформации и напряжения соответственно). В эксперименте с регулируемой деформацией пробу подвергают воздействию синусоидальной деформации, которую можно выразить как

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Если приложенная деформация находится в пределах линейного вязкоупругого режима, получаемый синусоидальный отклик напряжения можно выразить как

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

где σ_0 и γ_0 являются амплитудами напряжения и деформации соответственно; ω является угловой частотой; δ является фазовым сдвигом (угол потерь между приложенной деформацией и откликом напряжения); t является временем.

Результаты динамического испытания обычно выражают с помощью нескольких различных реологических функций, а именно динамического модуля упругости при сдвиге, G' , модуля механических потерь при сдвиге, G'' , комплексного модуля при сдвиге, G^* , комплексной сдвиговой вязкости, η^* , динамической сдвиговой вязкости, η' , несинхронной составляющей комплексной сдвиговой вязкости, η'' , и тангенса угла потерь, $\tan \eta$, которые можно выразить следующим образом:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Па]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Па]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Па]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Па} \cdot \text{с]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Па} \cdot \text{с]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Па} \cdot \text{с]} \quad (8)$$

Определение так называемого показателя разжижения при сдвиге, который коррелирует с ММР и не зависит от Mw, осуществляют как описано в уравнении (9)

$$\text{ПРС}_{(x/y)} = \frac{\eta^* \text{ для } (G^* = x \text{ кПа})}{\eta^* \text{ для } (G^* = y \text{ кПа})} \quad (9)$$

Например, $\text{ПРС}_{(2,7/210)}$ определяют с помощью значения комплексной вязкости в Па·с, определенного для значения G^* , равного 2,7 кПа, деленного на значение комплексной вязкости в Па·с, определенное для значения G^* , равного 210 кПа.

Значения динамического модуля упругости при сдвиге (G'), модуля механических потерь при сдвиге (G''), комплексного модуля при сдвиге (G^*) и комплексной сдвиговой вязкости (η^*) получают как функцию частоты (ω).

Таким образом, например, $\eta^*_{300\text{рад/с}}$ ($\eta^*_{300\text{рад/с}}$) используют как сокращенное обозначение комплексной вязкости при частоте 300 рад/с и $\eta^*_{0,05\text{рад/с}}$ ($\eta^*_{0,05\text{рад/с}}$) используют как сокращенное обозначение комплексной вязкости при частоте 0,05 рад/с.

Тангенс угла потерь $\tan(\delta)$ определяют как отношение модуля механических потерь при сдвиге (G'') к динамическому модулю упругости при сдвиге (G') при данной частоте. Таким образом, например $\tan(\delta)_{0,05}$ используют как сокращенное обозначение отношения модуля механических потерь при сдвиге (G'') к динамическому модулю упругости при сдвиге (G') при 0,05 рад/с и $\tan(\delta)_{300}$ используют как сокращенное обозначение отношения модуля механических потерь при сдвиге (G'') к динамическому модулю упругости при сдвиге (G') при 300 рад/с. Баланс упругости $\tan(\delta)_{0,05}/\tan(\delta)_{300}$ определяют как отношение тангенса угла потерь $\tan(\delta)_{0,05}$ к тангенсу угла потерь $\tan(\delta)_{300}$.

Помимо вышеупомянутых реологических функций также можно определить другие реологические параметры, например так называемый показатель упругости ПУ(x). Показатель упругости ПУ(x) представляет собой значение динамического модуля упругости при сдвиге (G), определенное для значения модуля механических потерь при сдвиге (G''), составляющего x кПа, и его можно описать уравнением (10)

$$\text{ПУ}(x) = G' \text{ для } (G'' = x \text{ кПа}) \text{ [Па]} \quad (10)$$

Например, ПУ (5 кПа) определяют с помощью значения динамического модуля упругости при сдвиге (G), определенного для значения G'' , равного 5 кПа.

Вязкость η_{747} измеряют при очень низком постоянном сдвиговом напряжении 747 Па, и она обратно пропорциональна течению под действием силы тяжести полиэтиленовой композиции, т.е. чем выше η_{747} , тем меньше прогиб полиэтиленовой композиции.

Показатель полидисперсности, ПИ, определяют уравнением (11)

$$\text{PI} = \frac{10^5}{G'(\omega_{\text{СОР}})}, \quad \omega_{\text{СОР}} = \omega \text{ для } (G' = G'') \quad (11)$$

где $\omega_{\text{СОР}}$ является переходной угловой частотой, определенной как угловая частота, при которой динамический модуль упругости при сдвиге, G' , равен модулю механических потерь при сдвиге, G'' .

Значения определяют посредством процедуры одноточечной интерполяции, определенной программным обеспечением Rheoplus. В ситуации, при которой данное значение G^* не является экспериментально достижимым, значение определяют посредством экстраполяции, используя такую же процедуру, как ранее. В обоих случаях (интерполяции или экстраполяции) применяли вариант от Rheoplus "Interpolate y-values to x-values from parameter" и "logarithmic interpolation type".

Литература

- [1] "Rheological characterization of polyethylene fractions", Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11th (1992), 1, 360-362.
- [2] "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.
- [3] "Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers", Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, pp. 701-754, 1998.

Примеры

Пример 1. Получение мультимодального этиленового полимера по изобретению.

Петлевой реактор, имеющий объем 500 дм³, эксплуатировали при 95°C и давлении 6 МПа (60 бар) для получения низкомолекулярного полимерного компонента (А). В реактор вводили 110 кг/ч пропана в качестве разбавителя, этилен и водород, совместно с катализатором Lynx 200 (ТМ), изготавливаемым и поставляемым BASF (SE), и ТЕАЛ (триэтилалюминий) в качестве сокатализатора.

Полимерную суспензию извлекали из второго петлевого реактора и перемещали в емкость мгновенного испарения, эксплуатируемую при давлении 300 кПа (3 бар) и температуре 70°C, в которой углеводороды в основном удаляли из полимера. Полимер затем вводили в газофазный реактор, эксплуатируемый при температуре 85°C и давлении 2 МПа (20 бар). Помимо этилена в реактор вводили 1-бутен, азот в качестве инертного газа и водород. Исходные реагенты и условия полимеризации показаны в табл. 1. Полученный полимер продували азотом (примерно 50 кг/ч) в течение одного часа, стабилизировали обычными УФ стабилизаторами и стеаратом кальция и затем экструдировали с получением гранул в двухшнековом экструдере CIM90P со встречным вращением шнеков (изготовитель Japan Steel Works) так, чтобы производительность составляла 221 кг/ч и скорость шнека составляла 349 об/мин. Профиль температуры в каждой зоне составлял 90/120/190/250°C.

Таблица 1. Исходные реагенты и условия полимеризации

	IE
Реактор 1 - петлевой	
Температура (°C)	95
Давление (кПа)	60
Концентрация C2 (мольн.%)	4,0
Отношение H2/C2 (моль/кмоль)	670
Отношение C4/C2 (моль/кмоль)	0
Производительность (кг/ч)	36
Распределение %	51
ПТР ₂ (г/10 мин)	310
Плотность (кг/м ³)	970
Реактор 2 - газофазный	
Температура (°C)	85
Давление (кПа)	20
Отношение H2/C2 (моль/кмоль)	100
Отношение C4/C2 (моль/кмоль)	50
Производительность (кг/ч)	34
Распределение %	49
ПТР ₂ (г/10 мин)	0,2
ПТР ₅ (г/10 мин)	1,1
ПТР ₂₁ (г/10 мин)	28
Конечная плотность (кг/м ³)	954

Гранулы примера по изобретению ИП и сравнительного примера СР1 получали путем перемешивания 93,9 мас.% основной ПЭ смолы, 5,8 мас.% маточной смеси сажи (сажа в носителе ЛПЭНП) и 0,3 мас.% обычных добавок (антиоксидантов) в смесителе непрерывного действия КОВЕ LCM80H с использованием профиля температуры 201/199/183/177/185/190/220/225°C. Подаваемая удельная энергия (ПУЭ) составляла 0,210 кВт/ч.

Свойства гранул примера по изобретению и сравнительных примеров показаны в табл. 2.

Таблица 2. Свойства гранул примера по изобретению и сравнительных примеров

	СП1	СП2	ИП
Внешний вид	черный	натуральный	черный
Количество сажи (масс. %*)	2,6	0	2,1
ПТР ₂ (г/10 мин)	0,5	0,3	0,24
ПТР ₅ (г/10 мин)	1,9	1,3	1,1
ПТР ₂₁ (г/10 мин)	36	33	28
ОПТ 21/2	70	110	120
η при 0,05 рад/с (Па·с)	26 000	44 000	53 000
ПРС (2,7/210)	20	44	40
Напряжение при растяжении (МПа)	24	31	30
Разрушающее напряжение (МПа)	24	16	30
Удлинение при разрыве (МПа)	700	850	820
Разбухание экструдированного потока при 190°C, 2,16 кг	1,2	1,3	1,3
Плотность (кг/м ³)	959	959	965

*мас. % сажи рассчитывали по отношению к общему количеству полиэтиленовой композиции (100,0 мас. %), и значения относятся к количеству сажи как таковой.

СП1 включает полимер, являющийся натуральной базовой смолой, имеющей плотность 949 кг/м³.

СП2 является натуральной базовой смолой, имеющей плотность 959 кг/м³. Сажу добавляли перед экструзией трубы.

Были получены как натуральные, так и черные гранулы. Гранулы, обозначенные как натуральные, были гранулами без сажи, при этом гранулы, обозначенные как черные, содержали сажу.

Получение трубы капельного орошения.

Получение тонкостенной трубы капельного орошения из СП1 выполняли путем использования одностороннего экструдера, имеющего диаметр шнека 75 мм и отношение длины к диаметру 40. Профиль температуры составлял 245 - 245 - 245 - 245 - 245°C.

Образцы СП2(а), СП2(б) и ИП тонкостенных труб капельного орошения получали с использованием экструдера, имеющего диаметр шнека 65 мм и отношение длины к диаметру 38. Профиль температуры составлял 180 - 250 - 265 - 265 - 265 - 265°C. В табл. 3 суммированы результаты получения труб и свойства лент. Трубы СП2(а) и СП2(б) получали с использованием сухой смеси, состоящей из 3 мас. % маточной смеси сажи (сажа в носителе ЛПЭНП) и 97 мас. % базовой смолы гранул СП2. Гранулы СП2 и гранулы маточной смеси сажи смешивали до получения ленты.

Таблица 3. Результаты получения труб и свойства труб

	СП1	СП2(а)	СП2(б)	ИП
Количество сажи (масс. %), добавленное в течение получения труб	0	3,0	3,0	0
Толщина стенки ленты (мм)	0,2	0,16	0,14-0,15	0,15
Производительность технологической линии, используемой при получении ленты (м/мин)	130	190	200	200
Удлинение при прочности на отрыв 110 Н (%)	9,5	не измер.	3,0	3,5
Удлинение при прочности на отрыв 130 Н (%)	не измер.	не измер.	7,0	12,0
Давление разрыва (МПа)	0,28	не измер.	0,36	0,29
Плотность (кг/м ³)	959	965	963	965
Количество сажи (масс. %*)	2,6	1,2	1,2	2,1
Однородность	не измер.	плохая	плохая	превосходная
Предел текучести (МПа)	не измер.	26	27	27
Прочность при растяжении в момент разрыва (МПа)	не измер.	21	27	23
Расчетное удлинение при разрыве (%)	не измер.	90	190	240

*мас. % сажи рассчитывали по отношению к общему количеству полиэтиленовой композиции (100,0 мас. %), и значения относятся к количеству сажи как таковой.

На фиг. 1-3 показаны микрофотографии поперечных сечений разреза СП2(а), СП2(б) и ИП. СП2(а) и СП2(б) показывают плохое распределение сажи при перемешивании, и явно видны белые области. С другой стороны, образец ИП является однородным и очевидно хорошее распределение сажи.

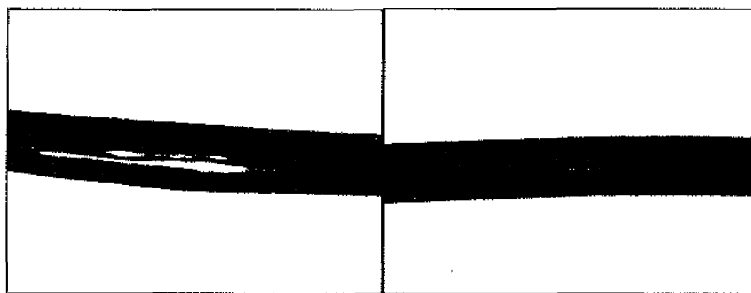
По сравнению с СП1 трубы, полученные из ИП, показывают превосходные механические свойства.

Удлинение при испытании на отрыв (110 Н/15 мин) для СП1 составляет 9,5%, при этом ИП показывает удлинение 3,5%. Давление разрыва СП1 и ИП сравнимы, хотя толщина стенки СП1 составляет 0,2 мм, а толщина стенки ИП составляет 0,15 мм. Это демонстрирует, что ИП показывает превосходные механические свойства по сравнению с СП1, что делает возможным получение более тонких стенок в лентах капельного орошения с сохранением при этом механических свойств.

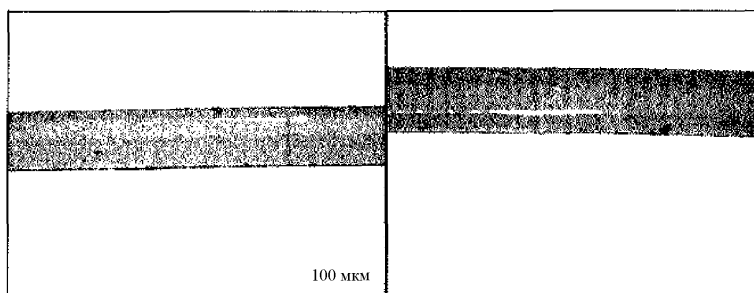
ИП показывает превосходную однородность и распределение сажи по сравнению со сравнительными примерами, что приводит к улучшенной обрабатываемости и стойкости к УФ излучению. С другой стороны, высокая плотность ИП приводит к превосходным механическим свойствам лент капельного орошения, что обеспечивает более тонкие стенки с сохранением при этом удовлетворительной механической характеристики лент. Пример по изобретению ИП таким образом показывает улучшенную однородность и механические свойства по сравнению со сравнительными примерами предшествующего уровня техники и достижение хорошей обрабатываемости при получении труб.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

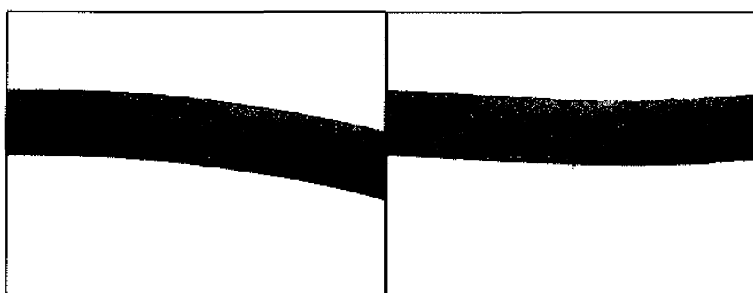
1. Гранулы, содержащие полиэтиленовую композицию, включающую:
 - а) по меньшей мере 60,0 мас.% мультимодального этиленового полимера (а), исходя из общей массы 100,0 мас.% полиэтиленовой композиции; и
 - б) от 0,5 до 13,0 мас.% продукта (б) из сажи, исходя из общей массы 100,0 мас.% полиэтиленовой композиции,
 где полиэтиленовая композиция имеет:
 - i) показатель текучести расплава согласно ISO 1133, нагрузка 2,16 кг (ПТР₂) от 0,2 до 0,3 г/10 мин;
 - ii) плотность, измеренную согласно ASTM D792, по меньшей мере 959 кг/м³; и
 - iii) показатель разжижения при сдвиге (ПРС_{2,7/2,10}) от 35 до 45.
2. Гранулы по п.1, в которых полиэтиленовая композиция имеет:
 - а) показатель текучести расплава согласно ISO 1133, нагрузка 5 кг (ПТР₅) от 0,5 до 1,5 г/10 мин; и/или
 - б) показатель текучести расплава согласно ISO 1133, нагрузка 21,6 кг (ПТР₂₁) от 20 до 35 г/10 мин; и/или
 - с) отношение показателей текучести согласно ISO 1133, нагрузка 21,6 кг/нагрузка 2,16 кг (ОПТ_{21/2}) от 100 до 140;
 - д) $\eta_{0,05}$ рад/с по меньшей мере 51000 Па·с; и/или
 - е) разбухание экструдированного потока при 190°C и нагрузке 2,16 кг, по меньшей мере 1,25.
3. Гранулы по любому из пп.1, 2, в которых мультимодальный этиленовый полимер (а) имеет:
 - а) плотность, измеренную согласно ASTM D792, от 950 до 965 кг/м³; и/или
 - б) ПТР₂ согласно ISO 1133, нагрузка 2,16 кг, от 0,2 до 0,3 г/10 мин; и/или
 - с) ПТР₅ согласно ISO 1133, нагрузка 5 кг, от 0,5 до 1,5 г/10 мин; и/или
 - д) ПТР₂₁ согласно ISO 1133, нагрузка 21,6 кг, от 20 до 35 г/10 мин; и/или
 - е) ОПТ_{21/2} согласно ISO 1133, нагрузка 21,6 кг/нагрузка 2,16 кг, от 90 до 130.
4. Гранулы по любому из пп.1-3, в которых продукт (б) из сажи представляет собой сажу как таковую, т.е. чистую сажу, и присутствует в полиэтиленовой композиции в количестве от 0,5 до 10,0 мас.%, исходя из общей массы 100,0 мас.% полиэтиленовой композиции, или продукт (б) из сажи представляет собой маточную смесь сажи и присутствует в полиэтиленовой композиции в количестве от 0,5 до 10,0 мас.%, исходя из общей массы 100,0 мас.% полиэтиленовой композиции.
5. Труба, содержащая гранулы по любому из пп.1-4.
6. Труба по п.5, где труба имеет толщину стенки менее 0,4 мм.
7. Способ получения трубы, включающий стадии:
 - а) предоставление гранул по любому из пп.1-4;
 - б) экструдирование гранул стадии (а), при котором температурный профиль вплоть до 270°C поддерживают по всей длине экструдера, чтобы получить трубу; и
 - с) снабжение трубы, полученной на стадии (б), отверстиями для орошения.
8. Способ по п.7, в котором производительность технологической линии составляет от 190 до 280 м/мин.
9. Способ по п.7 или 8, в котором гранулы стадии (а) получают путем приготовления смеси мультимодального этиленового полимера (а) и продукта (б) из сажи при температурном профиле вплоть до 270°C.
10. Способ по п.9, в котором мультимодальный этиленовый полимер (а) получают путем:
 - i) полимеризации этилена с образованием низкомолекулярного компонента (А); и
 - ii) полимеризации этилена и, возможно, по меньшей мере одного С3-20 α -олефинового сомономера в присутствии компонента (А), полученного на стадии (i), с образованием высокомолекулярного компонента (В); и
 - iii) перемешивания продукта, полученного на стадии (ii), с получением гранул.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

