

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039128**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.08

(21) Номер заявки
201800018

(22) Дата подачи заявки
2016.07.13

(51) Int. Cl. **C08F 2/00** (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВОГО ПРОДУКТА

(31) **15176886.8**

(32) **2015.07.15**

(33) **EP**

(43) **2018.04.30**

(86) **PCT/EP2016/066677**

(87) **WO 2017/009386 2017.01.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**TOTAL RESEARCH AND
TECHNOLOGIES (BE)**

(72) Изобретатель:
**Вантомме Орелин, Уиллоу Кристофер
(BE)**

(74) Представитель:
Черникова О.В. (RU)

(56) **WO-A1-9618662
WO-A1-2014016418
US-A1-2014171601**

(57) Изобретение относится к способу получения полиэтиленового продукта с мультимодальным молекулярно-массовым распределением, включающему: (a) подачу этиленового мономера, разбавителя, по меньшей мере одного металлоценового катализатора, необязательно водорода и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в первый суспензионный петлевой реактор и полимеризацию этиленового мономера и необязательно олефиновых сомономеров в присутствии металлоценового катализатора и необязательно водорода с получением первой полиэтиленовой фракции; (b) подачу первой полиэтиленовой фракции во второй суспензионный петлевой реактор, соединенный последовательно с первым суспензионным петлевым реактором, и полимеризацию этилена и необязательно олефиновых сомономеров в присутствии первой полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением второй полиэтиленовой фракции; и (c) подачу второй полиэтиленовой фракции в газофазный реактор, соединенный последовательно со вторым суспензионным петлевым реактором, и полимеризацию этилена и необязательно олефиновых сомономеров в присутствии второй полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением полиэтиленового продукта, при этом по меньшей мере 25 мас.% полиэтиленового продукта получают в первом суспензионном петлевом реакторе. Способ обеспечивает получение полиэтиленового продукта с улучшенной однородностью.

B1**039128****039128****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения полиэтиленового продукта, в частности к способу получения полиэтиленового продукта с мультимодальным молекулярно-массовым распределением.

Предпосылки к созданию изобретения

Полиэтилен (ПЭ) синтезируют путем полимеризации мономеров этилена ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Полиэтиленовые полимеры получили широкое распространение ввиду своей дешевизны, безопасности, устойчивости к воздействию большинства сред и технологичности. Полиэтилен подразделяется на несколько видов, включая, в частности, ПЭНП (полиэтилен низкой плотности), ПЭСП (полиэтилен средней плотности), ПЭВП (полиэтилен высокой плотности) и ЛПЭНП (линейный полиэтилен низкой плотности), а также полиэтилен высокой молекулярной массы (ВММ), средней молекулярной массы (СММ) и низкой молекулярной массы (НММ). Каждый вид полиэтилена имеет различные свойства и характеристики.

Полимеризация этилена часто осуществляется в петлевом реакторе с использованием мономера этилена, жидкого разбавителя и катализатора, а также необязательно одного или более сомономеров и водорода. Как правило, полимеризация в петлевом реакторе происходит в условиях суспензии, а получаемый полимер обычно имеет форму твердых частиц, взвешенных в разбавителе. С помощью насоса обеспечивается непрерывная циркуляция суспензии в реакторе, необходимая для поддержания твердых частиц полимера во взвешенном состоянии в жидком разбавителе. Полимерная суспензия выгружается из петлевого реактора порциями через осадительные отводы. За счет осаждения в отводах увеличивается концентрация твердых веществ в готовой суспензии. Затем готовая суспензия направляется по подогреваемым испарительным трубам в испарительный резервуар, в котором большая часть разбавителя и непрореагировавших мономеров испаряется и возвращается в производственный цикл.

В качестве альтернативы готовая суспензия может направляться во второй петлевой реактор, подсоединенный последовательно к первому петлевому реактору, в котором может получаться вторая полимерная фракция. Как правило, при таком последовательном соединении двух реакторов получаемый полимер представляет собой бимодальный полимерный продукт, состоящий из первой полимерной фракции, полученной в первом реакторе, и второй полимерной фракции, полученной во втором реакторе, и имеющий бимодальное молекулярно-массовое распределение.

После выгрузки полимерного продукта из реактора и удаления остатков углеводородов полимерный продукт высушивается, после чего в нее могут добавляться присадки, и, наконец, может осуществляться экструзия и гранулирование полимера.

Важной задачей при производстве полиэтилена и/или его сополимеров является получение высококачественных полимеров с физическими свойствами, удовлетворяющими заданным требованиям. Тем не менее, полиэтиленовые продукты часто проявляют нежелательные характеристики, например неприемлемо высокое содержание гелей. Кроме того, при получении бимодальных полиэтиленовых смол с использованием металлоценовых катализаторов иногда могут возникать видимые дефекты в готовых изделиях. В частности, пятна или крапинки и/или неровные участки могут возникать на поверхности таких готовых изделий, как трубы или трубки, изготовленные из полиэтиленовых продуктов, полученных с использованием металлоценовых катализаторов. Такие дефекты приводят к ослаблению труб и могут затруднять прохождение жидкости по трубе.

С учетом вышесказанного, в технике сохраняется потребность в полиэтиленовых продуктах с улучшенными свойствами, такими как высокая однородность. В частности, в технике сохраняется потребность в полиэтиленовых продуктах с улучшенными свойствами, такими как высокая однородность при минимальной стоимости производства и максимальном качестве конечной продукции.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения полиэтиленового продукта с мультимодальным молекулярно-массовым распределением, включающему следующие этапы:

(а) подача этиленового мономера, разбавителя, по меньшей мере одного металлоценового катализатора, необязательно водорода и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в первый суспензионный петлевой реактор и полимеризация этиленового мономера и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в присутствии указанного по меньшей мере одного металлоценового катализатора и необязательно водорода в указанном первом суспензионном петлевом реакторе с получением первой полиэтиленовой фракции;

(б) подача первой полиэтиленовой фракции во второй суспензионный петлевой реактор, соединенный последовательно с первым суспензионным петлевым реактором, и полимеризация этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров во втором суспензионном петлевом реакторе в присутствии первой полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением второй полиэтиленовой фракции; и

(с) подача второй полиэтиленовой фракции в газофазный реактор, соединенный последовательно со вторым суспензионным петлевым реактором, и полимеризация этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в газофазном реакторе в присутствии второй полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением полиэтиленового продукта,

при этом по меньшей мере 25% полиэтиленового продукта по массе получают в первом суспензионном петлевом реакторе, причем отношение показателя текучести расплава (MI2) первой полиэтиленовой фракции к MI2 второй полиэтиленовой фракции составляет от 0,04 до 25, а отношение MI2 второй полиэтиленовой фракции к MI2 полиэтиленового продукта составляет не менее 70, при этом показатель текучести расплава измеряется по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133, условия D при температуре 190°C и под нагрузкой 2,16 кг.

Преимуществом этого способа является возможность получения полиэтиленовых продуктов с улучшенными свойствами, такими как удовлетворительная однородность. Этот способ также позволяет получать фракции низкой плотности, например с плотностью до 0,910 г/см³, в газовой фазе. В некоторых вариантах этот способ позволяет получать полиэтиленовые продукты, подходящие для различных сфер применения, включая изготовление труб, пленок, крышек и пробок, искусственной травы, геомембран, центробежное формование, выдувное формование и литье под давлением с раздувом и ориентированием.

Краткое описание чертежей

На Фиг. 1 схематически показан аппарат, состоящий из трех последовательно соединенных реакторов: первого суспензионного петлевого реактора 1, соединенного последовательно со вторым суспензионным петлевым реактором 11, который в свою очередь соединен последовательно с газовой реакцией 20.

На фиг. 2 представлены кривые гель-проникающей хроматографии (GPC) полимерных фракций, разделенных на основе размера частиц, для ненаполненного дисперсного полиэтилена, полученного с использованием металлоцена, в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения.

На фиг. 3 представлены GPC-кривые полимерных фракций, разделенных на основе размера частиц, для сравнительной полиэтиленовой смолы, полученной с использованием металлоцена.

Подробное описание изобретения

Перед тем как переходить к описанию изобретения, необходимо отметить, что настоящее изобретение не ограничивается конкретными методами, компонентами, продуктами или сочетаниями, описанными ниже, поскольку такие методы, компоненты, продукты и сочетания могут варьироваться. Кроме того, следует понимать, что используемая в настоящем документе терминология не носит ограничительного характера, поскольку предмет настоящего изобретения ограничивается исключительно прилагаемой формулой изобретения.

В настоящем документе единственное число включает в себя как единственное, так и множественное число, если иного явно не требует контекст.

В настоящем документе термины "состоящий", "состоит" и "состоит из" синонимичны с терминами "включающий", "включает" или "содержащий", "содержит", носят всеобъемлющий и неограниченный характер и не исключают дополнительных неупомянутых элементов, составных частей или этапов метода. Считается, что термины "состоящий", "состоит" и "состоит из", употребленные в настоящем документе, также подразумевают термины "закрывающий в себе", "закрывает" и "включает в себя".

Диапазоны чисел, указанные с помощью конечных точек, включают в себя все целые и дробные числа, попадающие в соответствующий диапазон, а также указанные конечные точки.

Все прочие документы, упомянутые в настоящем документе, включены в него посредством ссылки во всей полноте.

Если не оговорено иное, все термины, используемые при описании изобретения, включая технические и научные термины, имеют значения, общепринятые среди специалистов обычной квалификации в области техники, к которой относится настоящее изобретение. Для лучшего понимания сути настоящего изобретения здесь приведены определения терминов.

Далее настоящее изобретение будет описано подробно. В нижеследующих абзацах детально рассматриваются различные аспекты изобретения. Каждый из этих аспектов может сочетаться с любым другим аспектом или аспектами, если иное не указано в явной форме. В частности, любой признак, обозначенный как предпочтительный или полезный, может сочетаться с любым другим признаком или признаками, обозначенными как предпочтительные или полезные.

Упоминание в настоящем документе "одного варианта осуществления" или "одного из вариантов осуществления" означает, что конкретный признак, структура или характеристика, описанные в связи с вариантом осуществления, входят по меньшей мере в один вариант осуществления настоящего изобретения. Таким образом, фразы "в одном варианте осуществления" или "в одном из вариантов осуществления", употребляемые в тексте настоящего документа, не обязательно ссылаются на один и тот же вариант, но могут ссылаться на него. Кроме того, конкретные признаки, структуры или характеристики могут объединяться любым подходящим путем, очевидным для специалистов в рассматриваемой области техники из настоящего описания, в одном или более вариантах осуществления изобретения. Более того, в то время как некоторые из вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, включают в себя лишь часть признаков, входящих в другие варианты, сочетания признаков из различных вариантов осуществления входят в объем изобретения и формируют различные варианты осуществления, что должно быть очевидно для специалистов в рассматриваемой области техники. Например, в нижеследующих пунктах формулы изобретения любые из заявленных вариантов осуществления могут использоваться в

любых сочетаниях.

Ниже изложены предпочтительные принципы (признаки) и варианты полимерных смол, способов, изделий и способов осуществления настоящего изобретения. Каждый из этих принципов и вариантов осуществления изобретения, описанных ниже, могут сочетаться с любыми другими формулировками и/или вариантами, если иное не указано в явной форме. В частности, любой признак, обозначенный как предпочтительный или полезный, может сочетаться с любыми другими признаками или принципами, обозначенными как предпочтительные или полезные. В частности, существо настоящего изобретения может быть выражено одним или несколькими из нижеперечисленных аспектов и вариантов осуществления с 1 по 13 или любым их сочетанием с любыми другими формулировками и/или вариантами.

1. Способ получения полиэтиленового продукта с мультимодальным молекулярно-массовым распределением, включающий следующие этапы:

(a) подача этиленового мономера, разбавителя, по меньшей мере одного металлоценового катализатора, необязательно водорода и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в первый суспензионный петлевой реактор и полимеризация этиленового мономера и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в присутствии по меньшей мере одного металлоценового катализатора и необязательно водорода в указанном первом суспензионном петлевом реакторе с получением первой полиэтиленовой фракции;

(b) подача первой полиэтиленовой фракции во второй суспензионный петлевой реактор, соединенный последовательно с первым суспензионным петлевым реактором, и полимеризация этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров во втором суспензионном петлевом реакторе в присутствии первой полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением второй полиэтиленовой фракции; и

(c) подача второй полиэтиленовой фракции в газофазный реактор, соединенный последовательно со вторым суспензионным петлевым реактором, и полимеризация этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в газофазном реакторе в присутствии второй полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением полиэтиленового продукта,

при этом по меньшей мере 25% полиэтиленового продукта по массе получается в первом суспензионном петлевом реакторе.

2. Способ по п.1, в ходе которого по меньшей мере 30% полиэтиленового продукта по массе может быть получено в первом суспензионном петлевом реакторе, при этом процентная доля по массе определяется относительно общей массы полиэтиленового продукта, предпочтительно по меньшей мере 35 мас.%, например по меньшей мере 40 мас.%, например по меньшей мере 45 мас.%, например по меньшей мере 50 мас.%, например по меньшей мере 55 мас.%, например по меньшей мере 60 мас.%, например по меньшей мере 65 мас.%, например по меньшей мере 70 мас.% полиэтиленового продукта может быть получено в первом суспензионном петлевом реакторе, при этом процентная доля по массе определяется относительно общей массы полиэтиленового продукта. Предпочтительно, чтобы по меньшей мере 60 мас.% полиэтиленового продукта могло быть получено в первом суспензионном петлевом реакторе, при этом процентная доля по массе определяется относительно общей массы полиэтиленового продукта.

3. Способ по п.1 или 2, в котором первый суспензионный петлевой реактор и второй суспензионный петлевой реактор работают в условиях, обеспечивающих получение, по существу, одинаковых фракций.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором внутренний объем первого петлевого реактора составляет по меньшей мере от 50 до не более чем 150% от внутреннего объема второго петлевого реактора, при этом предпочтительно, чтобы внутренний объем первого петлевого реактора составлял по меньшей мере от 60 до не более чем 140%, по меньшей мере от 70 до не более чем 130%, по меньшей мере от 80 до не более чем 120%, по меньшей мере от 90 до не более чем 110%, по меньшей мере от 95 до не более чем 105% или по меньшей мере от 95 до не более чем 101% от внутреннего объема второго петлевого реактора, и также предпочтительно, чтобы внутренний объем первого петлевого реактора был равен внутреннему объему второго петлевого реактора.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором этап (c) включает предварительный этап испарения разбавителя, остаточного этиленового мономера и необязательно одного или более олефиновых сомономеров перед подачей второй полиэтиленовой фракции в газофазный реактор.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором отношение показателя текучести расплава (MI2) первой полиэтиленовой фракции к MI2 второй полиэтиленовой фракции составляет от 0,04 до 25, а отношение MI2 второй полиэтиленовой фракции к MI2 полиэтиленового продукта составляет не менее 70, при этом показатель текучести расплава измеряется по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133, условия D при температуре 190°C и под нагрузкой 2,16 кг.

7. Способ по любому из пп.1-5, в котором отношение MI2 первой полиэтиленовой фракции к MI2 второй полиэтиленовой фракции составляет от 0,04 до 25, а отношение MI2 второй полиэтиленовой фракции к MI2 полиэтиленового продукта составляет не менее 150, при этом показатель текучести расплава измеряется по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133, условия D при температуре 190°C

и под нагрузкой 2,16 кг.

8. Способ по любому из пп.1-5, в котором отношение MI2 первой полиэтиленовой фракции к MI2 второй полиэтиленовой фракции составляет от 0,1 до 25, а отношение MI2 второй полиэтиленовой фракции к MI2 полиэтиленового продукта составляет не менее 25, при этом MI2 измеряется по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133, условия D при температуре 190°C и под нагрузкой 2,16 кг.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором полиэтиленовый продукт имеет более низкую плотность, чем вторая полиэтиленовая фракция, при этом плотность измеряется по методу, предусмотренному стандартом ASTM 1505, при температуре 23°C.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором первая полиэтиленовая фракция является гомополимером и/или вторая полиэтиленовая фракция является гомополимером.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором полиэтиленовый продукт является сополимером.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором полиэтиленовый продукт имеет бимодальное молекулярно-массовое распределение.

13. Формованные изделия, содержащие полиэтиленовый продукт, полученный с помощью способа по любому из пп.1-12.

Настоящее изобретение предлагает способ получения полиэтиленового продукта с мультимодальным молекулярно-массовым распределением, включающий следующие этапы:

(а) подача этиленового мономера, разбавителя, по меньшей мере одного металлоценового катализатора, необязательно водорода и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в первый суспензионный петлевой реактор, и полимеризация этиленового мономера и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в присутствии указанного по меньшей мере одного металлоценового катализатора и необязательно водорода в указанном первом суспензионном петлевом реакторе с получением первой полиэтиленовой фракции;

(b) подача первой полиэтиленовой фракции во второй суспензионный петлевой реактор, соединенный последовательно с первым суспензионным петлевым реактором, и полимеризация этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров во втором суспензионном петлевом реакторе в присутствии первой полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением второй полиэтиленовой фракции; и

(с) подача второй полиэтиленовой фракции в газофазный реактор, соединенный последовательно со вторым суспензионным петлевым реактором, и полимеризация этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в газофазном реакторе в присутствии второй полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением полиэтиленового продукта,

при этом по меньшей мере 25% полиэтиленового продукта по массе получается в первом суспензионном петлевом реакторе.

В целях настоящего изобретения термин "первая полиэтиленовая фракция" означает полиэтилен, полученный в первом суспензионном петлевом реакторе (т.е. полученный на выходе первого суспензионного петлевого реактора) из ряда полимеризационных реакторов, содержащего, по меньшей мере, первый суспензионный петлевой реактор, второй суспензионный петлевой реактор и газофазный реактор, при этом первый суспензионный петлевой реактор последовательно соединен со вторым суспензионным петлевым реактором, а второй суспензионный петлевой реактор последовательно соединен с газофазным реактором.

В целях настоящего изобретения термин "вторая полиэтиленовая фракция" означает полиэтилен, полученный во втором суспензионном петлевом реакторе (т.е. полученный на выходе второго петлевого реактора) из ряда полимеризационных реакторов, содержащего, по меньшей мере, первый суспензионный петлевой реактор, второй суспензионный петлевой реактор и газофазный реактор, при этом первый суспензионный петлевой реактор последовательно соединен со вторым суспензионным петлевым реактором, а второй суспензионный петлевой реактор последовательно соединен с газофазным реактором, при этом указанная вторая полиэтиленовая фракция состоит из первой полиэтиленовой фракции и полиэтиленовой фракции, синтезированной только во втором реакторе.

В целях настоящего изобретения термин "полиэтиленовый продукт" означает готовые полиэтиленовые хлопья, полученные в газофазном реакторе (т.е. полученные на выходе газофазного реактора), в ряду полимеризационных реакторов, содержащем, по меньшей мере, первый суспензионный петлевой реактор, второй суспензионный петлевой реактор и газофазный реактор, при этом первый суспензионный петлевой реактор последовательно соединен со вторым суспензионным петлевым реактором, а второй суспензионный петлевой реактор последовательно соединен с газофазным реактором, при этом указанный полиэтиленовый продукт состоит из первой полиэтиленовой фракции, полиэтиленовой фракции, синтезированной во втором реакторе, и полиэтиленовой фракции, синтезированной в газофазном реакторе.

В целях настоящего изобретения термин "хлопья" или "порошок" означает полиэтиленовый материал, состоящий из зерен, образовавшихся вокруг твердых частиц катализатора, и определяется как полимерный материал на выходе полимеризационного реактора (или последнего полимеризационного ре-

актора в ряду последовательно соединенных реакторов).

В целях настоящего изобретения термин "полиэтиленовая смола" означает как хлопья, полученные в первом суспензионном петлевом реакторе, втором суспензионном петлевом реакторе и/или газофазном реакторе, так и переплавленный и/или гранулированный в дальнейшем полиэтилен.

В целях настоящего изобретения термин "полиэтиленовые гранулы" означает переплавленный и/или гранулированный полиэтиленовый материал, который может быть получен путем смешивания и гомогенизации, описанной в настоящем изобретении полиэтиленового продукта, например, с помощью смесительного и/или экструзионного оборудования.

Этапы полимеризации осуществляются по меньшей мере в двух петлевых реакторах (т.е. первом петлевом реакторе и втором петлевом реакторе) в условиях суспензии. В целях настоящего изобретения термины "петлевой реактор" и "суспензионный петлевой реактор" являются взаимозаменяемыми. Соответственно, термины "первый петлевой реактор" и "первый суспензионный петлевой реактор" употребляются как взаимозаменяемые. Аналогичным образом, термины "второй петлевой реактор" и "второй суспензионный петлевой реактор" также употребляются как взаимозаменяемые.

В некоторых вариантах каждый суспензионный петлевой реактор может состоять из соединенных между собой труб, образующих реакторный тракт.

В некоторых вариантах каждый суспензионный петлевой реактор может состоять по меньшей мере из двух вертикальных труб, по меньшей мере одного верхнего реакторного трубного сегмента и по меньшей мере одного нижнего реакторного трубного сегмента, соединенных между собой стыками и образующих непрерывный контур, одной или более питающих линий, одного или более выходов, одной или более охлаждающих рубашек на каждой трубе и одного насоса, вместе образующих непрерывный путь прохождения полимерной суспензии. Предпочтительно вертикальные секции трубных сегментов должны быть заключены в охлаждающие рубашки. Тепло, образующееся в процессе полимеризации, может отводиться с помощью охлаждающей воды, циркулирующей в вышеуказанных рубашках реактора. Предпочтительно, чтобы петлевой реактор работал в полностью жидкостном режиме.

В некоторых вариантах первый и второй суспензионные петлевые реакторы могут быть соединены между собой с помощью переходной линии и/или одного или более осадительных отводов. В некоторых вариантах первая полиэтиленовая фракция может направляться из первого суспензионного петлевого реактора во второй суспензионный петлевой реактор через переходную линию. В некоторых вариантах первая полиэтиленовая фракция может выгружаться из первого суспензионного петлевого реактора порциями, последовательно или непрерывно, через один или несколько отводов (в которых также может происходить осаждение) и затем поступать во второй суспензионный петлевой реактор по переходной линии. В одном из вариантов суспензия подается из одного реактора в другой реактор за счет перепада давлений.

В целях настоящего изобретения термин "суспензия" или "полимеризационная суспензия" означает многофазную смесь, состоящую, по меньшей мере, из твердых полимерных частиц и полимерной жидкой фазы, при этом жидкая фаза играет роль дисперсионной среды. Твердые частицы могут содержать металлоценовый катализатор и полимеризованный этилен.

Этапы полимеризации, осуществляемые по меньшей мере в двух петлевых реакторах (т.е. первом петлевом реакторе и втором петлевом реакторе), могут проходить в широком диапазоне температур. В некоторых вариантах этап полимеризации в первом петлевом реакторе и/или во втором петлевом реакторе может проходить при температуре от 20 до 125°C, предпочтительно от 55 до 105°C, более предпочтительно от 60 до 100°C и наиболее предпочтительно от 65 до 98°C. Предпочтительно, чтобы температура в первом петлевом реакторе и/или во втором петлевом реакторе составляла от 65 до 100°C, а наиболее предпочтительно от 70 до 98°C.

В некоторых вариантах этап полимеризации в первом петлевом реакторе и/или во втором петлевом реакторе может проходить под давлением от 20 до 100 бар, предпочтительно от 30 до 50 бар и более предпочтительно от 37 до 45 бар.

Настоящее изобретение относится к способу получения полиэтиленового продукта с мультимодальным молекулярно-массовым распределением.

В целях настоящего изобретения термин "мономодальный полиэтилен" или "полиэтилен с мономодальным молекулярно-массовым распределением" означает полиэтилен, имеющий один максимум на кривой молекулярно-массового распределения, которая в этом случае также называется унимодальной кривой распределения. В целях настоящего изобретения термин "полиэтилен с бимодальным молекулярно-массовым распределением" или "бимодальный полиэтилен" означает полиэтилен, кривая распределения которого представляет собой сумму двух унимодальных кривых молекулярно-массового распределения, и относится к полиэтиленовому продукту с двумя четко выраженными, но возможно пересекающимися популяциями полиэтиленовых макромолекул, каждая из которых имеет свою, отличную от другой популяции, средневзвешенную молекулярную массу. Термин "полиэтилен с мультимодальным молекулярно-массовым распределением" или "мультимодальный полиэтилен" означает полиэтилен, кривая распределения которого представляет собой сумму по меньшей мере двух, а предпочтительно более чем

двух унимодальных кривых распределения, и относится к полиэтиленовому продукту с двумя или более четко выраженными, но возможно пересекающимися популяциями полиэтиленовых макромолекул, каждая из которых имеет свою, отличную от другой популяции, средневзвешенную молекулярную массу.

В предпочтительном варианте настоящее изобретение предусматривает способ получения полиэтиленового продукта с бимодальным молекулярно-массовым распределением, включающий следующие этапы:

(а) подача этиленового мономера, разбавителя, по меньшей мере одного металлоценового катализатора, необязательно водорода и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в первый суспензионный петлевой реактор и полимеризация этиленового мономера и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в присутствии по меньшей мере одного металлоценового катализатора и необязательно водорода в указанном первом суспензионном петлевом реакторе с получением первой полиэтиленовой фракции;

(b) подача первой полиэтиленовой фракции во второй суспензионный петлевой реактор, соединенный последовательно с первым суспензионным петлевым реактором, и полимеризация этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров во втором суспензионном петлевом реакторе в присутствии первой полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением второй полиэтиленовой фракции; и

(с) подача второй полиэтиленовой фракции в газофазный реактор, соединенный последовательно со вторым суспензионным петлевым реактором, и полимеризация этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в газофазном реакторе в присутствии второй полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением полиэтиленового продукта,

при этом по меньшей мере 25% полиэтиленового продукта по массе получается в первом суспензионном петлевом реакторе.

В соответствии с настоящим способом этап (а) включает подачу этиленового мономера, разбавителя, по меньшей мере одного металлоценового катализатора, необязательно водорода и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в первый суспензионный петлевой реактор.

В целях настоящего изобретения термин "сомономер" означает олефиновые сомомеры, подходящие для полимеризации с этиленовыми мономерами. Совокупность сомономеров может содержать, в частности, алифатические α -олефины C_3 - C_{20} . Примерами подходящих алифатических α -олефинов C_3 - C_{20} являются пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен и 1-эйкозен.

В целях настоящего изобретения термин "разбавитель" означает жидкие разбавители, находящиеся в жидком состоянии при комнатной температуре и предпочтительно находящиеся в жидком состоянии под давлением, существующим в петлевом реакторе. К разбавителям, подходящим для использования в соответствии с настоящим изобретением, относятся, в частности, углеводородные разбавители, такие как алифатические, циклоалифатические и ароматические углеводородные растворители или их галогенированные варианты. Предпочтительны растворители C_{12} или ниже, с неразветвленной или разветвленной цепью, насыщенные углеводороды, насыщенные алициклические или ароматические углеводороды C_5 - C_9 или галогенированные углеводороды C_2 - C_6 . Неограничивающими иллюстративными примерами таких растворителей являются изобутан, бутан, пентан, гексан, гептан, циклопентан, циклогексан, циклогептан, метилциклопентан, метилциклогексан, изооктан, бензол, толуол, ксилол, хлороформ, хлорбензолы, тетрахлорэтилен, дихлорэтан и трихлорэтан. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в качестве разбавителя используется изобутан.

В целях настоящего изобретения термин "катализатор" означает вещество, вызывающее изменение скорости протекания химической реакции.

В целях настоящего изобретения термин "металлоценовый катализатор" означает любой комплекс переходных металлов, состоящий из атомов металла, связанных с одним или несколькими лигандами. Металлоценовые катализаторы представляют собой соединения переходных металлов группы IV Периодической таблицы, таких как титан, цирконий, гафний и т.д., и имеют координированную структуру, в состав которой входит соединение металла и лиганды, состоящие из одной или двух групп цикlopентаденила, инденила, флуоренила или их производных. Структура и геометрия металлоцена может варьироваться в соответствии с конкретными потребностями производителя в зависимости от получаемого полимера. Металлоцены имеют один металлический участок, что позволяет более эффективно контролировать ветвление и молекулярно-массовое распределение полимера. Мономеры вставляются между металлом и растущей цепью полимера.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения металлоценовый катализатор представляет собой соединение с формулой (I) или (II)



при этом металлоцены по формуле (I) представляют собой немостиковые металлоцены, а металлоцены по формуле (II) представляют собой мостиковые металлоцены;

при этом указанный металлоцен по формуле (I) или (II) имеет два Ar, связанных с M, которые могут

быть одинаковыми или отличными друг от друга;

при этом Ag обозначает ароматическое кольцо, группу или фрагмент, при этом каждый Ag выбирается независимо из группы, содержащей цикlopентадиенил, инденил (IND), тетрагидроинденил (THI) и флуоренил, а каждая из указанных групп может необязательно замещаться одним или несколькими заместителями, каждый из которых выбирается независимо из группы, содержащей галоген, гидросилил, SiR^1_3 , где R^1 представляет собой гидрокарбил с 1-20 атомами углерода и гидрокарбил с 1-20 атомами углерода, при этом указанный гидрокарбил может необязательно включать один или несколько атомов, выбранных из группы, содержащей B, Si, S, O, F, Cl и P;

при этом M^1 представляет собой переходный металл, выбранный из группы, содержащей титан, цирконий, гафний и ванадий, и предпочтительно является цирконием;

при этом каждое Q^1 выбирается независимо из группы, состоящей из галогена, гидрокарбоксила с 1-20 атомами углерода и гидрокарбила с 1-20 атомами углерода, при этом указанный гидрокарбил может необязательно включать один или несколько атомов, выбранных из группы, содержащей B, Si, S, O, F, Cl и P; и

при этом R^3 представляет собой двухвалентную группу или фрагмент, соединяющий две группы Ag и выбранный из группы, содержащей алкилен $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, германий, кремний, силоксан, алкилфосфин и амин, при этом R^3 может необязательно замещаться одним или несколькими заместителями, каждый из которых выбирается независимо из группы, содержащей галоген, гидросилил, SiR^2_3 , где R^2 представляет собой гидрокарбил с 1-20 атомами углерода и гидрокарбоксил с 1-20 атомами углерода, при этом указанный гидрокарбил может необязательно содержать один или несколько атомов, выбранных из группы, содержащей B, Si, S, O, F, Cl и P.

В целях настоящего изобретения термин "гидрокарбил с 1-20 атомами углерода" означает фрагмент, выбранный из группы, включающей линейный или разветвленный алкил $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, циклоалкил $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, арил $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, алкиларил $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ и алкиларил $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ либо их сочетания. Примерами гидрокарбильных групп являются метил, этил, пропил, бутил, амил, изоамил, гексил, изобутил, гептил, октил, нонил, децил, цетил, 2-этилгексил и фенил. Примерами атомов галогенов являются хлор, бром, фтор и йод, при этом из них предпочтительны фтор и хлор.

Термин "гидрокарбоксил с 1-20 атомами углерода" означает радикал с формулой $-\text{O-R}_a$, где R_a представляет собой гидрокарбил с 1-20 атомами углерода. Предпочтительными гидрокарбоксильными группами являются алкоксильные группы. В целях настоящего изобретения термин "алкоксильный" или "алкилоксильный" означает радикал с формулой $-\text{O-R}_b$, где R_b представляет собой алкил. Неограничивающими примерами подходящих алкоксильных групп являются метокси, этокси, пропокси, изопропокси, бутокси, изобутокси, втор-бутокси, трет-бутокси, пентилокси, амилокси, гексилокси, гептилокси и октилокси. Предпочтительными гидрокарбоксильными группами являются метокси, этокси, пропокси, бутокси и амилокси.

В целях настоящего изобретения термин "алкил" сам по себе или в составе другого заместителя означает неразветвленную или разветвленную насыщенную углеводородную радикальную группу, соединенную одинаковыми углерод-углеродными связями, с 1 или более атомами углерода, например от 1 до 20 атомов углерода, например от 1 до 12 атомов углерода, например от 1 до 6 атомов углерода, например от 1 до 4 атомов углерода, например от 2 до 3 атомов углерода. В настоящем документе число в нижнем индексе, следующее за обозначением атома углерода, означает количество атомов углерода, которое может содержать указанная группа. Например, алкил C_{1-12} означает алкил с 1-12 атомами углерода. Примерами алкильных групп C_{1-12} являются метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, втор-бутил, трет-бутил, пентил и его цепные изомеры, гексил и его цепные изомеры, гептил и его цепные изомеры, октил и его цепные изомеры, нонил и его цепные изомеры, децил и его цепные изомеры, ундецил и его цепные изомеры и додецил и его цепные изомеры.

В целях настоящего изобретения термин "циклоалкил C_{3-20} " сам по себе или в составе другого заместителя означает насыщенный или частично насыщенный циклический алкильный радикал, состоящий из 3-20 атомов углерода. Примерами циклоалкила C_{3-20} являются циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил и циклооктил.

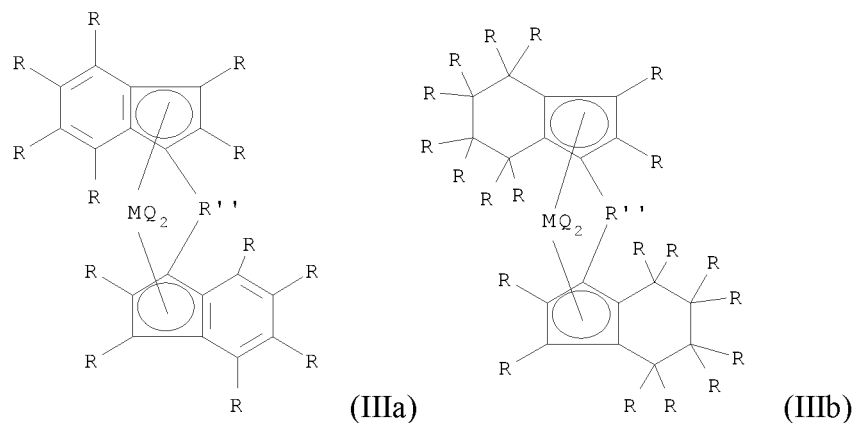
В целях настоящего изобретения термин "арил C_{6-20} " сам по себе или в составе другого заместителя означает полиненасыщенную ароматическую гидрокарбильную группу с одним кольцом (т.е. фенил) или с несколькими ароматическими кольцами, сочлененными (например, нафталин) или соединенными ковалентной связью, обычно состоящую из 6-20 атомов углерода, при этом по меньшей мере одно кольцо является ароматическим. Примерами арила C_{6-20} являются фенил, нафтил, инданил, бифенил и 1,2,3,4-тетрагидронафтил.

Термин "арилалкил" в качестве самостоятельной группы или в составе группы означает алкил в соответствии с определением, приведенным в настоящем изобретении, в котором один или несколько атомов водорода замещены арилом в соответствии с определением, приведенным в настоящем изобретении. Примерами арилалкильных радикалов являются бензил, фенетил, дибензилметил, метилфенилметил, 3-(2-нафтил)бутил и аналогичные соединения.

В целях настоящего изобретения термин "алкиларил" сам по себе или в составе другого замести-

теля означает арильную группу в соответствии с определением, приведенным в настоящем изобретении, в которой один или несколько атомов водорода замещены алкилом в соответствии с определением, приведенным в настоящем изобретении.

Предпочтительно, чтобы этап полимеризации (а) происходил в присутствии металлоцена, содержащего мостиковый бис-инденильный и/или мостиковый бис-тетрагидрированный инденильный катализирующий компонент. Металлоцен может иметь формулу (IIIa) или (IIIb)



где каждая группа R может быть одинаковой или различной и выбирается независимо из водорода или XR'^v, в котором X выбирается из группы 14 Периодической таблицы (предпочтительно углерод), кислорода или азота, каждая группа R' может быть одинаковой или различной и выбирается из водорода или гидрокарбила с 1-20 атомами углерода, а v+1 является валентностью X, при этом предпочтительно, чтобы R представлял собой водород, метил, этил, n-пропил, изопропил, n-бутил или трет-бутиловую группу; R'' представляет собой структурный мостик между двумя инденилами или тетрагидрированными инденилами, обеспечивающий стереожесткость и содержащий алкиленовый радикал C₁-C₄, диалкилгерманий, кремний или силоксан, или алкилфосфиновый или аминовый радикал; Q представляет собой гидрокарбильный радикал с 1-20 атомами углерода или галоген, предпочтительно Q представляет собой F, Cl или Br; а M представляет собой переходный металл из группы 4 Периодической таблицы или ванадий.

Каждый инденильный или тетрагидроинденильный компонент может быть замещен R аналогичным или иным образом в одной или более позициях любого из сочлененных колец. Каждый заместитель выбирается независимо.

В случае замещения циклопентадиенильного кольца замещающие группы не должны быть слишком объемными, чтобы не препятствовать координации олефинового мономера к металлу M. Предпочтительно, чтобы замещающие группы XR'^v на циклопентадиенильном кольце представляли собой метил. Более предпочтительно, чтобы по меньшей мере одно циклопентадиенильное кольцо, а наиболее предпочтительно оба кольца оставались незамещенными.

В особо предпочтительном варианте металлоцен состоит из мостикового незамещенного бис-инденила и/или бис-тетрагидрированного инденила, т.е. все R представляют собой водород. Иллюстративные примеры металлоценовых катализаторов содержат, в частности, бис(циклопентадиенил) циркония дихлорид (Cp₂ZrCl₂), бис(циклопентадиенил) титана дихлорид (Cp₂TiCl₂), бис(циклопентадиенил) гафния дихлорид (Cp₂HfCl₂); бис(тетрагидроинденил) циркония дихлорид, бис(инденил) циркония дихлорид и бис(n-бутил-циклопентадиенил) циркония дихлорид; этиленбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил) циркония дихлорид, этиленбис(1-инденил) циркония дихлорид, диметилсилилен бис(2-метил-4-фенил-инден-1-ил) циркония дихлорид, дифенилметил(циклопентадиенил)(флуорен-9-ил) циркония дихлорид и диметилметил-[1-(4-трет-бутил-2-метилциклопентадиенил)](флуорен-9-ил) циркония дихлорид.

Предпочтительно, чтобы металлоцен содержал мостиковый незамещенный бис-тетрагидрированный инденил. Более предпочтительно, чтобы металлоцен представлял собой этилен-бис(тетрагидроинденил) циркония дихлорид или этилен-бис(тетрагидроинденил) циркония дифторид. Наиболее предпочтительно, чтобы металлоцен представлял собой этилен-бис(тетрагидроинденил) циркония дихлорид.

Металлоценовые катализаторы могут размещаться на твердом носителе. В качестве носителя может выступать инертное твердое, органическое или неорганическое вещество, не вступающее в химические реакции ни с какими компонентами обычного металлоценового катализатора. К подходящим материалам для носителя катализатора в целях настоящего изобретения относятся твердые неорганические оксиды, например диоксид кремния, оксид алюминия, оксид магния, оксид титана, оксид тория, а также смеси из диоксида кремния и одного или более оксидов металлов группы 2 или 13, например смешанные оксиды кремния и магния или кремния и алюминия. Предпочтительными материалами носителя являются диоксид кремния, оксид алюминия, а также смеси из диоксида кремния и одного или более оксидов металлов группы 2 или 13. Предпочтительным примером таких смешанных оксидов является смесь оксидов крем-

ния и алюминия. Наиболее предпочтителен диоксид кремния. Диоксид кремния может иметь гранулированную, агломерированную, высокодисперсную или иную форму. Носитель предпочтительно представляет собой соединение диоксида кремния. В предпочтительном варианте металлоценовый катализатор нанесен на твердый носитель предпочтительно из диоксида кремния. Диоксид кремния может иметь гранулированную, агломерированную, высокодисперсную или иную форму.

В одном из вариантов носитель металлоценового катализатора является пористым, предпочтительно пористым носителем из диоксида кремния с площадью поверхности от 200 до 900 м²/г. В другом варианте носитель полимеризационного катализатора является пористым, предпочтительно пористым носителем из диоксида кремния со средним объемом пор от 0,5 до 4 мл/г. В еще одном варианте носитель полимеризационного катализатора является пористым, предпочтительно пористым носителем из диоксида кремния со средним диаметром пор от 50 до 300 Å, предпочтительно от 75 до 220 Å.

Предпочтительно, чтобы металлоценовый катализатор на носителе был активизирован. Термин "сокатализатор" употребляется взаимозаменяемо с термином "активизирующее вещество", при этом оба термина обозначают материалы, которые могут использоваться совместно с катализатором для повышения активности катализатора в ходе реакции полимеризации. В качестве сокатализатора, активизирующего металлоценовый катализирующий компонент, может выступать любой известный сокатализатор, используемый для таких целей, например алюминийсодержащий сокатализатор, борсодержащий сокатализатор или фторсодержащий катализатор. В состав алюминийсодержащего сокатализатора может входить алюминоксан, алкилалюминий, кислота Льюиса и/или фторсодержащий носитель катализатора.

Примерами алюминийсодержащих сокатализаторов являются, в частности, диалкил- или триалкил-алюминоксан, а также галид диалкил- или триалкилалюминоксана. Аллюминоксанный компонент алюминийсодержащего сокатализатора может быть выбран из метилаллюминоксана, этилаллюминоксана, н-бутилаллюминоксана и изобутилаллюминоксана. Примерами борсодержащих сокатализаторов являются, в частности, тритилборат, фторированный боран и анилинборат. К подходящим борсодержащим сокатализаторам также относится трифенилкарбенборонаты, например тетраakis-пентафторфенил-борато-трифенилкарбеный, как описано в EP 0427696, или соединения с общей формулой [L'-H] + [B Ar1 Ar2 X3 X4]-, как описано в EP 0277004 (стр. 6, строка 30 - стр. 7, строка 7).

В одном из вариантов в качестве активизирующего вещества для металлоценового катализатора используется алюминоксан.

В целях настоящего изобретения термины "аллюминоксан" и "аллюминоксан" являются взаимозаменяемыми и означают вещество, способное активизировать металлоценовый катализатор. В одном из вариантов аллюминоксаны представляют собой олигомерные линейные и/или циклические алкиловые аллюминоксаны. В еще одном варианте аллюминоксан имеет формулу (IV) или (V)

$R^a-(Al(R^a)-O)_x-AlR^{a_2}$ (IV) для олигомерных линейных аллюминоксанов; или

$(-Al(R^a)-O)_y$ (V) для олигомерных циклических аллюминоксанов где x равно 1-40, предпочтительно 10-20; где y равно 3-40, предпочтительно 3-20; и где каждое R^a выбирается независимо из алкилов C₁-C₈ и предпочтительно представляет собой метил. В предпочтительном варианте аллюминоксан представляет собой метилаллюминоксан (MAO).

Предпочтительно, чтобы металлоценовый катализатор представлял собой металлоценово-аллюминоксанный катализатор на носителе, содержащий металлоцен и аллюминоксан, нанесенные на пористый носитель из диоксида кремния.

Для полимеризации может необязательно использоваться другое активизирующее вещество. Неограничивающим примером активизирующего вещества является органоаллюминиевое соединение, которое может быть необязательно галогенированным, с общей формулой $AlR^{11}R^{12}R^{13}$ или $AlR^{11}R^{12}Y^2$, где R¹¹, R¹², R¹³ представляют собой алкил с 1-6 атомами углерода, при этом R¹¹, R¹², R¹³ могут быть одинаковыми или различными, а Y² представляет собой водород или галоген, как описано в US 6930071 и US 6864207, включенных в настоящий документ посредством ссылки. К другим активизирующим веществам относятся триэтилаллюминий (TEAl), триизобутилаллюминий (TIBA), триметилаллюминий (TMA) и метилметилэтилаллюминий (MMEAl). Активизирующее вещество может вводиться в петлевой реактор в виде суспензии с концентрацией активизирующего вещества менее 90 мас.%, более предпочтительно от 10 до 50 мас.%, например приблизительно 20 мас.%. Концентрация активизирующего вещества в петлевом реакторе может составлять менее 200 ч./млн, более предпочтительно от 10 до 100 ч./млн, наиболее предпочтительно 20-70 ч./млн, например приблизительно 50 ч./млн.

Для управления длиной цепей полиэтиленовых продуктов может использоваться водород. Для получения полиэтилена с высоким показателем текучести расплава (MI), т.е. с низкой средней молекулярной массой и короткими полимерными цепями, можно повысить концентрацию водорода в петлевом реакторе. И наоборот, для получения полиэтилена с низким MI, т.е. с высокой средней молекулярной массой и длинными полимерными цепями, концентрацию водорода в петлевом реакторе можно уменьшить.

В предпочтительном варианте осуществления на этапе (а) в реакцию вступают мономерный этилен, изобутан в качестве углеводородного разбавителя, металлоценовый катализатор на носителе и необяза-

тельно по меньшей мере один сомономер, например 1-гексен.

Этап (а) также включает этап полимеризации этиленового мономера и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в присутствии по меньшей мере одного металлоценового катализатора и необязательно водорода в указанном первом суспензионном петлевом реакторе с получением первой полиэтиленовой фракции.

В некоторых вариантах этап (а) проводится в присутствии водорода. В некоторых вариантах этап (а) проводится в отсутствие сомомера. Предпочтительно этап (а) должен проходить в присутствии водорода и в отсутствие сомомера.

В некоторых вариантах первая полиэтиленовая фракция представляет собой гомополимер (полученный в отсутствие сомомера).

В соответствии с настоящим способом этап (b) включает подачу первой полиэтиленовой фракции во второй суспензионный петлевой реактор, соединенный последовательно с первым суспензионным петлевым реактором, и полимеризацию этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров во втором суспензионном петлевом реакторе в присутствии первой полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением второй полиэтиленовой фракции.

В некоторых вариантах этап (b) проводится в присутствии водорода. В некоторых вариантах этап (b) проводится в отсутствие сомомера. Предпочтительно этап (b) должен проходить в присутствии водорода и в отсутствие сомомера.

В некоторых вариантах вторая полиэтиленовая фракция представляет собой гомополимер (полученный в отсутствие сомомера).

В некоторых вариантах первая полиэтиленовая фракция представляет собой гомополимер и/или вторая полиэтиленовая фракция представляет собой гомополимер (при этом одну или обе фракции получают в отсутствие сомомера).

В предпочтительных вариантах первая полиэтиленовая фракция представляет собой гомополимер, и вторая полиэтиленовая фракция также представляет собой гомополимер (при этом обе фракции получают в отсутствие сомомера).

В некоторых вариантах первый суспензионный петлевой реактор и второй суспензионный петлевой реактор могут работать в заданных условиях с целью получения, по существу, одинаковых фракций. В некоторых вариантах первый суспензионный петлевой реактор и второй суспензионный петлевой реактор могут работать в условиях, обеспечивающих получение, по существу, одинаковых фракций. В некоторых вариантах первый и второй суспензионный петлевой реактор, соединенные друг с другом последовательно, могут работать в определенных условиях с целью получения, по существу, одинаковых фракций. Термин "по существу, одинаковый" означает одинаковый в пределах технологических допусков. Следовательно, термин "по существу, одинаковый" следует понимать как допускающий отклонение от заданного значения в пределах допусков, обычно ожидаемых в процессе полимеризации. Получение, по существу, одинаковых фракций в первом и втором петлевом реакторе позволяет выгодно снизить вероятность или полностью избежать попадания непрореагировавших или частично прореагировавших частиц непосредственно в газофазный реактор, в котором получается фракция с другим показателем текучести расплава, что в результате позволяет получить полиэтиленовый продукт с улучшенной однородностью.

В некоторых вариантах первый суспензионный петлевой реактор и второй суспензионный петлевой реактор могут иметь, по существу, одинаковый внутренний объем.

В целях настоящего изобретения термин "внутренний объем" или "объем реактора" означает свободный объем реактора, в котором может происходить реакция.

В некоторых вариантах внутренний объем первого петлевого реактора может составлять от 50 до 150% внутреннего объема второго петлевого реактора, например, внутренний объем первого петлевого реактора может составлять по меньшей мере от 60 до не более чем 140%, по меньшей мере от 70 до не более чем 130%, по меньшей мере от 80 до не более чем 120%, по меньшей мере от 90 до не более чем 110%, по меньшей мере от 95 до не более чем 105% или по меньшей мере от 95 до не более, чем 101% от внутреннего объема второго петлевого реактора, при этом предпочтительно, чтобы внутренний объем первого петлевого реактора был равен внутреннему объему второго петлевого реактора.

В некоторых вариантах способу может предшествовать этап предварительной полимеризации. В некоторых вариантах предварительная полимеризация может проводиться в предполимеризационном (либо дополнительном, либо третьем) суспензионном петлевом реакторе, соединенном последовательно с первым петлевым реактором. В некоторых вариантах осуществления внутренний объем указанного предполимеризационного петлевого реактора может составлять от 2 до 30% от внутреннего объема первого петлевого реактора. Предпочтительно, чтобы внутренний объем указанного предполимеризационного реактора составлял от 1 до 20%, а более предпочтительно от 1 до 10% от внутреннего объема указанного первого петлевого реактора.

В некоторых вариантах этап предварительной полимеризации может содержать предварительную полимеризацию этилена в присутствии металлоценового катализатора в указанном предполимеризационном петлевом реакторе, соединенном последовательно с первым петлевым реактором.

В соответствии с предлагаемым способом этап (с) включает подачу второй полиэтиленовой фракции в газофазный реактор, соединенный последовательно со вторым петлевым реактором, и полимеризацию этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в газофазном реакторе в присутствии второй полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением полиэтиленового продукта.

В качестве газофазного реактора может выступать реактор с псевдооживленным слоем. Термин "реактор с псевдооживленным слоем" означает реактор, в котором газ пропускается через твердый материал на достаточно высокой скорости для того, чтобы гранулированный твердый материал перешел во взвешенное состояние и приобрел свойства жидкости. В качестве твердого материала могут выступать частицы или порошок.

В некоторых вариантах этап (с) может проходить путем полимеризации этилена в присутствии второй полиэтиленовой фракции и одного или более олефиновых сомономеров. Предпочтительно, чтобы этап (с) проходил путем полимеризации этилена в присутствии второй полиэтиленовой фракции и одного олефинового сомономера. Предпочтительно, чтобы в качестве указанного олефинового сомономера использовался 1-гексен.

В некоторых вариантах этап (с) может проходить в псевдооживленном слое. В некоторых вариантах осуществления этап (с) может проходить в псевдооживленном слое в конденсационном режиме. В некоторых вариантах этап (с) может проходить в псевдооживленном слое в конденсационном режиме с использованием конденсирующего вещества, такого как изогексан. В некоторых вариантах этап (с) может проводиться в охлаждаемом газофазном реакторе.

В некоторых вариантах этап (с) может проходить в псевдооживленном слое путем непрерывного пропускания газообразного потока, состоящего из этилена, необязательно одного или более олефиновых сомономеров и необязательно водорода, через реактор с псевдооживленным слоем в конденсационном режиме с использованием инертного конденсирующего вещества, например изогексана, в условиях реакции в присутствии второй полиэтиленовой фракции на скорости, достаточной для поддержания слоя второй полиэтиленовой фракции во взвешенном состоянии.

В некоторых вариантах этап полимеризации в газофазном реакторе может проходить при температуре от 60 до 115°C, предпочтительно от 70 до 110°C, предпочтительно от 75 до 85°C. В некоторых вариантах этап полимеризации в газофазном реакторе может проходить под давлением от 10 до 30 бар, предпочтительно от 15 до 25 бар.

В некоторых вариантах второй петлевой реактор и газофазный реактор могут соединяться между собой с помощью переходной линии либо одного или более осадительных отводов. В некоторых предпочтительных вариантах вторая полиэтиленовая фракция может направляться из второго петлевого реактора в газофазный реактор по переходной линии. В некоторых вариантах вторая полиэтиленовая фракция может выгружаться из второго петлевого реактора порциями, последовательно или непрерывно, через один или несколько осадительных отводов и затем поступать в газофазный реактор по переходной линии. В состав переходной линии второго суспензионного петлевого реактора может необязательно входить испарительное устройство высокого давления. Это испарительное устройство высокого давления может состоять из подогреваемой испарительной трубы и приемного резервуара, такого как испарительный бак.

Кроме того, в состав переходной линии второго петлевого реактора может необязательно входить зона вытеснения газом, состоящая из трубопровода и регулирующего клапана или необязательно одного или двух вращающихся питательных устройств. Существуют различные способы реализации газообменной зоны. Одним из возможных вариантов является установка регулирующего клапана в трубопроводе, используемом для транспортировки полиэтиленовой смолы из испарительного устройства в газофазный реактор. В этом случае вытесняющий газ может подаваться в трубопровод перед регулирующим клапаном, а также необязательно после регулирующего клапана. В качестве альтернативы возможна установка одного или двух вращающихся питающих устройств после испарительного устройства. Вращающееся питающее устройство может перемещать часть газа вверх, а часть - вниз. В этом случае вытесняющий газ также может подаваться в трубопровод между вращающимися питающими устройствами и газофазным реактором ниже и необязательно выше вращающихся питающих устройств.

В некоторых вариантах способа этап (с) может содержать этап предварительного испарения разбавителя, остаточного этиленового мономера и необязательно одного или более олефиновых сомономеров перед подачей второй полиэтиленовой фракции в газофазный реактор.

Указанный этап испарения жидкой фазы, состоящей из разбавителя, остаточного этиленового мономера и необязательно одного или более олефиновых сомономеров, может осуществляться путем подачи второй полиэтиленовой фракции в испарительное устройство высокого давления, в котором разбавитель, остатки этиленового мономера и необязательно сомономер могут быть удалены из второй полиэтиленовой фракции. Прошедшая испаритель вторая полиэтиленовая фракция может затем подаваться в газофазный реактор. Предпочтительно, чтобы испарительная труба подогревалась, например, с помощью пара или воды. Если для подогрева используется вода, ее предпочтительно можно отбирать из рубашки петлевого реактора. Температуру можно выбирать в соответствии с составом жидкой фазы для обеспе-

чения, по существу, испарения жидкости. Как правило, температура в приемном резервуаре испарительного устройства может составлять от 50 до 110°C, предпочтительно от 60 до 90°C, в частности от 70 до 90°C. Давление в приемном резервуаре (испарительном баке) испарительного устройства может составлять от 1 до 5 бар, предпочтительно от 1 до 3 бар, в частности от 1 до 2,5 бар. Испарительный этап полезен тем, что он позволяет удалить разбавитель, остатки этиленового мономера и необязательно один или несколько олефиновых сомономеров из второй полиэтиленовой фракции.

В некоторых вариантах вторая полиэтиленовая фракция может направляться из приемного сосуда испарительного устройства в газофазный реактор.

В некоторых вариантах способ может включать в себя дополнительный этап газофазной полимеризации. В некоторых вариантах осуществления способ может включать в себя этап (например, этап (d)), включающий подачу полиэтиленового продукта в дополнительный (например, второй) газофазный реактор, соединенный последовательно с первым газофазным реактором, и полимеризацию этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в дополнительном (например, втором) газофазном реакторе в присутствии полиэтиленового продукта с получением дальнейшего (например, второго) полиэтиленового продукта.

В некоторых вариантах способ может содержать этап выгрузки полиэтиленового продукта из газофазного реактора. Полиэтиленовый продукт, полученный в газофазном реакторе, может выгружаться из реактора через выпускной канал, организованный в нижней части газофазного реактора.

В некоторых вариантах полиэтиленовый продукт может подвергаться экструзии, необязательно в присутствии присадок, для получения полиэтиленовых гранул.

По меньшей мере 25 мас.%, например по меньшей мере 30 мас.% полиэтиленового продукта получают в первом суспензионном петлевом реакторе, при этом процентная доля по массе определяется относительно общей массы полиэтиленового продукта. В некоторых вариантах по меньшей мере 35 мас.%, например по меньшей мере 40 мас.%, например по меньшей мере 45 мас.%, например по меньшей мере 50 мас.%, например по меньшей мере 55 мас.%, например по меньшей мере 60 мас.%, например по меньшей мере 65 мас.%, например по меньшей мере 70 мас.% полиэтиленового продукта может быть получено в первом суспензионном петлевом реакторе, при этом процентная доля по массе определяется относительно общей массы полиэтиленового продукта. Предпочтительно, чтобы по меньшей мере 60 мас.% полиэтиленового продукта получалось в первом суспензионном петлевом реакторе, при этом процентная доля по массе определяется относительно общей массы полиэтиленового продукта.

В некоторых вариантах не более 60 мас.% полиэтиленового продукта может получаться во втором суспензионном петлевом реакторе, при этом процентная доля по массе определяется относительно общей массы полиэтиленового продукта. Например, не более 55 мас.% полиэтиленового продукта может получаться во втором суспензионном петлевом реакторе, например не более 50%, например не более 45 мас.% может получаться во втором суспензионном петлевом реакторе, при этом процентная доля по массе определяется относительно общей массы полиэтиленового продукта.

В некоторых вариантах полиэтиленовый продукт может представлять собой сополимер. Термин "сополимер" означает полимер, например полиэтилен, образованный путем соединения двух различных видов мономеров, например, путем соединения этилена и сомономера, такого как 1-гексен, в одной полимерной цепи.

В некоторых вариантах полиэтиленовый продукт может представлять собой сополимер, в состав которого входит вторая полиэтиленовая фракция, являющаяся гомополимером. Преимущество способа, в котором вторая полиэтиленовая фракция представляет собой гомополимер, состоит в том, что он позволяет получать полиэтиленовые продукты с удовлетворительными свойствами, такими как высокая однородность, пониженное содержание гелей и/или меньшее количество дефектов, например пятен, крапинок и/или неровных участков.

В некоторых вариантах полиэтиленовый продукт может иметь бимодальное молекулярно-массовое распределение.

"Показатель текучести расплава" (MFI), "показатель текучести" (MI) или "скорость течения расплава" (MFR) отражает легкость течения расплава термопластичного полимера, такого как полиэтиленовый полимер. Он определяется как масса полимера в граммах, выдавливаемого в течение 10 мин через капилляр заданного диаметра и длины под давлением, создаваемым с помощью заданных альтернативных гравиметрических весов при заданных альтернативных температурах. Соответствующие методы описаны в стандарте ISO 1133. Показатель текучести расплава определяется по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133.

Термин "MI2" означает показатель текучести расплава, определенный по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133, условия D, при температуре 190°C под нагрузкой 2,16 кг. Термин "MI5" означает показатель текучести расплава, определенный по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133, условия D, при температуре 190°C под нагрузкой 5 кг. Термин "HLM1" означает показатель текучести расплава при повышенной нагрузке, определенный по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133, условия G, при температуре 190°C под нагрузкой 21,6 кг.

Формулировка "отношение MI2 первой фракции к MI2 второй фракции" или " $(MI2_{x1})/(MI2_{x2})$ " означает отношение показателя MI2 первой фракции, определенного по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133, условия D, при температуре 190°C под нагрузкой 2,16 кг, к показателю MI2 второй фракции, определенному по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133, условия D, при температуре 190°C под нагрузкой 2,16 кг.

В некоторых вариантах полиэтиленовый продукт может использоваться для изготовления крышек и пробок. В некоторых вариантах полиэтиленовый продукт может использоваться для изготовления труб. В некоторых вариантах полиэтиленовый продукт может использоваться для изготовления изделий методом центробежного формования. В некоторых вариантах полиэтиленовый продукт может использоваться для изготовления пленок.

В некоторых вариантах отношение MI2 первой полиэтиленовой фракции к MI2 второй полиэтиленовой фракции может составлять от 0,04 до 25. В некоторых вариантах отношение MI2 второй полиэтиленовой фракции к MI2 полиэтиленового продукта может составлять не менее 70. В некоторых вариантах отношение MI2 первой полиэтиленовой фракции к MI2 второй полиэтиленовой фракции может составлять от 0,04 до 25, а соотношение MI2 второй полиэтиленовой фракции к MI2 полиэтиленового продукта может составлять не менее 70. Такие полиэтиленовые продукты имеют свойства, полезные для изготовления пробок и крышек, а также для центробежного формования.

В некоторых вариантах отношение MI2 первой полиэтиленовой фракции к MI2 второй полиэтиленовой фракции может составлять от 0,10 до 10,0, а отношение MI2 второй полиэтиленовой фракции к MI2 полиэтиленового продукта может составлять не менее 70. Такие полиэтиленовые продукты имеют свойства, полезные для изготовления пробок и крышек, а также для центробежного формования.

В некоторых вариантах отношение MI2 первой полиэтиленовой фракции к MI2 второй полиэтиленовой фракции может составлять от 0,04 до 25, а отношение MI2 второй полиэтиленовой фракции к MI2 полиэтиленового продукта может составлять не менее 150. Такие полиэтиленовые продукты имеют свойства, полезные для изготовления труб.

В некоторых вариантах отношение MI2 первой полиэтиленовой фракции к MI2 второй полиэтиленовой фракции может составлять от 0,1 до 25. В некоторых вариантах отношение MI2 второй полиэтиленовой фракции к MI2 полиэтиленового продукта может составлять не менее 25. Такие полиэтиленовые продукты имеют свойства, полезные для изготовления пленок.

В некоторых вариантах плотность полиэтиленового продукта может быть ниже плотности второй полиэтиленовой фракции, при этом плотность определяется по методу, предусмотренному стандартом ASTM 1505, при температуре 23°C.

Преимущество способа, предлагаемого настоящим изобретением, состоит в том, что он позволяет получать полиэтиленовые продукты с высокой однородностью, одновременно адаптируя свойства полиэтиленового продукта к конкретной области применения. В некоторых вариантах указанный полиэтиленовый продукт пригоден для изготовления сортамента труб.

Еще одним преимуществом настоящего способа является то, что он позволяет получать полиэтиленовые продукты с мультимодальным молекулярно-массовым распределением, предпочтительно с бимодальным молекулярно-массовым распределением, отличающиеся улучшенными свойствами, такими как высокая однородность.

Настоящее изобретение также охватывает формованные изделия, содержащие полиэтиленовый продукт, полученный в соответствии с описанным в настоящем изобретении способом. В частности, настоящее изобретение также относится к формованным изделиям, изготовленным из полиэтиленового продукта, полученного с помощью способа, содержащего следующие этапы: (а) подача этиленового мономера, разбавителя, по меньшей мере одного металлоценового катализатора, необязательно водорода и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в первый суспензионный петлевой реактор и полимеризация этиленового мономера и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в присутствии указанного по меньшей мере одного металлоценового катализатора и необязательно водорода в указанном первом суспензионном петлевом реакторе с получением первой полиэтиленовой фракции; (b) подача первой полиэтиленовой фракции во второй суспензионный петлевой реактор, соединенный последовательно с первым суспензионным петлевым реактором, и полимеризация этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров во втором суспензионном петлевом реакторе в присутствии первой полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением второй полиэтиленовой фракции; и (с) подача второй полиэтиленовой фракции в газофазный реактор, соединенный последовательно со вторым суспензионным петлевым реактором, и полимеризация этилена и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в газофазном реакторе в присутствии второй полиэтиленовой фракции и необязательно водорода с получением полиэтиленового продукта, при этом по меньшей мере 25 мас.% полиэтиленового продукта получается в первом суспензионном петлевом реакторе.

Благодаря улучшенным механическим свойствам и однородности полиэтиленового продукта, описанного в настоящем изобретении, указанный полиэтиленовый продукт пригоден для различных сфер применения. Предпочтительно его использовать для изготовления труб, крышек и пробок, волокон, пле-

нок, листов, контейнеров, пеноматериалов, изделий, получаемых методом центробежного формования, литья под давлением и литья под давлением с раздувом и ориентированием, а также искусственной травы и геомембран. Наиболее предпочтительными изделиями являются трубы, крышки и пробки.

Неограничивающий пример аппарата, предназначенного для осуществления способа, описанного в настоящем изобретении, приведен на фиг. 1.

На фиг. 1 схематически представлен аппарат, состоящий из трех последовательно соединенных реакторов 1, 11, 20, при этом первый суспензионный петлевой реактор 1 последовательно соединен со вторым суспензионным петлевым реактором 11, который в свою очередь последовательно соединен с газожидким реактором 20. Каждый из суспензионных петлевых реакторов 1, 11 состоит из более соединенных между собой труб, образующих реакторный тракт. Предполагается, что несмотря на то, что на иллюстрации каждый из петлевых реакторов 1, 11 имеет две вертикальные трубы, указанные петлевые реакторы 1, 11 могут содержать большее количество труб, например четыре или более труб, например четыре или шесть вертикальных труб. Предпочтительно вертикальные секции трубных сегментов должны быть снабжены охлаждающими рубашками 2, 12. Тепло, выделяющееся в способе полимеризации, можно отводить с помощью охлаждающей воды, циркулирующей в рубашках 2, 12. В первый реактор может подаваться катализатор, необязательно в сочетании с сокатализатором или активизирующим веществом по питающей линии 6. Полимеризационная суспензия циркулирует в каждом из петлевых реакторов 1, 11 в направлении, указанном стрелками 10, 100, под действием одного или более насосов, таких как осевые насосы 3, 13. В целях настоящего изобретения термин "насос" означает любое устройство, сжимающее жидкость, приводящее ее в движение и повышающее ее давление с помощью, например, поршня или набора вращающихся крыльчаток. Предпочтительно, чтобы каждый из насосов 3, 13 содержал вал, на конце которого установлен комплект вращающихся крыльчаток 4, 14, и приводился в движение электродвигателем 5, 15. Два петлевых реактора 1 и 11 соединены последовательно с помощью одного или более осадительных отводов, подключенных к первому петлевому реактору 1, и/или одной или более переходных линий 8.

Второй реактор 11 может быть соединен последовательно с газожидким реактором 20 через систему отбора полиэтилена, состоящую из одного или более осадительных отводов и/или переходных линий 16, испарительного бака 17 и линии отбора 18. Переходная линия 16 подсоединена к испарительному баку 17. Испарительный бак 17 подсоединен к линии отбора 18 для подачи отобранного полиэтилена в газожидкий реактор 20. Испаренные компоненты удаляются с помощью линии 19. Газожидкий реактор 20 снабжен питающей линией 21, предназначенной для подачи мономера и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в газожидкий реактор 20. Газожидкий реактор 20 также снабжен линией 22, предназначенной для возврата мономера и необязательно одного или более олефиновых сомономеров в питающую линию 21. Кроме того, газожидкий реактор 20 снабжен одной или несколькими линиями отбора полиэтилена 23, предназначенными для выгрузки полиэтиленового продукта, например, в зону выгрузки готовой продукции (не показана). Характеристики готового полиэтиленового продукта зависят от большого количества переменных параметров, которые могут регулироваться по отдельности по меньшей мере в одном или двух петлевых реакторах или в газожидком реакторе, включая состав охлаждающей среды в каждом петлевом реакторе, используемые катализаторы полимеризации, температуру, давление, расход и другие параметры, поддерживаемые в каждом из реакторов. Таким образом, аппарат, показанный на фиг. 1, отличается технологической гибкостью и позволяет получать широкий спектр полиэтиленовых продуктов с различными физическими свойствами.

В одном из вариантов способ в соответствии с настоящим изобретением проводится в аппарате, описанном выше, состоящем, по меньшей мере, из первого суспензионного петлевого реактора, соединенного последовательно со вторым петлевым реактором, и по меньшей мере одного газожидкого реактора, соединенного последовательно со вторым суспензионным петлевым реактором.

Другие сочетания и предпочтительные варианты осуществления раскрываются в формуле изобретения и на чертежах.

Настоящее изобретение может быть дополнительно иллюстрировано нижеследующими примерами, при этом подразумевается, что эти примеры приведены исключительно в иллюстративных целях, и не ограничивают объем изобретения, если иное не указано в явной форме.

Примеры

Был осуществлен способ в соответствии с одним из вариантов настоящего изобретения с целью получения полиэтиленового продукта с бимодальным молекулярно-массовым распределением (пример 1). Способ осуществлялся в первом суспензионном петлевом реакторе (петлевой реактор 1), соединенном последовательно со вторым суспензионным петлевым реактором (петлевой реактор 2), который в свою очередь был соединен последовательно с газожидким реактором (GPR). Первый суспензионный петлевой реактор и второй суспензионный петлевой реактор имели, по существу, одинаковый внутренний объем. В первый суспензионный петлевой реактор вводился металлоценовый катализатор. В качестве металлоценового катализатора использовался этилен-бис(тетрагидроинденил) циркония дихлорид.

Рабочие условия и результаты проведения многоступенчатого способа полимеризации приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, первая полиэтиленовая фракция и вторая полиэтиленовая фракция были

получены, по существу, в одинаковых рабочих условиях.

Таблица 1

ПРОГОН		Пример 1
ПЕТЛЕВОЙ РЕАКТОР 1 РАБОЧИЕ УСЛОВИЯ	Температура (°C)	88
	Давление бар	45
	C2- (кг/ч)	11,0
	1-гексен (C6-) (кг/ч)	0,00
	H2 (нормолитр/ч)	18,5
ПЕТЛЕВОЙ РЕАКТОР 1 ОТХОДЯЩИЙ ГАЗ	IC4 (кг/ч)	50
	C2- (мас. %)	2,39
	C6- (мас. %)	0,00
ДОЛЯ ГОТОВОГО ПРОДУКТА ВРЕМЯ ВЫДЕРЖКИ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ	H2 (мас. %)	0,00
	ПЕТЛЕВОЙ РЕАКТОР 1 (мас. %)	60,3
	ПЕТЛЕВОЙ РЕАКТОР 1 (мин.)	75,0
	ПЕТЛЕВОЙ РЕАКТОР 1 (г/г)	1015
ПЕТЛЕВОЙ РЕАКТОР 1 РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА	MI2 (г/10 мин.)	22
	MI5 (г/10 мин.)	61
	HLMPI (г/10 мин.)	323
	Плотность (г/см³)	0,965
ПЕТЛЕВОЙ РЕАКТОР 2 РАБОЧИЕ УСЛОВИЯ	Температура (°C)	90
	Давление бар	42
	C2- (кг/ч)	8,5
	C6-(1-гексен) (кг/ч)	0,00
	H2 (нормолитр/ч)	12,0
ПЕТЛЕВОЙ РЕАКТОР 2 ОТХОДЯЩИЙ ГАЗ	IC4 (кг/ч)	45
	C2- (мас. %)	3,57
	C6- (мас. %)	0,00
	H2 (% об.)	0,000
ВРЕМЯ ВЫДЕРЖКИ	ПЕТЛЕВОЙ РЕАКТОР 2 (мин.)	47,1
ПЕТЛЕВОЙ РЕАКТОР 2 РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА	MI2 (г/10 мин.)	27
	MI5 (г/10 мин.)	75
	HLMPI (г/10 мин.)	342
	Плотность (г/см³)	0,966
ГАЗОФАЗНЫЙ РЕАКТОР (GPR) РАБОЧИЕ УСЛОВИЯ	C2- (кг/ч)	18,0
	Температура °C	82
	Давление бар	20
	C6- (кг/ч)	0,30
	H2 (нормолитр/ч)	3,0
GPR СОСТАВ	N2 (мас. %)	45,09
	C2- (мас. %)	52,80
	C6- (мас. %)	0,10
	H2 (мас. %)	0
GPR	MI2 (г/10 мин.)	0,8
ПРОГОН		Пример 1
РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА	MI5 (г/10 мин.)	2,9
	HLMPI (г/10 мин.)	41,5
	Плотность (г/см³)	0,952

MI2: показатель текучести расплава, определенный по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133, условия D, при температуре 190°C под нагрузкой 2,16 кг; MI5: показатель текучести расплава, определенный по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133, условия D, при температуре 190°C под нагрузкой 5 кг; HLMPI: показатель текучести расплава при повышенной нагрузке, определенный по методу, предусмотренному стандартом ISO 1133, условия G, при температуре 190°C под нагрузкой 21,6 кг. Плотность определялась по стандарту ASTM 1505 при температуре 23°C.

Размер частиц смолы определялся методом разделения на ситах. Операции просеивания проводились с помощью набора из 7 калиброванных сит (63, 125, 250, 500, 1000, 1600, 2000 мкм) по стандарту ASTM D 1921-89 - гранулометрический (ситовый) анализ полимерных материалов, метод А.

Молекулярная масса (M_n (среднечисленная молекулярная масса), M_w (средневзвешенная молекулярная масса), M_z (z-средняя молекулярная масса)) и молекулярно-массовые распределения $d(M_w/M_n)$ и

d' (M_z/M_w) определялись методом эксклюзионной хроматографии (SEC), а именно гель-проникающей хроматографии (GPC). Вкратце, использовался прибор GPCV 2000 производства Waters: образец полиэтилена массой 10 мг растворялся при температуре 160°C в 10 мл трихлорбензола в течение 1 ч. Объем вводимого образца: около 400 мкл, автоматическая подготовка образца и температура введения: 160°C. Температура колонки: 145°C. Температура детектора: 160°C. Использовались две колонки Shodex AT-806MS (Showa Denko) и одна колонка Styragel HT6E (Waters) с расходом 1 мл/мин. Детектор: инфракрасный детектор (2800-3000 см^{-1}). Калибровка: эталоны полистирола (PS) с узким молекулярно-массовым распределением (коммерчески доступные). Молекулярная масса M_i каждой фракции i элюированного полиэтилена рассчитывалась на основе уравнения Марка-Хувинка ($\log_{10}(M_{PE}) = 0,965909 \times \log_{10}(M_{PS}) - 0,28264$) (отсечка на нижней границе молекулярной массы $M_{PE} = 1000$).

Для определения взаимоотношений молекулярных масс/свойств использовались следующие средние значения молекулярной массы: среднечисленная (M_n), средневзвешенная (M_w) и z -средняя (M_z) молекулярная масса. Эти средние значения задаются следующими формулами и определяются на основе рассчитанной величины M_i :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

где N_i и W_i - количество и масса молекул, имеющих молекулярную массу M_i соответственно. В каждом случае третье выражение (крайнее справа) определяет, каким образом указанные средние значения получаются из хроматограмм SEC. В этом выражении h_i - высота кривой SEC (от базовой линии) для i -й элюируемой фракции, а M_i - молекулярная масса образца, элюируемого на данном этапе.

Результаты приведены в табл. 2. Кривые GPC для полимерных фракций, разделенных на основе размера частиц, приведены на фиг. 2.

Таблица 2

Пример 1	Mn	Mw	Mz	D	D'
< 2000 мкм	22132	119315	333182	5,4	2,8
1600-2000 мкм	7373	33157	86445	4,5	2,6
1000-1600 мкм	16145	110137	334543	6,8	3
500-1000 мкм	26185	130559	335788	5	2,6
250-500 мкм	18983	93565	284535	4,9	3
125-250 мкм	16542	79737	260197	4,8	3,3
63-125 мкм	16039	77149	260115	4,8	3,4
0-63 мкм	15462	69827	239661	4,5	3,4
ВСЕГО	17416	85289	273716	4,9	3,2
Среднее значение	17358	89181	266808	5,1	3,0
Среднеквадратическое отклонение	5130	29210	76992	0,70	0,31

Результаты показывают, что молекулярно-массовое распределение полиэтилена согласно настоящему изобретению является однородным и одинаковым независимо от размера частиц.

Получение полиэтиленового продукта с помощью способа, описанного в настоящем изобретении, в ходе которого первая полиэтиленовая фракция и вторая полиэтиленовая фракция получались, по существу, в одинаковых рабочих условиях, позволило добиться улучшенной однородности полиэтиленового продукта, что является преимуществом.

Сравнительный пример 1 (сравн. пр. 1) представляет собой бимодальную полиэтиленовую смолу, полученную в двойном петлевом реакторе в присутствии металлоценового катализатора на основе этилен-бис(тетрагидроинденил) циркония дихлорида. Полимеризация осуществлялась в двойном петлевом реакторе, состоящем из 2 реакторов Rx1 и Rx2. Полимеризация происходила при температуре 95°C под давлением около 40 бар в реакторе Rx1 и при температуре 85°C под давлением около 40 в реакторе Rx2. Информация об условиях полимеризации в реакторах Rx1 и Rx2 приведена в табл. 3.

Таблица 3

Рабочие условия и результаты многоступенчатой реакции полимеризации в соответствии со сравнительным примером 1

Сравнительный пример 1			
Первый реактор (Rx1) Рабочие условия	Давление	(бар)	42
	Температура	(°C)	95
	Этилен	(кг/ч)	18
	Сомономер (1-гексен)	(кг/ч)	0
Второй реактор (Rx2) Рабочие условия	H ₂	(нормолитр/ч)	44
	Давление	(бар)	40
	Температура	(°C)	85
	C ₂ -	(кг/ч)	22
	Сомономер (1-гексен)	(кг/ч)	1,8
	H ₂	(нормолитр/ч)	

Размер полиэтиленовых частиц в сравнительном примере 1 определялся методом разделения, как описано в примере 1. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Сравн. пр. 1	Размер частиц (мкм)						
	0-63 мкм	63-125 мкм	125-250 мкм	250-500 мкм	500-1000 мкм	1000-1600 мкм	1600-2000 мкм
% по массе	0,15	3,84	23,51	52,56	19,63	0,31	0,00

Молекулярно-массовые распределения определялись методом GPC, как описано в примере 1. Результаты приведены в табл. 5. Кривые GPC полимерных фракций, разделенных на основе размера частиц, приведены на фиг. 3.

Таблица 5

Сравн. пр. 1	1600-1000 мкм	1000-500 мкм	500-250 мкм	250-125 мкм	Отклонение (%)	ВСЕГО
Mn (г/моль)	44204	31417	16734	12563	55,11	17208
Mw (г/моль)	281768	250763	159404	104342	41,07	170836
d (Mw/Mn)	6,4	8	9,5	8,3	15,86	9,9

Результаты показывают, что молекулярно-массовое распределение сравнительного полиэтилена является неоднородным и существенно отличается у фракций с различным размером частиц.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения полиэтиленового продукта с мультимодальным молекулярно-массовым распределением, включающий следующие стадии:

(а) подача этиленового мономера, разбавителя, по меньшей мере одного металлоценового катализатора в первый суспензионный петлевой реактор и полимеризация этиленового мономера в присутствии указанного по меньшей мере одного металлоценового катализатора в указанном первом суспензионном петлевом реакторе с получением первой полиэтиленовой фракции;

(b) подача первой полиэтиленовой фракции во второй суспензионный петлевой реактор, соединенный последовательно с первым суспензионным петлевым реактором, и полимеризация этилена во втором суспензионном петлевом реакторе в присутствии первой полиэтиленовой фракции с получением второй полиэтиленовой фракции; и

(с) подача второй полиэтиленовой фракции в газофазный реактор, соединенный последовательно со вторым суспензионным петлевым реактором, и полимеризация этилена в газофазном реакторе в присутствии второй полиэтиленовой фракции с получением полиэтиленового продукта,

при этом по меньшей мере 25 мас.% полиэтиленового продукта получают в первом суспензионном петлевом реакторе,

причем отношение показателя текучести расплава MI2 первой полиэтиленовой фракции к показателю текучести расплава MI2 второй полиэтиленовой фракции находится в диапазоне от 0,04 до 25, а отношение показателя текучести расплава MI2 второй полиэтиленовой фракции к показателю текучести расплава MI2 полиэтиленового продукта составляет по меньшей мере 70, при этом показатель текучести расплава измеряется методом согласно стандарту ISO 1133, Условие D, при температуре 190°C под нагрузкой 2,16 кг.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что полимеризацию на стадиях (а), и/или (b), и/или (с) осуществляют в присутствии водорода.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что полимеризацию этилена на стадиях (а)-(с) осуществляют в присутствии одного или более олефиновых сомономеров.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что первый суспензионный петлевой реактор и второй суспензионный петлевой реактор работают в условиях, обеспечивающих получение, по существу,

одинаковых фракций.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что внутренний объем первого петлевого реактора составляет по меньшей мере от 50 до не более 150% от внутреннего объема второго петлевого реактора.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что стадия (с) включает предварительную стадию испарения разбавителя, остаточного этиленового мономера и необязательно одного или более олефиновых сомономеров перед подачей второй полиэтиленовой фракции в газофазный реактор.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что отношение показателя текучести расплава MI2 первой полиэтиленовой фракции к показателю текучести расплава MI2 второй полиэтиленовой фракции составляет от 0,04 до 25, а отношение показателя текучести расплава MI2 второй полиэтиленовой фракции к показателю текучести расплава MI2 полиэтиленового продукта составляет не менее 150, при этом показатель текучести расплава измеряется методом согласно стандарту ISO 1133, условие D, при температуре 190°C под нагрузкой 2,16 кг.

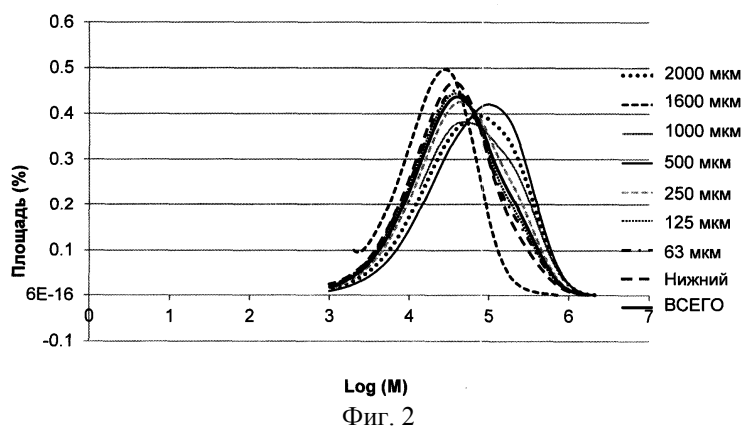
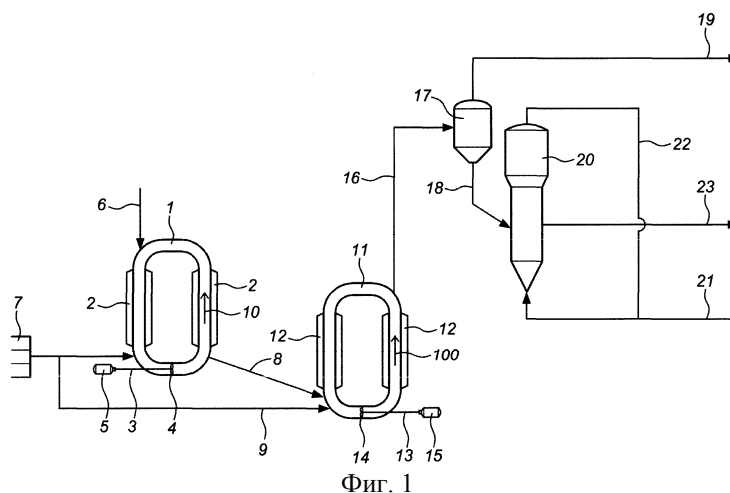
8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что плотность полиэтиленового продукта ниже плотности второй полиэтиленовой фракции, при этом плотность измеряется методом согласно стандарту ASTM 1505 при температуре 23°C.

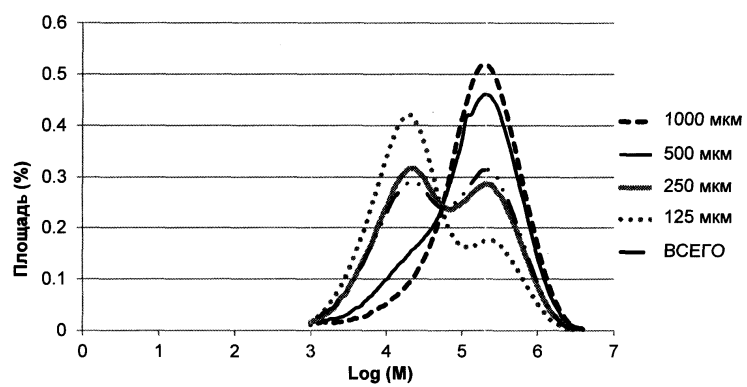
9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что первая полиэтиленовая фракция является гомополимером и/или вторая полиэтиленовая фракция является гомополимером.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что полиэтиленовый продукт является сополимером.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что полиэтиленовый продукт имеет бимодальное молекулярно-массовое распределение.

12. Формованное изделие, содержащее полиэтиленовый продукт, полученный способом по любому из пп.1-11.





Фиг. 3

