



(19) **RU**<sup>(11)</sup> **2 164 231**<sup>(13)</sup> **C2**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 08 F 10/02, 4/655, 4/22,**  
**297/08**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 96108127/04, 26.04.1996  
(24) Дата начала действия патента: 26.04.1996  
(30) Приоритет: 28.04.1995 BE 9500397  
(43) Дата публикации заявки: 20.07.1998  
(46) Дата публикации: 20.03.2001  
(56) Ссылки: EP 0603935 A1, 29.06.1994. EP  
0166157 A2, 02.01.1986. RU 2022971 C1,  
15.11.1994. US 5260384 A, 09.11.1993. EP  
0572003 A, 01.12.1993. EP 0528523 A1,  
24.02.1993.  
(98) Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25,  
стр.3, ООО "Городисский и Партнеры",  
Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:  
СОЛВЕЙ ПОЛИОЛЕФИНС ЮРОП - БЕЛЬГИЯ  
(BE)  
(72) Изобретатель: Жак БРЕЛЕ (BE),  
Мишель ПРОМЕЛЬ (BE), Оливье ЛОСТ  
(BE), Бенуа КОК (BE), Жианг БИАН (BE)  
(73) Патентообладатель:  
СОЛВЕЙ ПОЛИОЛЕФИНС ЮРОП - БЕЛЬГИЯ  
(BE)  
(74) Патентный поверенный:  
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) ГОМО- ИЛИ СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57)  
Изобретение относится к новым гомо- и сополимерам этилена, имеющим степень набухания по крайней мере 1,4, устойчивость к трещинообразованию под нагрузкой по крайней мере 55 ч и показатель текучести по крайней мере 0,2 г/10 мин. Описывается также способ их получения. Изобретение относится к гомо- и сополимерам этилена, обладающим

предпочтительной комбинацией свойств, которые делают их особенно пригодными для переработки методом экструзии и экструзии с раздувом для получения изделий (например, труб), обладающих отличными механическими свойствами и особенно высокой устойчивостью к трещинообразованию под нагрузкой. 4 с. и 9 з.п.ф-лы.

RU 2 164 231 C2

RU 2 164 231 C2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 164 231** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 08 F 10/02, 4/655, 4/22,**  
**297/08**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96108127/04, 26.04.1996  
(24) Effective date for property rights: 26.04.1996  
(30) Priority: 28.04.1995 BE 9500397  
(43) Application published: 20.07.1998  
(46) Date of publication: 20.03.2001  
(98) Mail address:  
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,  
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery",  
Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:  
SOLVEJ POLIOLEFINS JuROP - BEL'GIJa (BE)  
(72) Inventor: Zhak BRELE (BE),  
Mishel' PROMEL' (BE), Oliv'e LOST (BE), Benua  
KOK (BE), Zhiang BIAN (BE)  
(73) Proprietor:  
SOLVEJ POLIOLEFINS JuROP - BEL'GIJa (BE)  
(74) Representative:  
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **ETHYLENE HOMO-OR COPOLYMERS AND METHODS OR PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE:  
described are new ethylene homo-and  
copolymers having seveling degree of at  
least 1.4, crack resistance under load of at  
least 55 hours and fluidity index of at  
least of 0.2 g/10 min. Also described is  
method of preparation thereof. Ethylene  
homo-and copolymers have preferable

combination of properties which make them  
especially suitable for treatment by method  
of extrusion and extrusion to prepare  
products (e.g.pipes) having superb  
mechanical properties and especially high  
crack resistance under load. EFFECT:  
improved properties of the title copolymers.  
14 cl, 7 ex

RU 2 164 231 C2

RU 2 164 231 C2

Изобретение относится к гомо- и сополимерам этилена, обладающим предпочтительной комбинацией свойств, которые делают их особенно пригодными для переработки методом экструзии и экструзии с раздувом для получения изделий (например, труб), обладающих отличными механическими свойствами и особенно высокой устойчивостью к трещинообразованию под нагрузкой. Изобретение также относится к различным способам получения этих полимеров этилена.

Общеизвестно, что смолы, обладающие вязкостью в широком интервале значений (что выражается в высокой степени набухания), особенно хорошо пригодны для переработки экструзии и экструзии с раздувом. Например, в патенте Бельгии BE 840 378 (Солвей и К<sup>о</sup>) описываются полиэтилены, получаемые путем полимеризации в одном реакторе в присутствии твердого катализатора, который получают путем взаимодействия кислородсодержащего магнийорганического соединения с кислородсодержащим титанорганическим соединением и кислородсодержащим цирконий-органическим соединением, и затем путем обработки полученного продукта реакции с помощью галогенида алюминия. Известные полиэтилены обладают высокой степенью набухания. Однако их механические свойства такие, что устойчивость труб к трещинообразованию под нагрузкой, полученных путем экструзии из этих полиэтиленов, незначительная.

Кроме того, известны полиэтилены с улучшенными механическими свойствами и в особенности с высокой устойчивостью к трещинообразованию под нагрузкой. Например, в европейской патентной заявке EP 603 935 (Солвей) раскрыты полимеры этилена, получаемые путем полимеризации по крайней мере в двух последовательно установленных реакторах в присутствии катализатора на основе титана. Полученные полимеры этилена обладают хорошими механическими свойствами (высокая устойчивость к трещинообразованию под нагрузкой). Однако полимеры этилена имеют незначительную степень набухания.

Задачей настоящего изобретения является устранение вышеуказанных недостатков с помощью новых (со)полимеров этилена, обладающих одновременно высокой степенью набухания и высокой устойчивостью к трещинообразованию под нагрузкой и которые особенно пригодны для переработки путем экструзии и экструзии с раздувом.

Следовательно, изобретение относится к полимерам этилена, обладающим степенью набухания ( $T_G$ ) по крайней мере 1.4; устойчивостью к трещинообразованию под напряжением (ESCR) по крайней мере 55 часов и показателем текучести ( $MI_5$ ) по крайней мере 0.2 г/10 мин.

Одна из существенных характеристик полимеров этилена согласно изобретению, следовательно, заключается в сочетании высокой степени набухания с высокой устойчивостью к трещинообразованию под нагрузкой.

Степень набухания полимеров этилена согласно изобретению измеряют путем экструдирования при 190 °С и при градиенте скорости 100 с<sup>-1</sup> полимера этилена через

фильеру длиной 30 мм и диаметром 2 мм и при постоянной скорости экструзии, и путем измерения сдвига поршня, необходимого для экструдирования прутка длиной 70 мм. Степень набухания определяют путем соотношения  $T_G = 0,5707\sqrt{e}$ , в котором

"e" обозначает сдвиг поршня, выраженный в мм. Цилиндр и поршень реометра, используемые для этого измерения, отвечают требованиям, предъявляемым для измерения показателя текучести согласно стандартным нормам ASTM D 1238 (1986).

Устойчивость к трещинообразованию под напряжением полимера этилена измеряют согласно следующему способу. Из листа полимера этилена прессуют 10 пластин размерами 125 мм x 12.7 мм x 3.2 мм. В них делают две прорези: первая - длиной в 60 мм у одного конца пластины, а вторая - длиной в 15 мм у другого конца пластины. Прорезанные пластины подвергают постоянному усилию сгиба величиной 7.36 Н, что соответствует напряжению, которое по величине ниже напряжения порога пластической текучести, и одновременно погружают в раствор поверхностно-активного вещества, содержащий 3 мл нонилфенокси-поли(этиленокси)этанола на литр воды, при температуре 60 °С. Отмечают время, по истечении которого образцы разрываются, и рассчитывают среднее время, соответствующее разрыву 50% образцов.

В настоящем изобретении под выражением "полимеры этилена" понимают гомополимеры этилена, а также сополимеры этилена по крайней мере с одним сомономером. Наиболее предпочтительны сополимеры этилена. В качестве сомономера можно назвать альфа-олефины, содержащие 3-8 атомов углерода. Предпочтительны бутен, гексен и их смеси. Содержание сомономера в полимере этилена обычно составляет по крайней мере 0.1 мас.%, в особенности по крайней мере 0.5 мас.%, однако обычно используют по крайней мере 10 мас.%, более конкретно не более 8 мас.%, содержание же сомономера не более 5 мас.% самое типичное.

Полимеры этилена согласно изобретению обычно имеют показатель текучести, измеренный при 190 °С под нагрузкой 5 кг согласно нормам ASTM D 1238 - Условие Р (1986) (ниже обозначаемый как  $MI_5$ ), по крайней мере равный 0.3 г/10 мин, в частности, по крайней мере 0.6 г/10 мин. Обычно  $MI_5$  не превышает 10 г/10 мин, наиболее часто не превышает 5 г/10 мин, преимущественно не превышает 5 г/10 мин.

Предпочтительные полимеры этилена согласно изобретению, кроме того, характеризуются динамической вязкостью  $\eta$ , выражаемой в дПа.с и измеряемой при градиенте скорости 100 с<sup>-1</sup> при 190 °С, такой что соотношение

$$\frac{\log(177470/MI_5) - \log 1}{2 - \log(2,53 \times MI_5)}$$

по крайней мере равно 0.55. Предпочтительно это соотношение составляет по крайней мере 0.59, причем особенно предпочтительны значения по крайней мере 0.61. В большинстве случаев это соотношение равно самое большее 0.73 и чаще всего оно

составляет самое большее 0.70.

Полимеры этилена согласно изобретению обычно имеют стандартную объемную массу (или плотность), измеряемую согласно норме ИСО 1183 (1987), равную по крайней мере 945 кг/м<sup>3</sup>, в особенности по крайней мере 950 кг/м<sup>3</sup>, причем предпочтительны значения по крайней мере равные 952 кг/м<sup>3</sup>. Стандартная объемная масса обычно не превышает 965 кг/м<sup>3</sup>, преимущественно 960 кг/м<sup>3</sup>, причем наиболее предпочтительны величины самое большее 958 кг/м<sup>3</sup>.

Изобретение также относится к различным способам получения вышеописанного полимера этилена.

В первом способе получения полимера этилена согласно изобретению используют твердый катализатор, содержащий титан и цирконий в качестве активных элементов, при полимеризации в двух последовательных реакторах.

Первый способ получения состоит преимущественно в полимеризации этилена, в случае необходимости с одним или несколькими сомономерами, в двух последовательных реакторах в присутствии твердого катализатора, содержащего титан и цирконий в молярном соотношении Zr/Ti, по крайней мере равном 2, и сокатализатора, причем в первый реактор подают этилен, в случае необходимости сомономер и/или водород, твердый катализатор и сокатализатор; реакцию смесь из первого реактора переносят во второй реактор, и во второй реактор, кроме того, вводят этилен и в случае необходимости сомономер. Предпочтительно водород вводят по крайней мере в один из двух реакторов.

Твердый катализатор, используемый в первом способе согласно изобретению, предпочтительно включает 0.5-10 мас.% титана (предпочтительно 1-6 мас.%), 5-40 мас.% циркония (предпочтительно 10-25 мас.%), причем молярное соотношение Zr/Ti составляет по крайней мере 2; 20-80 мас.% галогена (предпочтительно 40-60 мас.%), 1-30 мас.% магния (предпочтительно 5-15 мас. %) и 0.5-10 мас.% алюминия (предпочтительно 1-3 мас.%). Остальное состоит из остатков органических групп, используемых реагентов, в частности из алкоксильных и алкильных групп. Галогеном предпочтительно является хлор.

Соотношение Zr/Ti в твердом катализаторе предпочтительно составляет по крайней мере 2.5, причем особенно предпочтительны значения не менее 3. Соотношение Zr/Ti чаще всего не превышает 10, преимущественно не превышает 8, причем предпочтительны значения самое большее 6.

Во втором способе получения полимера этилена согласно изобретению используют смесь двух твердых катализаторов, причем первый содержит один активный элемент, а именно титан, а второй содержит два активных элемента, а именно титан и цирконий, при полимеризации в двух последовательных реакторах, и сокатализатор, причем в первый реактор подают этилен, в случае необходимости сомономер и/или водород, первый и второй твердые катализаторы и сокатализатор; реакцию среду из первого реактора переносят во второй реактор и во второй реактор, кроме того, вводят этилен и

в случае необходимости сомономер и/или водород.

Второй способ получения полимеров этилена согласно изобретению состоит, в частности, в полимеризации этилена, в случае необходимости с одним или несколькими сомономерами, в двух последовательно установленных реакторах, в присутствии первого твердого катализатора, образованного в основном из 10-30 мас.% титана, 20-60 мас.% галогена, 0.5-20 мас.% магния и 0.1-10 мас.% алюминия; второго твердого катализатора, состоящего в основном из 0.5-10 мас.% титана, 5-40 мас. % циркония, 20-80 мас.% галогена, 1-30 мас.% магния и 0.5-10 мас. % алюминия. Предпочтительно, водород вводят по крайней мере в один из двух реакторов.

Два твердых катализатора в случае необходимости могут быть предварительно смешаны перед осуществлением способа полимеризации. Предварительное смешение тогда целесообразно осуществлять при комнатной температуре.

Предпочтительно, первый твердый катализатор состоит в основном из 15-20 мас.% титана, 30-50 мас.% галогена, 1-10 мас.% магния и 0.5-5 мас.% алюминия. Остальное состоит из остатков органических групп используемых реагентов, в частности из алкоксильных и алкильных групп. Галогеном обычно является хлор.

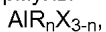
Чаще всего, второй твердый катализатор состоит в основном из 1-6 мас.% титана, 10-25 мас.% циркония, 40-60 мас.% галогена, 5-15 мас.% магния и 1-3 мас. % алюминия. Остальное состоит из остаточных органических групп, происходящих от используемых реагентов, в частности из алкоксильных и алкильных групп. В большинстве случаев галогеном является хлор.

Во втором способе согласно изобретению два твердых катализатора обычно используют в таких количествах, чтобы молярное соотношение титана, происходящего от первого твердого катализатора, к титану, происходящему от второго твердого катализатора, составляло по крайней мере 1, в особенности по крайней мере 1.25, причем предпочтительны значения по крайней мере 1.50. Соотношение обычно составляет самое большее 10, преимущественно самое большее 5, причем предпочтительны значения самое большее 4.

Сокатализатором, используемым в первом или во втором способе, может быть любой известный из уровня техники сокатализатор, особенно алюминийорганические соединения. В качестве примеров можно назвать триалкилалюминиевые соединения, в особенности такие, алкильная группа которых включает до 20 атомов углерода (предпочтительно 2-8 атомов углерода), такие как триэтилалюминий и триизобутилалюминий. Предпочтителен триэтилалюминий.

Согласно особому способу реализации, один или более твердые катализаторы, используемые в первом и втором способах получения полимеров этилена согласно изобретению, получают путем взаимодействия на первой стадии кислородсодержащего магнийорганического соединения с кислородсодержащим титанорганическим

соединением и, возможно, с кислородсодержащим цирконийорганическим соединением до образования жидкого комплекса с последующей обработкой вышеуказанного жидкого комплекса на второй стадии с помощью галогенсодержащего алюминийорганического соединения общей формулы



в которой R обозначает углеводородный радикал, X обозначает галоген и "n" составляет величину менее 3, для осаждения жидкого комплекса в виде твердого катализатора.

В настоящем изобретении под выражением "кислородсодержащее магнийорганическое соединение" понимают соединения, включающие по крайней мере одну последовательность связей магний-кислород-органический радикал на атом магния. Органический радикал обычно включает до 20 атомов углерода и, преимущественно, до 10 атомов углерода, предпочтительно 2-6 атомов углерода. Органический радикал может быть выбран среди алкильных (линейных или разветвленных), алкенильных, арильных, циклоалкильных, арилалкильных, алкиларильных, ацильных радикалов и их замещенных производных. Наилучших результатов достигают при использовании алкоксидов магния. Предпочтительны диалкоксиды магния, в особенности диэтилат магния.

Под термином "кислородсодержащее титан- или цирконийорганическое соединение" понимают соединения, включающие по крайней мере одну последовательность связей титан (или цирконий)-кислород-органический радикал на атом титана или циркония. Органический радикал соответствует тем, которые указаны выше для кислородсодержащих магнийорганических соединений. Предпочтительно используют соединения четырехвалентных титана или циркония. Из кислородсодержащих титан- или цирконийорганических соединений можно назвать алкоксиды, феноксиды, оксиалкоксиды, конденсированные алкоксиды, карбоксилаты и еноляты. Наилучших результатов достигают с помощью алкоксидов. Предпочтительны тетраалкоксиды титана или циркония, в частности тетрабутилат титана или циркония.

Первая стадия получения твердого катализатора состоит в приготовлении жидкого комплекса путем взаимодействия кислородсодержащего магнийорганического соединения с кислородсодержащим титанорганическим соединением и, если твердый катализатор включает также цирконий, с кислородсодержащим цирконийорганическим соединением. Реакцию можно проводить в присутствии разбавителя. Разбавитель обычно выбирают среди линейных или разветвленных алканов или циклоалканов, содержащих до 20 атомов углерода. Хорошо пригоден гексан.

Используемое количество кислородсодержащего титанорганического соединения обычно составляет по крайней мере 0.01 моля титана на моль используемого магния, в частности, по крайней мере 0.02 моля, причем предпочтительны величины по

крайней мере 0.05 моля. Количество обычно составляет самое большее 20 молей титана на моль используемого магния, преимущественно самое большее 10 молей, причем предпочтительны значения самое большее 5 молей. Используемое количество кислородсодержащего цирконийорганического соединения тогда зависит от желаемого молярного соотношения Zr/Ti.

Целью второй стадии получения твердого катализатора, называемой стадией осаждения, является снижение валентности переходного металла с одновременным галогенированием кислородсодержащего магнийорганического соединения, кислородсодержащего титанорганического соединения и, при необходимости, кислородсодержащего цирконийорганического соединения, т.е. осуществить замещение алкоксильных групп, присутствующих в этих соединениях, на галогены таким образом, чтобы жидкий комплекс, получаемый в результате первой стадии, был осажден в виде твердого катализатора. Восстановление и галогенирование одновременно проводят с помощью галогенсодержащего алюминийорганического соединения, действующего как восстановительно-галогенирующий агент, вызывающий осаждение твердого катализатора.

Обработку с помощью галогенсодержащего алюминийорганического соединения на стадии осаждения осуществляют путем введения в контакт жидкого комплекса, полученного на первой стадии, с галогенсодержащим алюминийорганическим соединением, при этом, предпочтительно, постепенно добавлять галогенсодержащее алюминийорганическое соединение к жидкому комплексу.

Галогенсодержащее алюминийорганическое соединение предпочтительно отвечает формуле  $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ , в которой R обозначает углеводородный радикал с количеством атомов углерода до 20 и предпочтительно до 6. Наилучших результатов достигают, когда R обозначает линейный или разветвленный алкильный радикал. X обычно представляет собой хлор. Предпочтительно "n" не превышает 1.5, преимущественно не превышает 1. Предпочтителен этилалюминийдихлорид или изобутилалюминийдихлорид.

Количество используемого галогенсодержащего алюминийорганического соединения обычно составляет по крайней мере 0.5 моля алюминия на моль используемого титана или циркония, предпочтительно по крайней мере 1 моль, причем наиболее обычные величины по крайней мере 2 моля, это количество обычно составляет самое большее 50 молей алюминия на моль используемого титана и циркония, в частности, самое большее 30 молей, причем предпочтительны величины не более 20 молей.

После стадии осаждения жидкого комплекса с помощью галогенсодержащего алюминийорганического соединения получают твердый катализатор, состоящий из гомогенного осадка (причем составляющие соосаждены из жидкого комплекса) по существу аморфной смеси галогенида магния,

галогенида титана и, возможно, галогенида циркония и, в случае необходимости, частично восстановленных и/или частично галогенированных соединений. Речь идет о химически связанных комплексах, продуктах химических реакций, а не о продукте, получаемом в результате смешивания или явления адсорбции. В самом деле, ту или другую из составляющих этих комплексов невозможно отделить при использовании чисто физических методов разделения.

Содержащий титан и цирконий твердый катализатор, получаемый согласно вышеописанному частному способу приготовления, позволяет, если его используют для полимеризации олефинов в двух последовательных реакторах, получать полиолефины, другие, чем этиленовые полимеры согласно изобретению. Следовательно, изобретение также относится к способу полимеризации олефинов, согласно которому полимеризуют олефин, в случае необходимости, с одним или несколькими сомономерами в двух последовательных реакторах в присутствии твердого катализатора, содержащего титан и цирконий в молярном соотношении  $Zr/Ti$  по крайней мере 2, и сокатализатора, причем в первый реактор подают олефин и, в случае необходимости, сомономер и/или водород, твердый катализатор и сокатализатор; реакционную среду из первого реактора переносят во второй реактор, и во второй реактор вводят олефин и, в случае необходимости, сомономер и/или водород. Твердый катализатор получают путем взаимодействия на первой стадии кислородсодержащего магнийорганического соединения с кислородсодержащим титанорганическим соединением и с кислородсодержащим цирконийорганическим соединением, до образования жидкого комплекса, с последующей обработкой вышеуказанного жидкого комплекса на второй стадии, с помощью галогенсодержащего алюминийорганического соединения общей формулы  $AlR_nX_{3-n}$  в которой R обозначает углеводородный радикал, X обозначает галоген и "n" обозначает величину менее 3, для осаждения жидкого комплекса в виде твердого каталитического комплекса. Способ позволяет получать с высокой производительностью высокогалогенированные полимеры.

Олефин может быть выбран среди олефинов, содержащих 2-20 атомов углерода, и предпочтительно 2-6 атомов углерода, таких как этилен, пропилен, 1-бутен, 4-метил-1-пентен и 1-гексен. Хорошо пригодны этилен, 1-бутен и 1-гексен. Особенно предпочтителен этилен. Сомономер может быть выбран среди вышеуказанных олефинов и среди диолефинов, содержащих 4-20 атомов углерода. Само собой разумеется, что сомономер, вводимый во второй реактор, может быть отличен от такового, который вводят в первый реактор.

Смесь двух твердых катализаторов, используемых во втором способе получения этиленового полимера согласно изобретению, может быть также использована и в других способах полимеризации олефинов в одном реакторе или в двух расположенных последовательно реакторах. Изобретение также относится к каталитической системе для

полимеризации олефинов, включающей:

(а) первый твердый катализатор, состоящий в основном из 10-30 мас.% титана, 20-60 мас.% галогена, 0.5-20 мас.% магния и 0.1-10 мас.% алюминия,

(б) второй твердый катализатор, состоящий в основном из 0.5-10 мас.% титана, 5-40 мас.% циркония, 20-80 мас.% галогена, 1-30 мас.% магния и 0.5-10 мас.% алюминия; и

(в) сокатализатор.

Использование смеси двух твердых катализаторов позволяет очень быстро модифицировать свойства получаемого полимера за счет подбора состава вышеуказанной смеси.

В третьем способе получения этиленового полимера согласно изобретению используют твердый катализатор, содержащий хром в качестве активного элемента на носителе.

Третий способ получения этиленового полимера согласно изобретению состоит, в частности, в полимеризации этилена, в случае необходимости, с одним или несколькими сомономерами в одном реакторе в присутствии твердого катализатора, включающего хром на носителе, содержащем по крайней мере две составляющие, выбираемые среди диоксида кремния, оксида алюминия и фосфата алюминия, в случае необходимости в присутствии сокатализатора и/или водорода.

Четвертый способ получения этиленового полимера согласно изобретению состоит в полимеризации этилена, в случае необходимости, с одним или несколькими сомономерами в двух последовательно расположенных реакторах в присутствии твердого катализатора, включающего хром на носителе, содержащем по крайней мере две составляющие, выбираемые из диоксида кремния, оксида алюминия и фосфата алюминия, и сокатализатора, причем в первый реактор подают этилен, в случае необходимости сомономер и/или водород, и твердый катализатор, реакционную среду из первого реактора переносят во второй реактор, причем во второй реактор, кроме того, вводят этилен и в случае необходимости сомономер и/или водород, и сокатализатор присутствует по крайней мере в одном из двух реакторов. Сокатализатор предпочтительно используют только во втором реакторе.

Твердый катализатор, используемый в третьем и четвертом способах получения полимеров этилена согласно изобретению, может быть получен известным путем пропитки носителя в виде порошка с помощью водного или органического раствора соединения хрома с последующим высушиванием в окисляющей атмосфере. С этой целью можно использовать соединение хрома, выбираемое из растворимых солей, таких как оксиды, ацетат, хлорид, сульфат, хромат и бихромат, в виде водного раствора или такого, как ацетилацетонат, в виде органического раствора. После пропитки носителя соединением хрома пропитанный носитель обычно активируют за счет нагревания при температуре 400-1000 °C для превращения по крайней мере части хрома в шестивалентный хром. Твердый катализатор согласно изобретению также может быть получен путем механического смешивания носителя в виде порошка с твердым соединением хрома, например с

ацетилацетонатом хрома. Затем эту смесь можно преактивировать при температуре ниже температуры плавления соединения хрома перед традиционным активированием, описанным выше. В твердом катализаторе, используемом в третьем и четвертом способах, хром обычно находится в количестве, изменяющемся от 0.05 до 10 мас.%, предпочтительно 0.1-5 мас.%, преимущественно 0.25-2 мас.% хрома, в расчете на общую массу твердого катализатора.

Сокатализатор, который может быть использован в третьем способе, но обязательно должен быть использован по крайней мере в одном реакторе в четвертом способе согласно изобретению, может быть выбран среди алюминий- или борорганических соединений. Наилучших результатов достигают с помощью борорганических соединений, так как они позволяют повышать каталитическую активность. В качестве борорганического соединения можно использовать соединения триалкилбора, алкильные цепи которых содержат до 20 атомов углерода. Обычно предпочтительны такие соединения, алкильные цепи которых линейные и содержат до 18 атомов углерода, преимущественно 2-8 атомов углерода. Предпочтителен триэтилбор. Общее количество используемого сокатализатора обычно составляет 0.02-50 ммоль на литр растворителя, разбавителя или объема реактора и предпочтительно 0.2-2.5 ммоль на литр.

Носитель, используемый в третьем и четвертом способах получения полимера этилена согласно изобретению, имеет предпочтительно удельную поверхность, по крайней мере равную 100 м<sup>2</sup>/г, в частности, по крайней мере 180 м<sup>2</sup>/г, причем наиболее благоприятны величины по крайней мере 220 м<sup>2</sup>/г. Удельная поверхность чаще всего составляет самое большее 800 м<sup>2</sup>/г, преимущественно самое большее 700 м<sup>2</sup>/г, причем наиболее обычные величины не более 650 м<sup>2</sup>/г. Удельную поверхность (SS) носителя измеряют согласно объемному методу БЭТ, стандартные нормы Великобритании BS 4359/1 (1984).

Носитель, используемый в третьем и четвертом способах настоящего изобретения, обычно имеет температуру кристаллизации не менее 700°C, такую как, например, по крайней мере 1000°C. Температуру кристаллизации носителя определяют, подвергая образец носителя термообработке при разных температурах (500°C, 700°C, 800°C, 950°C, 1050°C) и затем после каждой термообработки анализируя этот образец дифракцией рентгеновских лучей.

Носитель, используемый в третьем и четвертом способах, обычно имеет объем пор по крайней мере 1.5 см<sup>3</sup>/г, преимущественно по крайней мере 2 см<sup>3</sup>/г, причем рекомендуются величины по крайней мере 2.2 см<sup>3</sup>/г. Объем пор обычно составляет самое большее 5 см<sup>3</sup>/г, в частности, самое большее 4.5 см<sup>3</sup>/г, причем обычные величины не более 4 см<sup>3</sup>/г. Объем пор (VP) представляет собой сумму объема пор, образованного порами с радиусом менее или

равным 75 Å, измеряемого по методу

5 пенетрации азота (БЭТ) согласно методике, описанной в стандарте Великобритании BS 4359/1 (1984), и объема пор, измеряемого по методу пенетрации ртути с помощью поромера типа PORO 2000, выпускаемого в продажу фирмой CARLO ERBA CO согласно стандартным условиям Бельгии NBN B 05-202 (1976). Хорошие результаты могут быть получены, когда удельная поверхность (SS) и объем пор (VP) носителя отвечают следующему соотношению:

$$SS < (VP \times 564 - 358),$$

15 в котором SS и VP соответственно представляют собой число вые значения удельной поверхности, выражаемой в м<sup>2</sup>/г, и объема пор, выражаемого в см<sup>3</sup>/г.

Носитель, используемый в третьем и четвертом способах, если он содержит только две вышеуказанные составляющие, предпочтительно содержит диоксид кремния и оксид алюминия в молярном соотношении 0.01-99 (предпочтительно 0.05-20), диоксид кремния и фосфат алюминия в молярном соотношении 0.01-99 (предпочтительно 0.05-20), оксид алюминия и фосфат алюминия в молярном соотношении 0.01-99 (предпочтительно 0.05-20). Предпочтительно, носитель содержит диоксид кремния (X), оксид алюминия (Y) и фосфат алюминия (Z) в молярном соотношении

$$(X):(Y):(Z) = (10-95):(1-80):1-85),$$

30 и преимущественно (20-80):(1-60):(5-60). В случае необходимости носитель может содержать, кроме того, титан. Количество титана, находящегося в носителе, выраженное в молярном количестве TiO<sub>2</sub>, по отношению к носителю твердого катализатора, содержащему диоксид кремния, оксид алюминия, фосфат алюминия и диоксид титана, обычно составляет величину, по крайней мере равную 0.1 мол. %, предпочтительно 0.5 мол.%; наиболее обычные значения по крайней мере 1 мол. % Количество титана, выраженное в молярном содержании TiO<sub>2</sub>, чаще всего не превышает 40 мол.%, преимущественно не более 20 мол.%, причем

35 рекомендуются величины самое большее 15 мол.%

45 Носитель, используемый в третьем и четвертом способах, где используют твердые хромсодержащие катализаторы, обычно находится в виде порошка, зерна которого имеют диаметр 20-200 мкм. Он обычно имеет кажущийся удельный вес выше или равный 50 кг/м<sup>3</sup>, в частности, 100 кг/м<sup>3</sup>; кажущийся удельный вес обычно максимально равен 500 кг/м<sup>3</sup>, обычно 300 кг/м<sup>3</sup>. Кажущийся удельный вес измеряют путем свободного истечения согласно следующей методике: в 50 цилиндрический сосуд объемом 50 см<sup>3</sup> насыпают порошок анализируемого носителя, избегая уплотнения, через воронку для сыпучих тел, нижний край которой расположен на 20 мм выше верхнего края сосуда. Затем взвешивают заполненный порошком и выровненный с помощью прямолинейной рейки сосуд, вычитают вес тары и полученный результат (выраженный в г) делят на 50.

60 Особый способ получения носителя, используемого в третьем и четвертом

способах, состоит в смешивании на первой стадии спирта, воды, алкоголята кремния и кислоты в таких количествах, чтобы молярное соотношение вода/кремний составляло 2-50; в добавлении к полученной гидролизной среде на второй стадии, кислого раствора алюминиевого соединения и раствора источника фосфатных ионов и на третьей стадии агента осаждения для получения осадка; в промывке на четвертой стадии полученного осадка водой и затем с помощью органической жидкости, затем в высушивании его на пятой стадии путем отгонки до получения порошка и в прокаливании порошка.

Алкоголят кремния, используемый на первой стадии частного способа получения носителя, предпочтительно содержит алкоксильную группу с 1-20 атомами углерода. Рекомендуются алкоксильные группы алифатического типа, особенно группы насыщенного алифатического, незамещенного типа. Хорошо пригодными алкоголятами кремния являются тетраэтилат, тетраметилат и тетраизопропилат кремния. Предпочтителен тетраэтилат кремния.

Целью используемого на первой стадии частного способа получения носителя спирта является растворение алкоголята кремния. Предпочтительны линейные алифатические спирты. В качестве примера можно назвать этанол, изопропанол и метанол. Предпочтителен этанол. Предпочтительно используют спирт, углеводородная группа которого соответствует таковой алкоксильной группы используемого алкоголята кремния.

Первую стадию предпочтительно осуществляют при кислом значении pH и она включает, с одной стороны, введение воды, кислоты, алкоголята кремния и спирта, причем температура во время введения ниже или равна 30°C (в особенности ниже 20°C, обычно составляет около 10 °C, причем рекомендуются температуры выше 0 °C), и, с другой стороны, выдержку (старение) таким образом полученной реакционной смеси при температуре, по крайней мере равной 20°C и ниже температуры кипения среды (например, при 30-100°C, причем наиболее обычны температуры 40-80°C и рекомендуются такие 50-70°C), чтобы заместить по крайней мере часть алкоксильных групп алкоголята кремния гидроксильными группами, не вызывая желатинирования или осаждения диоксида кремния. На первой стадии pH-значение реакционной среды обычно ниже 3, предпочтительно составляет 0.5-2.5, например около 1. Используемая на первой стадии кислота может быть органической или неорганической природы. Речь может идти, например, о соляной кислоте, азотной кислоте, фосфорной кислоте или серной кислоте. Особенно хорошо пригодна соляная кислота. Предпочтительно, созревание осуществляют при температуре выше температуры, при которой вводятся реагенты. Созревание предназначено для осуществления частичного гидролиза и конденсации алкоголята кремния.

Вторая стадия частного способа получения носителя состоит в добавлении к среде, выходящей из первой стадии, кислого раствора алюминиевого соединения и раствора источника фосфатных ионов.

Алюминиевое соединение может быть выбрано из неорганических солей алюминия и алкоголятов алюминия. Рекомендуются алкоголяты алюминия, содержащие линейные насыщенные, незамещенные алифатические группы. Алифатические группы предпочтительно содержат 1-20 атомов углерода. Алкоголяты алюминия, алкоксильная группа которых соответствует таковой используемого алкоголята кремния, особенно хорошо пригодны. Наиболее предпочтительными являются нитрат и хлорид алюминия. Под источником фосфатных ионов понимают любое соединение, способное образовывать фосфат-ионы. Особенно рекомендуемыми являются неорганические фосфатные соли, простые эфир-фосфатные соли и фосфорная кислота. Предпочтительно используют фосфорную кислоту. На второй стадии частного способа получения носителя, предпочтительно работать очень медленно, чтобы избежать нагревания среды, например, при температуре ниже 30°C, обычно ниже или равной 20°C, например, при 0-10°C,

Третья стадия частного способа получения носителя состоит в образовании осадка под действием агента осаждения, который может быть выбран из любых соединений, способных вызывать соосаждение реагентов, применяемых на первой и второй стадии (гидролизированный и частично конденсированный алкоголят кремния, происходящий из первой стадии и определенный выше; соединение алюминия и источник фосфат-ионов) в форме смешанного оксида кремния, алюминия и фосфора. В качестве примеров агента осаждения можно назвать этиленоксид, карбонат аммония и гидроксид аммония. Предпочтительно используют водный раствор гидроксида аммония. pH-Значение среды соосаждения обычно выше или равно 5, обычно выше или равно 6; оно обычно ниже 11 причем рекомендуются значения ниже 10. Предпочтительно, pH-значение поддерживают постоянным при значении 6-10, например 8, в течение всей продолжительности соосаждения.

На четвертой стадии частного способа получения носителя промывка водой заключается обычно в том, что осадок вводят в контакт с количеством воды, достаточным для удаления примесей, содержащихся в осадке, и затем в удалении по крайней мере части этого количества воды любым известным адекватным способом, например путем центрифугирования или путем фильтрации. Предпочтительно осуществляют центрифугирование. Затем промытый водой осадок подвергают промывке с помощью органической жидкости, целью которой является удаление воды, которая пропитывает осадок. Органическая жидкость предпочтительно имеет температуру испарения ниже 120 °C, обычно ниже 100°C, например 70-90°C. Используемыми органическими жидкостями являются спирты, простые эфиры или их смеси. Предпочтительны спирты, особенно такие, содержащие 1-4 атома углерода. Хорошо пригоден изопропанол.

Промытый осадок затем, на пятой стадии частного способа получения носителя, подвергают высушиванию путем атомизации или отгонки, предпочтительно азеотропной,



чтобы испарить воду и органическую жидкость, не удаленные ранее, до получения порошка носителя.

В результате высушивания получают порошок носителя, который подвергают прокаливанию. Целью прокаливания является удаление при высокой температуре органических примесей в порошке. Прокаливание обычно продолжают до постоянного во времени веса порошка, полностью избегая кристаллизации порошка. Прокаливание можно осуществлять на воздухе (предпочтительно в атмосфере сухого воздуха) в псевдоожиженном слое при температуре ниже температуры кристаллизации порошка. Температура обычно составляет 300-1500 °С, обычно 350-1000 °С, предпочтительно 400-600 °С.

Когда используют носитель, выбираемый из бинарных носителей  $\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4$  и из трехкомпонентных носителей  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4$ , таких как описанные выше в способе полимеризации олефинов в двух расположенных последовательно реакторах, можно также получать полиолефины другие, чем полимер этилена согласно изобретению. Следовательно, изобретение относится также к способу полимеризации олефинов, согласно которому полимеризуют олефин, в случае необходимости, с одним или несколькими сомономерами, в двух расположенных последовательно реакторах в присутствии твердого катализатора, включающего хром на носителе, выбираемом среди бинарных носителей  $\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4$  и трехкомпонентных носителей  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4$ , и сокатализатора, причем в первый реактор подают этилен и, в случае необходимости, сомономер и/или водород, твердый катализатор; реакционную среду первого реактора переносят во второй реактор; во второй реактор, кроме того, вводят этилен и в случае необходимости сомономер и/или водород; и сокатализатор находится по крайней мере в одном из двух реакторов.

Способы полимеризации согласно изобретению могут быть осуществлены согласно любому известному способу в растворе растворителя, которым может быть сам олефин в жидком состоянии, или в суспензии в углеводородном разбавителе, или же в газовой фазе. Хороших результатов достигают при суспензионных полимеризациях.

Принцип полимеризации в двух расположенных последовательно реакторах описан в европейской патентной заявке EP 603 935 (Солвей). Установка может очевидно включать более двух соединенных последовательно реакторов. Способы полимеризации в двух последовательных реакторах предпочтительно реализуют так, чтобы использовать во втором реакторе условия полимеризации (температура, концентрация агента передачи (цепи), такого как водород, концентрация возможного сомономера, концентрация возможного сокатализатора), отличные от таковых, используемых в первом реакторе. Так, получаемый во втором реакторе полимер имеет показатель текучести, отличный от продукта в первом реакторе. Следовательно,

можно делать так, что показатель текучести, получаемый в первом реакторе, более низкий, чем таковой, получаемый во втором реакторе. Наоборот, в первом реакторе можно получать более высокий показатель текучести, чем таковой, получаемый во втором реакторе.

Нижеследующие примеры предназначены для иллюстрации изобретения. Значение символов, используемых в этих примерах, единиц, выражающих указанные величины, и методы измерения этих величин поясняются ниже;

$Ml_2$  = показатель текучести полиэтилена, измеряемый при 190 °С под нагрузкой 2.16 кг, согласно норме ASTM D 1238 (условие E) (1986).

$Ml_5$  = показатель текучести полиэтилена, измеряемый при 190 °С под нагрузкой 5 кг, согласно норме ASTM D 1238 (условие P) (1986).

MVS = стандартная объемная масса полиэтилена, выражаемая в  $\text{кг/м}^3$  и измеряемая согласно норме ИСО 1183 (1987).

$\eta$  = динамическая вязкость полиэтилена, выражаемая в дПа·с и измеряемая при градиенте скорости  $100 \text{ с}^{-1}$  при 190 °С.

ESCR = устойчивость к трещинообразованию под нагрузкой, выражаемая в часах и измеряемая следующим методом: из листа этиленового полимера прессуют десять пластин размерами 125 мм x 12.7 мм x 3.2 мм. В них делают две прорези: первая - в 60 мм у одного конца пластины, вторая - в 15 мм у другого конца пластины. Прорезанные пластины подвергают воздействию постоянного усилия сгиба 7.36 Н, соответствующего напряжению, величина которого ниже такового порога пластической текучести, и одновременно погружают в раствор поверхностно-активного вещества, содержащий 3 мл нонилфеноксиполи(этиленокси)этанола на литр воды, при температуре 60 °С. Отмечают время, по истечении которого образцы разрываются, и рассчитывают среднее время, соответствующее разрыву 50% образцов.

$T_G$  = степень набухания этиленового полимера (безразмерная).

Метод измерения состоит в экструдировании при 190 °С и при градиенте скорости  $100 \text{ с}^{-1}$ , полимера этилена через фильеру длиной 30 мм и диаметром 2 мм и при постоянной скорости экструзии, и в измерении сдвига поршня, необходимого для экструдирования прутка длиной 70 мм. Степень набухания определяют соотношением

$$T_G = 0,5707 \sqrt{e},$$

где "e" обозначает смещение поршня, выражаемое в мм.

Цилиндр и поршень реометра, используемые для этого измерения, отвечают требованиям к реометру, используемому для измерения показателя текучести согласно норме ASTM D 1238 (1986).

P = производительность твердого катализатора, выражаемая в кг полученного полиэтилена на грамм используемого титана.

ПРИМЕР 1 (ссылочный)

В этом примере получают этиленовый полимер в двух соединенных последовательно

реакторах с помощью катализатора на основе титана и измеряют его степень набухания и его устойчивость к трещинообразованию под нагрузкой.

А. Приготовление твердого катализатора

В течение 4 часов при 150°C диэтилат магния вводят во взаимодействие с тетрабутилатом титана в таких количествах, что молярное соотношение титана к магнию равно 2. Затем хлорируют и осаждают полученный продукт реакции путем введения его в контакт с раствором этилалюминийдихлорида в таком количестве, что молярное соотношение алюминия к магнию равно 6,5, в течение 90 минут при 45°C. Таким образом полученное твердое вещество содержит 15,8 мас.% титана, 36,0 мас.% хлора, 2,2 мас.% алюминия и 4,4 мас.% магния.

Б. Полимеризация этилена в двух реакторах

Этилен полимеризуют в установке, включающей два последовательно установленных реактора. В первый реактор непрерывно вводят гексан, триэтилалюминий в качестве сокатализатора, этилен и водород в молярном соотношении водород/этилен = 0,27 и твердый катализатор, полученный в п.А. Температуру поддерживают постоянной при 85°C. Среду полимеризации первого реактора непрерывно извлекают и переносят во второй реактор, в который, кроме того, вводят этилен, водород в молярном соотношении водород/этилен = 0,0085 и бутен в молярном соотношении бутен/этилен 0,31. Температура во втором реакторе составляет 70°C. Производительность P составляет 200. Полученный полимер имеет следующие характеристики:

$$MI_5 = 1,3;$$

$$\eta = 15400;$$

$$T_G = 1,34;$$

$$ESCR = 128;$$

$$MVS = 956.$$

$$\frac{\log(177470/MI_5) - \log 1}{2 - \log(2,53 \times MI_5)} = 0,639.$$

Полученный полимер имеет степень набухания ниже 1,4, тогда как этиленовые полимеры согласно изобретению имеют степень набухания по крайней мере 1,4.

ПРИМЕР 2 (ссылочный)

В этом примере получают полимер этилена в одном реакторе с помощью катализатора на основе титана и циркония согласно методу работы, описанному в патенте Бельгии ВЕ 840378, и измеряют степень его набухания и его устойчивость к трещинообразованию под нагрузкой.

А. Приготовление твердого катализатора

В течение 4 часов при 150°C диэтилат магния вводят во взаимодействие с тетрабутилатом титана и с тетрабутилатом циркония в таких количествах, что молярное соотношение Ti/Mg равно 0,6, а молярное соотношение Zr/Ti равно 1,2. Затем хлорируют и осаждают полученный продукт реакции путем введения его в контакт с раствором изобутилалюминийдихлорида в таком количестве, что молярное соотношение Al/Mg составляет 11, при 45°C. Твердый катализатор смешивают с тетраизопротилатом титана в количестве 150 г на кг твердого катализатора. Таким образом, полученное

твердое вещество содержит 6,4 мас.% титана, 12,6 мас.% циркония, 55,2 мас.% хлора, 2,5 мас.% алюминия и 5,8 мас.% магния.

Б. Полимеризация этилена в одном реакторе

Этилен полимеризуют в одном реакторе. Туда вводят гексан, триизобутилалюминий в качестве сокатализатора, этилен и водород в молярном соотношении водород/этилен 0,09 и полученный в п.А твердый катализатор. Вводят бутен в молярном соотношении бутен/этилен = 0,07. Температуру поддерживают постоянной при 87°C. Производительность P составляет 100. Полученный полимер имеет следующие характеристики:

$$MI_5 = 1,1;$$

$$\eta = 18300;$$

$$T_G = 1,59;$$

$$ESCR = 38;$$

$$MVS = 954.$$

$$\frac{\log(177470/MI_5) - \log 1}{2 - \log(2,53 \times MI_5)} = 0,608.$$

Полученный полимер имеет устойчивость к трещинообразованию под нагрузкой ниже 55 часов, тогда как полимеры этилена согласно изобретению имеют устойчивость к трещинообразованию под нагрузкой по крайней мере 55 часов.

ПРИМЕР 3 (ссылочный)

В этом примере получают полимер этилена в одном реакторе с помощью катализатора на основе хрома на носителе из диоксида кремния и измеряют степень его набухания и его устойчивость к трещинообразованию под нагрузкой.

А. Приготовление твердого катализатора

Используют торговый катализатор EP 30 X фирмы CROSFIELD, содержащий 1 мас.% хрома, нанесенный на диоксид кремния. Катализатор прокалывают в псевдоожиженном слое при 760°C в течение 12 часов в атмосфере сухого воздуха и получают твердый катализатор.

Б. Полимеризация этилена в одном реакторе

Этилен полимеризуют в одном реакторе. В него вводят изобутан, этилен и гексен в молярном соотношении гексен/этилен = 0,017 и твердый катализатор, полученный в п. А. Общее давление в реакторе и температуру поддерживают постоянными при значении 4,2 МПа и 103°C соответственно. Полученный полимер имеет следующие характеристики:

$$MI_5 = 0,86;$$

$$\eta = 17900;$$

$$T_G = 1,67;$$

$$ESCR = 24;$$

$$MVS = 954,0.$$

$$\frac{\log(177470/MI_5) - \log 1}{2 - \log(2,53 \times MI_5)} = 0,639.$$

Полученный полимер имеет устойчивость к трещинообразованию под нагрузкой ниже 55 часов, в то время как полимеры этилена согласно изобретению имеют устойчивость к трещинообразованию под нагрузкой по крайней мере 55 часов.

ПРИМЕР 4 (согласно изобретению)

В этом примере получают полимер этилена согласно изобретению с помощью первого способа получения согласно

изобретению.

А. Приготовление твердого катализатора

В течение 4 часов при 150°C диэтилат магния вводят во взаимодействие с тетрабутилатом титана и с тетрабутилатом циркония в таких количествах, что молярное соотношение Ti/Mg = 0,4 и молярное соотношение Zr/Ti = 3. Затем хлорируют и осаждают таким образом полученный продукт реакции путем введения его в контакт при 45°C с раствором изобутилалюминийдихлорида в таком количестве, что молярное соотношение Al/Mg = 8,4. Таким образом, полученное твердое вещество содержит 4,4 мас.% титана, 14,9 мас.% циркония, 50,2 мас.% хлора, 2,4 мас.% алюминия и 8,0 мас.% магния.

Б. Полимеризация этилена в двух реакторах

Этилен полимеризуют в установке, включающей два последовательно расположенных реактора. В первый реактор непрерывно вводят гексан, триэтилалюминий в качестве сокатализатора, этилен и водород в молярном соотношении водород/этилен = 0,37 и твердый катализатор, полученный в п.А. Температуру поддерживают постоянной при 85°C. Полимеризационную среду первого реактора непрерывно отбирают и переносят во второй реактор, в который, кроме того, вводят этилен, водород в молярном соотношении водород/этилен = 0,0125 и бутен в молярном соотношении бутен/этилен = 0,2. Температура во втором реакторе составляет 80°C. Производительность P составляет 213. Массовое соотношение полимера, получаемого в первом реакторе, к полимеру, получаемому во втором реакторе, составляет 45,6/54,4. Полученный полимер имеет следующие характеристики:

MI<sub>5</sub> - 1,5;

η = 12800;

T<sub>G</sub> = 1,49;

ESCR = 143;

MVS = 955.

$$\frac{\log(177470/MI_5) - \log 1}{2 - \log(2,53 \times MI_5)} = 0,680.$$

ПРИМЕР 5 (согласно изобретению)

В этом примере получают полимер этилена согласно изобретению с помощью второго способа получения согласно изобретению.

А. Приготовление смеси твердых катализаторов

А.1. Приготовление первого твердого катализатора на основе титана

В течение 4 часов при 150°C диэтилат магния вводят во взаимодействие с тетрабутилатом титана в таких количествах, что молярное соотношение титана к магнию равно 2. Затем хлорируют и осаждают полученный продукт реакции путем введения его в контакт с раствором этилалюминийдихлорида в таком количестве, что молярное соотношение Al/Mg = 6,5, в течение 90 минут при 45°C. Таким образом, полученное твердое вещество содержит 15,8 мас.% титана, 36,0 мас.% хлора, 2,2 мас.% алюминия и 4,4 мас.% магния.

А. 2. Приготовление второго твердого катализатора на основе титана и циркония

В течение 4 часов при 150°C диэтилат

магния вводят во взаимодействие с тетрабутилатом титана и с тетрабутилатом циркония в таких количествах, что молярное соотношение Ti/Mg = 0,6 и молярное соотношение Zr/Ti = 2. Затем хлорируют и осаждают полученный продукт реакции путем введения его в контакт с раствором изобутилалюминийдихлорида в таком количестве, что молярное соотношение Al/Mg = 14, сначала при 45°C, затем при 60°C. Таким образом, полученное твердое вещество содержит 5,4 мас.% титана, 16,3 мас.% циркония, 52,6 мас.% хлора, 2,4 мас.% алюминия и 4,1 мас.% магния.

А.3. Приготовление смеси

Полученное в п. А. 1. твердое вещество смешивают с полученным в п.А.2. твердым веществом в таких количествах, что молярное соотношение титана, происходящего из первого твердого катализатора, к титану, происходящему из второго твердого катализатора, составляет 1,5.

Б. Полимеризация этилена в двух реакторах

Этилен полимеризуют в установке, включающей два последовательно расположенных реактора. В первый реактор непрерывно вводят гексан, триэтилалюминий в качестве сокатализатора, этилен и водород в молярном соотношении водород/этилен = 0,32 и смесь твердых катализаторов, полученную в п.А.3. Общее давление в реакторе и температуру поддерживают постоянными при значении 3,2 МПа и 85°C соответственно. Полимеризационную среду первого реактора непрерывно извлекают и переносят во второй реактор, в который, кроме того, вводят этилен, водород в молярном соотношении водород/этилен = 0,0185 и бутен в молярном соотношении бутен/этилен = 0,35. Общее давление в реакторе составляет 3,0 МПа. Температура во втором реакторе составляет 75°C. Производительность P составляет 111. Полученный полимер имеет следующие характеристики:

MI<sub>2</sub> = 0,32;

η = 15300;

T<sub>G</sub> = 1,43;

ESCR = 109;

MVS = 956,4;

MI<sub>5</sub> = 1,5 г/10 мин

$$\frac{\log(177470/MI_5) - \log 1}{2 - \log(2,53 \times MI_5)} = 0,625.$$

ПРИМЕР 6 (согласно изобретению)

В этом примере получают полимер этилена согласно изобретению с помощью третьего способа получения согласно изобретению.

А. Приготовление твердого катализатора А. 1.

К раствору тетраэтилата кремния в этаноле при температуре 10°C добавляют водный 1 М раствор соляной кислоты, чтобы получить рН 1. Исползуемые количества составляют: 34,7 г тетраэтилата кремния, 41,7 г этанола, 18,9 г воды и 11,5 г соляной кислоты. Затем таким образом полученную реакционную среду подвергают созреванию при 60°C в течение 2 часов.

А. 2.

Параллельно готовят водный раствор, содержащий 62,5 г гидратированного нитрата

аммония, 17.1 г фосфорной кислоты и 33.3 г воды. После этого таким образом полученный раствор добавляют к полученной в п.А.1. реакционной среде при интенсивном перемешивании и температуре 10°C.

А. 3.

К 500 г водного раствора гидроксида аммония с pH = 8, термостатируемого при 10°C, добавляют полученную в п. А.2. смесь, поддерживая pH-значение постоянным, равным 8, чтобы осуществить желатинирование. Гель подвергают созреванию при pH = 8 в течение 2 часов при перемешивании и при 60°C.

А. 4.

Затем гель промывают водой и потом с помощью изопропанола и получают суспензию геля.

А. 5.

Полученный в п.А. 4. гель высушивают путем атомизации до получения порошка.

А. 6.

Полученный в п.А. 5. порошок прокаливают в псевдооживленном слое при продувке сухим воздухом в течение 4 часов при 500°C. Получают порошок, включающий: 15.6 мас.% кремния, 15.1 мас.% алюминия; 16.3 мас.% фосфора.

А.7.

Полученный в п.А. 6. носитель смешивают с ацетилацетонатом хрома в таком количестве, что смесь содержит 0.7 мас.% хрома. Затем таким образом полученную смесь обрабатывают в псевдооживленном слое при 150°C и в течение 2 часов при продувке сухим воздухом. После этого ее прокаливают в псевдооживленном слое при 600°C в течение 10 часов в токе сухого воздуха и получают твердый катализатор, который имеет следующие характеристики:

удельная поверхность = 407 м<sup>2</sup>/г;

объем пор = 2.20 см<sup>3</sup>/г;

температура кристаллизации выше 700°C.

Б. Полимеризация этилена в одном реакторе

Этилен полимеризуют в одном реакторе. В него вводят непрерывно изобутан, этилен, водород в молярном соотношении водород/этилен = 0.046 и гексен в молярном соотношении этилен/гексен = 0.003 и полученный в п.А твердый катализатор. Общее давление в реакторе и температуру поддерживают постоянными при значении 3.8 МПа и 107°C соответственно. Полученный полимер имеет следующие характеристики:

MI<sub>5</sub> = 0,58;

η = 18000;

T<sub>G</sub> > 1,5;

ESCR = 111;

MVS = 955,8.

$$\frac{\log(177470/MI_5) - \log 1}{2 - \log(2,53 \times MI_5)} = 0,671.$$

ПРИМЕР 7 (согласно изобретению)

В этом примере получают полимер этилена согласно изобретению с помощью четвертого способа получения согласно изобретению.

А. Приготовление твердого катализатора

Используют твердый катализатор примера 6, который прокаливают в псевдооживленном слое при 815°C в течение 16 часов в сухом воздухе.

Б. Полимеризация этилена в двух реакторах

Способ полимеризации в двух последовательных реакторах был проведен в одном реакторе в две отдельные стадии за счет промежуточного снижения давления и восстановления снова рабочих параметров.

Получение первого полимера (I)

В автоклав емкостью 3 л, снабженный мешалкой, вводят 108 мг катализатора.

Температуру полимеризации доводят до 80°C и поддерживают постоянной в течение полимеризации. Затем туда же вводят этилен. Парциальное давление этилена поддерживают постоянным при значении 5.8 бара. Вводят 6.7 г гексена, затем 0.67 г каждый раз, когда получают 50 г ПЭ (для поддержания постоянным соотношения гексен/этилен). Соотношение гексен/этилен = 0.11. Спустя 68 минут, автоклав дегазируют до давления 6 бар. Получают 162 г полимера (I).

Получение второго полимера (II)

В автоклав добавляют 1 л изобутана.

Температуру доводят до 98°C и поддерживают ее постоянной в течение времени полимеризации. Затем вводят одну дозу водорода для получения молярного соотношения водород/этилен в жидкой фазе = 0.22. После этого вводят сокатализатор (триэтилбор) в автоклав в таком количестве, что молярное соотношение триэтилбор/хром составляет 3.8. Парциальное давление этилена поддерживают постоянным при значении 3.5 бара до получения дополнительного количества 162 г полимера (II). После дегазации в автоклаве получают 324 г смеси полимеров (I) и (II). Катализатор имеет активность 33000 и 93000 соответственно в блоках (I) и (II). Активность выражают в г полиэтилена / г катализатора · час · [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>].

Свойства полимера после гранулирования следующие:

MI<sub>5</sub> = 0,49;

η = 14000;

T<sub>G</sub> = 1,9;

MVS = 954,4.

$$\frac{\log(177470/MI_5) - \log 1}{2 - \log(2,53 \times MI_5)} = 0,711.$$

### Формула изобретения:

1. Гомо- или сополимеры этилена, отличающиеся тем, что имеют степень набухания по крайней мере 1,4, устойчивость к трещинообразованию под нагрузкой по крайней мере 55 ч и показатель текучести по крайней мере 0,2 г/10 мин.

2. Гомо- или сополимеры этилена по п.1, отличающиеся тем, что имеют показатель текучести (MI<sub>5</sub>), выражаемый в г/10 мин, и динамическую вязкость η, выражаемую в дПа · с и измеряемую при градиенте скорости 100 с<sup>-1</sup> при 190°C, отвечающие соотношению

$$\frac{\log(177470/MI_5) - \log 1}{2 - \log(2,53 \times MI_5)} \geq 0,55.$$

3. Гомо- или сополимеры этилена по п.1 или 2, отличающиеся тем, что имеют стандартную объемную массу 952 - 958 кг/м<sup>3</sup>.

4. Гомо- или сополимеры этилена по любому из пп.1 - 3, отличающиеся тем, что содержат 0,1 - 10 мас.% сомономера,

выбираемого среди бутена, гексена и их смесей.

5. Способ получения гомо- или сополимеров этилена по любому из пп.1 - 4 путем полимеризации этилена в случае необходимости с одним или несколькими сомономерами в двух соединенных последовательно реакторах в присутствии твердого катализатора, отличающийся тем, что используют твердый катализатор, включающий титан и цирконий в молярном соотношении  $Zr / Ti$  по крайней мере 2, и сокатализатор, причем в первый реактор подают этилен, в случае необходимости сомономер и/или водород, твердый катализатор и сокатализатор, реакционную среду первого реактора переносят во второй реактор и во второй реактор, кроме того, вводят этилен, в случае необходимости сомономер и/или водород.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что твердый катализатор содержит 0,5 - 10 мас. % титана, 5 - 40 мас.% циркония, 20 - 80 мас.% галогена, 1 - 30 мас.% магния и 0,5 - 10 мас.% алюминия.

7. Способ получения гомо- или сополимеров этилена по любому из пп.1 - 4 путем полимеризации этилена в случае необходимости с одним или несколькими сомономерами в двух соединенных последовательно реакторах в присутствии твердого катализатора, отличающийся тем, что полимеризацию осуществляют в присутствии первого твердого катализатора, содержащего титан в качестве единственного активного элемента, и второго твердого катализатора, содержащего титан и цирконий в качестве активных элементов, и сокатализатора, причем в первый реактор вводят этилен, в случае необходимости сомономер и/или водород, первый и второй твердые катализаторы и сокатализатор, реакционную среду первого реактора переносят во второй реактор и во второй реактор, кроме того, вводят этилен, в случае необходимости сомономер и/или водород.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что первый твердый катализатор состоит по существу из 10 - 30 мас.% титана, 20 - 60 мас.% галогена, 0,5 - 20 мас.% магния и 0,1 - 10 мас.% алюминия, а второй твердый катализатор состоит по существу из 0,5 - 10 мас.% титана, 5 - 40 мас.% циркония, 20 - 80 мас.% галогена, 1 - 30 мас.% магния и 0,5 - 10 мас.% алюминия.

9. Способ по пп.5 и 7, отличающийся тем, что используют твердый катализатор, который

получают путем введения во взаимодействие на первой стадии кислородсодержащего магнийорганического соединения с кислородсодержащим титанорганическим соединением и, возможно, с кислородсодержащим цирконийорганическим соединением до получения жидкого комплекса с последующей обработкой полученного жидкого комплекса на второй стадии с помощью галогенсодержащего алюминийорганического соединения общей формулы  $AlR_nX_{3-n}$ , в которой R обозначает углеводородный радикал, X обозначает галоген и n составляет величину менее 3, и осаждением жидкого комплекса в виде твердого каталитического комплекса.

10. Способ получения гомо- или сополимеров этилена по любому из пп.1 - 4 путем полимеризации этилена в случае необходимости с одним или несколькими сомономерами в присутствии твердого катализатора, содержащего хром на носителе, и, возможно, в присутствии сокатализатора - триалкилбора, отличающийся тем, что полимеризацию осуществляют в присутствии катализатора, содержащего хром на носителе, содержащем по крайней мере два компонента, выбираемых из диоксида кремния, оксида алюминия и фосфата алюминия, возможно, в присутствии сокатализатора и/или водорода, и полимеризацию проводят в одном или двух реакторах.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что полимеризуют этилен, в случае необходимости, с одним или несколькими сомономерами в двух расположенных последовательно реакторах в присутствии катализатора и сокатализатора, причем в первый реактор подают этилен, в случае необходимости сомономер и/или водород и твердый катализатор, реакционную среду первого реактора переносят во второй реактор, в который вводят этилен и в случае необходимости сомономер и/или водород, и сокатализатор находится по крайней мере в одном из двух реакторов.

12. Способ по п. 10 или 11, отличающийся тем, что твердый катализатор включает 0,05 - 10 мас.% хрома и носитель содержит диоксид кремния (X), оксид алюминия (Y) и фосфат алюминия (Z) в молярном соотношении (X) : (Y) : (Z) = (10 - 95) : (1 - 80) : (1 - 85).

13. Способ по любому из пп.10 - 12, отличающийся тем, что сокатализатором является триалкилбор, причем алкильный радикал содержит до 20 атомов углерода.