



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 23/06 (2021.08); C08L 23/0815 (2021.08); F16L 9/12 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2019110775, 08.09.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
08.09.2017Дата регистрации:  
18.11.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
12.09.2016 EP 16188326.9

(43) Дата публикации заявки: 12.10.2020 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 18.11.2021 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 12.04.2019(86) Заявка РСТ:  
EP 2017/072595 (08.09.2017)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2018/046668 (15.03.2018)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО  
"Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

СУХАО-ИН, Наттапорн (ТН),  
КЛОМКАМОЛ, Варахад (ТН),  
САМПХАВАМОНТРИ, Патчарин (ТН)

(73) Патентообладатель(и):

ТАЙ ПОЛИЭТИЛЕН КО., ЛТД. (ТН),  
ЭсСиДжи КЕМИКАЛЗ КО., ЛТД. (ТН)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2539594 C2, 20.01.2015. EP  
1460105 A1, 20.03.2003. US 2004204542 A1,  
14.10.2004. RU 2271373 C2, 10.03.2006. RU  
2237686 C2, 10.10.2004. WO 2010025342 A2,  
04.03.2010.

## (54) БИМОДАЛЬНАЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ И СОДЕРЖАЩАЯ ЕЕ ТРУБА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для изготовления труб. Бимодальная полиэтиленовая композиция включает гомополимерную фракцию полиэтилена с низкой молекулярной массой и сополимерную фракцию полиэтилена с высокой молекулярной массой. Сополимерная фракция полиэтилена содержит от 0,5 до 1 мол.%  $\alpha$ -олефинового C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-сомономера относительно общего количества мономеров. Бимодальная полиэтиленовая композиция имеет растворимую фракцию согласно аналитическому методу

элюционного фракционирования при повышении температуры в 1,2,4-трихлорбензоле с 300 млн<sup>-1</sup> бутилированного гидрокситолуола при температуре 150°C от 3 до 5,9 вес.%. Предложена также труба, содержащая указанную бимодальную полиэтиленовую композицию. Технический результат заключается в улучшении сопротивления напору и устойчивости к медленному росту трещин труб. 2 н. и 4 з.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08L 23/06* (2006.01)  
*C08L 23/08* (2006.01)  
*F16L 9/12* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C08L 23/06 (2021.08); C08L 23/0815 (2021.08); F16L 9/12 (2021.08)*(21)(22) Application: **2019110775, 08.09.2017**(24) Effective date for property rights:  
**08.09.2017**Registration date:  
**18.11.2021**

Priority:

(30) Convention priority:  
**12.09.2016 EP 16188326.9**(43) Application published: **12.10.2020 Bull. № 29**(45) Date of publication: **18.11.2021 Bull. № 32**(85) Commencement of national phase: **12.04.2019**(86) PCT application:  
**EP 2017/072595 (08.09.2017)**(87) PCT publication:  
**WO 2018/046668 (15.03.2018)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO  
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**SUCHAO-IN, Natthaporn (TH),  
KLOMKAMOL, Warachad (TH),  
SAMPHAWAMONTRI, Patcharin (TH)**

(73) Proprietor(s):

**THAI POLYETHYLENE CO., LTD. (TH),  
SCG CHEMICALS CO., LTD. (TH)**(54) **BIMODAL POLYETHYLENE COMPOSITION AND PIPE CONTAINING IT**

(57) Abstract:

FIELD: pipe making.

SUBSTANCE: invention can be used for pipe making. A bimodal polyethylene composition includes a homopolymer polyethylene fraction with low molecular weight and a copolymer polyethylene fraction with high molecular weight. The copolymer polyethylene fraction contains from 0.5 to 1 mol.% of  $\alpha$ -olefin C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-comonomer relatively to the total number of monomers. The bimodal polyethylene composition has a soluble fraction according to an

analytical method for elution fractionation at a temperature increase in 1,2,4-trichlorobenzene with 300 million<sup>-1</sup> of butylated hydroxytoluene at a temperature of 150°C from 3 to 5.9 wt.%. a pipe containing the specified bimodal polyethylene composition is also proposed.

EFFECT: improvement of pressure resistance and resistance to low growth of pipe cracks.

6 cl, 2 tbl, 2 ex

Настоящее изобретение относится к бимодальной полиэтиленовой композиции и содержащей ее трубе.

В технологии хорошо известны многообразные полиэтиленовые трубы.

Полиэтиленовые трубы широко используются в промышленных вариантах применения, таких как подача газа или жидкости. Хотя в технологии известно множество различных полиэтиленовых композиций, все еще существует потребность в создании новых полиэтиленовых композиций, которые могут быть использованы для получения труб, и которые полезны для улучшения их свойств.

После выхода на рынок PE100 материал был усовершенствован и дополнительно разработан в плане других свойств относительно создания более крупных размеров и стенок с большей толщиной. Из-за большей толщины стенок у производителей возникали проблемы, связанные с провисанием материала в процессе экструзии. Затем были разработаны сорта PE100 с низким провисанием.

Несколько лет назад к материалу PE100 были предъявлены новые требования, сосредоточенные на свойствах труб в отношении распространения трещин вследствие жестких условий обращения во время процесса протаскивания трубы через грунт. Речь идет о материале с высокой устойчивостью к растрескиванию под действием напряжений (RC), который предотвращает развитие трещины путем снижения плотности. Это значит, что любые надрезы, образованные во время монтажа, должны с гораздо меньшей вероятностью инициировать растрескивание, и что скорость роста любых трещин, которые возникают, будет резко снижена. Основное отличие состоит в превосходной характеристике устойчивости к медленному росту трещины (SCG), вплоть до более 1 года, сравнительно с материалом PE100 3-его поколения только с 500 часами.

Патентный документ US 2010/0092709 A1 раскрывает мультимодальную полиэтиленовую смолу, пригодную для изготовления толстостенной трубы, которая получается способом, в котором вторая стадия способа представляет собой сополимеризацию, проводимую при высокой температуре при низком отношении сомономера к этилену и низком отношении водорода к этилену.

Патентный документ US 2010/0035008 A1 относится к трубе или дополнительному трубному изделию, включающим полиэтиленовую композицию, которая сформирована первой этиленовой гомо- или сополимерной фракцией и второй этиленовой гомо- или сополимерной фракцией, причем первая фракция имеет более низкую среднюю молекулярную массу, чем вторая фракция.

Патентный документ US 2009/0304966 A1 раскрывает бимодальную полиэтиленовую смолу, пригодную для использования в вариантах применения смолы для труб, которая получается в двухреакторном каскаде способом суспензионной полимеризации с использованием каталитической системы Циглера-Натта в присутствии алкоксисиланового модификатора.

Патентный документ WO 2008/006487 A1 относится к полиэтиленовой композиции, имеющей плотность по меньшей мере  $0,946 \text{ г/см}^3$  и показатель текучести расплава  $MI_5$  от 0,05 до 2 г/10 минут, содержащей две различных полиэтиленовых фракции.

Патентный документ WO 2013/101767 A2 относится к бимодальной полимерной композиции полиэтилена высокой плотности, имеющей плотность около  $0,945 \text{ г/см}^3$ , содержащей два различных полиэтиленовых полимера с различной плотностью.

Патентный документ EP 1 041 113 A1 относится к мультимодальной композиции полиэтилена высокой плотности, содержащей по меньшей мере 20% по весу фракции с высокой молекулярной массой, имеющей плотность  $0,930 \text{ г/см}^3$  или менее, и показатель

текучести расплава при высокой нагрузке 0,40 г/10 минут или менее.

Хотя известны и применяются трубы с многообразными составами, все еще существует потребность в усовершенствованных прочных материалах, в особенности для транспортных и распределительных трубопроводных систем для газов и воды. Желательно, что материалы должны проявлять повышенную долговечность и/или долговременную устойчивость.

Что касается свойств полимеров, то чем выше плотность полиэтилена, тем выше будет длительная гидростатическая прочность. Чтобы повысить устойчивость полиэтиленовых труб к растрескиванию под действием напряжений, следует сосредоточиться на повышении молекулярной массы или снижении плотности полимера. Когда плотность снижается, неблагоприятно ухудшается жесткость полиэтилена.

Другими словами, цель настоящего изобретения состоит в создании бимодальных полиэтиленовых композиций, преодолевающих недостатки прототипа, в частности, композиций, которые могут быть использованы для изготовления труб, и которые пригодны для улучшения их сопротивления напору и устойчивости к медленному росту трещины (SCG).

Эта цель достигается посредством бимодальной полиэтиленовой композиции, содержащей гомополимерную фракцию полиэтилена с низкой молекулярной массой и сополимерную фракцию полиэтилена с высокой молекулярной массой, имеющую содержание  $\alpha$ -олефинового C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-сомономера от 0,25 до 3 мол.%, относительно общего количества мономера, содержащегося в сомономерной фракции полиэтилена с высокой молекулярной массой, причем содержание полиэтилена с низкой молекулярной массой составляет от 50-60 вес.%, в расчете на общий вес бимодальной полиэтиленовой композиции; и бимодальная полиэтиленовая композиция имеет растворимую фракцию согласно аналитическому методу Элюционного Фракционирования при Повышении Температуры (Temperature Rising Elution Fractionation, TREF), в 1,2,4-трихлорбензоле с 300 млн<sup>-1</sup> бутилированного гидрокситолуола при температуре 150°C менее 6 вес.%.

Термин «бутилированный гидрокситолуол» подразумевает 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол.

В частности, в настоящем изобретении получены данные, что выбором конкретной структуры полимера можно получить смолы, имеющие превосходную устойчивость к растрескиванию под действием напряжений, с другими свойствами, соответствующими продукту PE112RC.

В этом отношении бимодальный полимер представляет собой полимерный материал, который, в принципе, состоит из двух однородно смешанных полимеров (то есть, первой полимерной фракции, смешанной со второй полимерной фракцией), имеющих различную молекулярную массу, в частности, имеющих различную средневзвешенную молекулярную массу.

Термин «полиэтилен с низкой молекулярной массой» подразумевает полиэтилен, предпочтительно полиэтиленовый гомополимер, имеющий средневзвешенную молекулярную массу (Mw) от 25000 до 80000 г/моль. Термин «полиэтилен с высокой молекулярной массой» подразумевает полиэтилен (или полиэтиленовый сополимер), имеющий средневзвешенную молекулярную массу от 130000 до 1200000 г/моль.

Гомополимер представляет собой полимер, состоящий из мономерных структурных единиц только одного типа. Подобным образом, сополимер представляет собой полимер, который сформирован из сомономерных структурных единиц более чем одного типа. Соответствующий изобретению полиэтиленовый сополимер образован смешением этиленовых мономеров с еще одним  $\alpha$ -олефином в количестве от 0,25 до 3 мол.%.

Средневзвешенная молекулярная масса бимодальной полиэтиленовой композиции (или соответствующих компонентов ее) определяется с использованием геле-проникающей хроматографии (GPC). Для этой цели около 8 мг образца растворяли в 80 мл 1,2,4-трихлорбензола при температуре 160°C в течение 90 минут. Затем раствор образца, 200 мкл, впрыскивали в колонку высокотемпературной GPC с инфракрасным детектором IR5 (Polymer Char, Испания), с расходом потока 0,5 мл/минуту при температуре 145°C в зоне колонки и 160°C в зоне детектора. Полученные этим путем данные были обработаны с использованием пакета программ GPC One®, Polymer Char, Испания.

В предпочтительном варианте исполнения бимодальная полиэтиленовая композиция имеет плотность от 0,945 до 0,965 г/см<sup>3</sup>, более предпочтительно от 0,952 до 0,965 г/см<sup>3</sup>, и наиболее предпочтительно от 0,955 до 0,963 г/см<sup>3</sup>, и значение MI<sub>5</sub> от 0,10 до 0,50 г/10 минут, более предпочтительно от 0,15 до 0,35 г/см<sup>3</sup>, и наиболее предпочтительно от 0,18 до 0,28 г/см<sup>3</sup>.

Плотность полиэтиленовой композиции (или ее компонентов) измеряли наблюдением уровня, до которого таблетка погружается в столб жидкости в градиентной трубе, по сравнению со стандартами известной плотности. Этот метод представляет собой определение твердых пластиков после отжига при температуре 120°C согласно стандарту ISO 1183.

Показатель текучести расплава (MI<sub>5</sub>) был определен согласно стандарту ISO 1133 и выражен в г/10 минут, и описывает текучесть полимера в условиях испытания при температуре 190°C и под нагрузкой 5 кг.

Кроме того, может быть предпочтительным, чтобы бимодальная полиэтиленовая композиция содержала от 50 до 60 вес.%, в расчете на общий вес бимодальной полиэтиленовой композиции, гомополимерной фракции полиэтилена с низкой молекулярной массой, и от 40 до 50 вес.%, в расчете на общий вес бимодальной полиэтиленовой композиции, сополимерной фракции полиэтилена с высокой молекулярной массой.

В предпочтительном варианте исполнения бимодальная полиэтиленовая композиция имеет растворимую фракцию согласно методу Элюционного Фракционирования при Повышении Температуры в 1,2,4-трихлорбензоле с 300 млн<sup>-1</sup> бутилированного гидрокситолуола при температуре 150°C от 2 до 5,9 вес.%.

Бимодальная полиэтиленовая композиция предпочтительно имеет растворимую фракцию согласно методу Элюционного Фракционирования при Повышении Температуры в 1,2,4-трихлорбензоле с 300 млн<sup>-1</sup> бутилированного гидрокситолуола при температуре 150°C от 3 до 5,9 вес.%.

Более предпочтительно, чтобы сополимерная фракция полиэтилена с высокой молекулярной массой имела содержание α-олефинового C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-сомономера от 0,25 до 2 мол.%, относительно общего количества мономера, содержащегося в сомономерной фракции полиэтилена с высокой молекулярной массой.

Предпочтительно, чтобы сополимерная фракция полиэтилена с высокой молекулярной массой имела содержание α-олефинового C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-сомономера от 0,5 до 1 мол.%, относительно общего количества мономера, содержащегося в сомономерной фракции полиэтилена с высокой молекулярной массой.

Также предпочтительно, чтобы полиэтилен с низкой молекулярной массой составлял

от 50 до 55 вес.%, в расчете на общий вес бимодальной полиэтиленовой композиции.

Кроме того, предпочтительно, чтобы полиэтилен с высокой молекулярной массой составлял от 45 до 50 вес.%, в расчете на общий вес бимодальной полиэтиленовой композиции.

5 Кроме того, предпочтительно, чтобы  $\alpha$ -олефиновый  $C_4$ - $C_{10}$ -сомономер выбирался из 1-бутена, 1-гексена, 1-октена, 1-децена, или их смесей, предпочтительно 1-гексена.

Наконец, цель достигается посредством трубы, содержащей соответствующую изобретению бимодальную полиэтиленовую композицию.

10 В этом отношении предпочтительно, чтобы труба по существу состояла из бимодальной полиэтиленовой композиции, чем подразумевается, что труба, помимо соответствующей изобретению бимодальной полиэтиленовой композиции, содержит только компоненты типа и в количестве, не оказывающих существенного вредного влияния на свойства трубы, в частности, в отношении сопротивления напору и устойчивости к медленному росту трещины. В особенности предпочтительно, чтобы  
15 соответствующая изобретению труба состояла из бимодальной полиэтиленовой композиции.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения, а именно, в отношении соответствующей изобретению бимодальной полиэтиленовой композиции, а также в отношении полученной из нее соответствующей изобретению трубы, «содержащий»  
20 подразумевает «состоящий из».

Вышеуказанные варианты исполнения, упомянутые как предпочтительные, приводят к еще более улучшенным свойствам в отношении устойчивости к высокому давлению и к более улучшенным характеристикам устойчивости к медленному росту трещины.

25 В плане изобретения, труба представляет собой трубчатую секцию или полый цилиндр, обычно, но не обязательно, с круглым поперечным сечением, используемую главным образом для транспортирования материалов, которые могут течь - жидкостей или газов (текучих сред), суспензий, порошков и масс мелких твердых веществ - из одного места в еще одно место.

30 Авторами настоящего изобретения неожиданно было обнаружено, что соответствующая изобретению бимодальная полиэтиленовая композиция позволяет получать трубы, имеющие улучшенные механические свойства.

Полиэтиленовый монополимер с низкой молекулярной массой (LMW), используемый в соответствующей изобретению композиции, имеет заданную растворимую фракцию в TREF-измерении во время полимеризации, которая является одним из ключевых  
35 факторов для регулирования баланса устойчивости к высокому давлению и SCG. Отделение LMW-полимера является одной из уникальностей в полимеризации способом суспензионной полимеризации. Авторы настоящего изобретения используют этот способ для получения HDPE-полимера.

40 Далее изобретение будет описано более подробно со ссылкой на конкретные примеры, в которых варианты исполнения в соответствии с изобретением показаны и сравниваются с примерами из прототипа (сравнительными примерами).

#### **Определения и методы измерения**

##### **а) Плотность**

45 Плотность измерена согласно стандарту ISO 1183 и выражена в единицах  $г/см^3$ .

##### **б) Показатель текучести расплава**

Показатель текучести расплава (MI) определяется согласно стандарту ISO1133 при температуре 190°C, и выражается в г/10 минут. Нагрузка, при которой определяется

показатель текучести расплава, обозначается подстрочным символом, например,  $MI_2$  измеряется при нагрузке 2,16 кг,  $MI_5$  измеряется при нагрузке 5 кг.

с) Содержание сомономера

Для определения содержания сомономера в полиэтиленовом сополимере использовали количественный метод  $^{13}C$ -ЯМР. Характеристические сигналы, соответствующие введению 1-бутена и/или 1-гексена, были идентифицированы и рассчитаны для получения количества сомономера в полимере.

д) Кристалличность

Кристалличность часто используется для охарактеризования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) согласно стандарту ASTM D 3418. Образцы были идентифицированы по максимальной температуре и энтальпии, а также % кристалличности рассчитывался по площади пика.

е) Растворимая фракция

Для охарактеризования распределения компонентов по химическому составу в полиэтиленовом образце использовали прибор для Элюционного Фракционирования при Повышении Температуры (TREF) с инфракрасным (IR, ИК) детектором от фирмы Polymer Char S.A., Валенсия, Испания. Около 50 мг образца растворяли в 20 мл 1,2,4-трихлорбензола с 300  $мл^{-1}$  бутилированного гидрокситолуола (БНТ) при 150°C в течение 60 минут. Раствор впрыскивали в TREF-колонку и стабилизировали при 95°C в течение 45 минут. Затем начинали процесс охлаждения с постоянной скоростью 0,5°C/минуту от 95 до 35°C. Колонку выдерживали при температуре 35°C в течение около 10 минут, затем начинали вымывание растворимой фракции с величиной расхода потока 1 мл/минуту при этой температуре в течение дополнительных 10 минут. Данные о растворимой фракции были зарегистрированы и представляли аморфную фракцию с низкой молекулярной массой. Затем начинали процесс вымывания кристаллического полимера с величиной расхода потока 1,0 мл/минуту при температуре от 35°C до 120°C со скоростью нагревания 1,0°C/минуту. С помощью ИК-детектора непрерывно регистрировали TREF-хроматограмму во время процесса вымывания.

ф) Гель-проникающая хроматография (GPC)

Около 8 мг образца растворяли в 8 мл 1,2,4-трихлорбензоле при температуре 160°C в течение 90 минут. Затем раствор образца, 200 мкл, впрыскивали в колонку высокотемпературной GPC с инфракрасным детектором IR5 (Polymer Char, Испания), с расходом потока 0,5 мл/минуту при температуре 145°C в зоне колонки и 160°C в зоне детектора. Полученные этим путем данные были обработаны с использованием пакета программ GPC One®, Polymer Char, Испания.

г) Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение (MWD)

Средневзвешенную молекулярную массу ( $M_w$ ), среднечисленную молекулярную массу ( $M_n$ ) и Z-среднюю молекулярную массу ( $M_z$ ) в г/моль анализировали методом гель-проникающей хроматографии (GPC). Молекулярно-массовое распределение рассчитывали по соотношению  $M_w/M_n$ .

h) Eta747

Измерение вязкости при сдвиговом напряжении 747 Па выполняли на ротационном реометре DHR-3 с регулируемым напряжением фирмы TA instrument. Использовали геометрию с параллельными пластинами в 25 мм при измерительном зазоре 1,8 мм. Образец расплавляли в условиях компрессионного формования при 190°C в течение 5 минут. К образцу прилагали напряжение ползучести 747 Па в атмосфере азота при температуре 190°C. Механическое напряжение как меру деформации ( $\gamma$ ) отслеживали

как функцию времени. Значение  $\text{Eta}_{747}$  рассчитывали по величине деформации при времени наступления установившейся ползучести.

i) Ударная прочность по Шарпи

Ударная прочность по Шарпи определяется согласно стандарту ISO179 при 23°C, 0°C и -30°C, и выражается в единицах кДж/м<sup>2</sup>.

j) Тест на ускоренную ползучесть (АСТ)

Испытание выполняется способом фирмы HESSEL Ingenieurtechnik GmbH согласно стандарту PAS1075, и выражается по измеренному времени в часах (h).

k) Соппротивление напору

Соппротивление напору оценивали на трубах SDR 11 диаметром 32 мм, полученных с использованием экструдеров CINCINNATI, согласно стандарту ISO 1167. Время до разрушения определяется в часах.

l) Оценочный LPL

Срок службы трубы до 50 лет оценивали согласно стандарту ISO 9080 при температуре 20°C, 60°C и 80°C. Нижний доверительный предел (LPL) прогнозируемой прочности трубы при наблюдаемом уровне напряжения оценивался в 50 лет.

**Примеры**

Для получения сравнительной (Comp.) и соответствующей изобретению (Inv.) бимодальной PE-смолы способ полимеризации и процедура обычно являются такими же, как в суспензионном СХ-процессе. Кроме того, используется катализатор Циглера-Натта. Тип сомономера был представлен 1-гексеном. Однако технологические условия должны быть оптимизированы сообразно структуре полимера.

Катализаторы полимеризации включают комплексные катализаторы на основе координационных соединений переходных металлов, называемые катализаторами Циглера-Натта (ZN). Использовали имеющийся в продаже на рынке катализатор Циглера-Натта. Бимодальные полиэтиленовые смолы, далее базовая смола, были получены в соответствии со способом двухстадийной каскадной суспензионной полимеризации, и имели композиционные соотношения а) HDPE с низкой молекулярной массой (LMW), имеющего значение  $MI_2$  в диапазоне от 100 до 700 г/10 минут, и плотность  $\geq 0,970$  г/см<sup>3</sup>, и б) бимодального HDPE с высокой молекулярной массой (HMW), содержащего LMW из 1-ого реактора, и имеющего  $MFR_5$  0,20-0,340 г/10 минут, и плотность 0,945-0,965 г/см<sup>3</sup>. Смола LMW HDPE представляет собой гомополимер, полимеризованный в первом реакторе в отсутствие сомономера. Смола HMW PE, полученная во втором реакторе, представляет собой сополимер, имеющий содержание 1-гексена 0,5-1,0 мол.%. Бимодальная смола содержит от 50 до 60 вес.% первой полиэтиленовой гомополимерной фракции и от 40 до 50 вес.% второй полиэтиленовой сополимерной фракции.

Полученный бимодальный PE-продукт из второго реактора был высушен, и полученный порошок направлен на конечную операцию, где он был компаундирован с сажей в количестве 2-2,5 вес.% в экструдере при 210°C в атмосфере азота, с 2000 млн<sup>-1</sup> стеарата Ca/Zn и 3000 млн<sup>-1</sup> стабилизаторов на основе затрудненного фенола/фосфата, и затем гранулирован. Значения плотности и  $MI$  были получены с использованием гранулированной смолы.

Пластмассовая труба получается экструзией расплавленного полимера через кольцевую фильеру. Труба сформирована пропусканием расплавленного экструдата через калибровочную гильзу, и затем в охлаждающий бак, где на наружную поверхность



набрызгивается вода. Затвердевание происходит от наружной поверхности радиально внутрь.

Условия полимеризации и свойства полимера показаны в Таблице 1-2, соответственно. Результаты испытаний и анализа получены и зарегистрированы на компаунде.

5 Таблица 1. Условия полимеризации Сравнительных примеров и Примеров согласно изобретению

Свойство	Единица	Образец				
		Сравнительный пример 1	Сравнительный пример 2	Сравнительный пример 3	Пример 1 согласно изобретению	Пример 2 согласно изобретению
Гомополимер						
Кoeffициент разделения	%	53-55	53-55	58-60	54-56	51-53
Температура	°C	81-85	81-85	81-85	81-85	81-85
Давление	бар	6,0-6,5	6,0-6,5	6,0-6,5	7,5-8,0	6,0-6,5
Расход потока гексана	л/час	75,79	75,79	77,79	44,8	49,38
Расход потока этилена	л/час	1507,4	1507,4	1932,5	1243,7	1621,8
Расход потока водорода	норм.л/час	1276,24	1276,24	286,64	443	239,4
Расход потока катализатора	г/час	4,05	4,05	4,26	3,03	2,68
Сополимер						
Кoeffициент разделения	%	45-46	45-46	39-40	45-46	46-48
Температура	°C	70-75	70-75	68-70	68-70	67-69
Давление	бар	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0
Расход потока гексана	л/час	71,0	71,0	80,9	88,0	65,6
Расход потока этилена	л/час	2178,2	2178,2	2282,6	2804,0	3597,0
Расход потока водорода	норм.л/час	148,87	148,87	115,01	1,77	1,57
Сомономер	кг/час	0,991	0,991	1,25	1,15	2,15
Тип сомономера	-	1-гексен	1-гексен	1-гексен	1-гексен	1-гексен

25 Все сравнительные и соответствующие изобретению примеры были получены с использованием различных условий полимеризации. Низкое содержание полимера регулировали изменением условий разделения на центрифуге между полимерным порошком и разбавителем в суспензии. Соответствующий изобретению пример 1 и

30 Пример 2 согласно изобретению показывают высокое сопротивление напору при 20°C в разнообразных значениях окружного напряжения от 12,0 до 13,2 МПа. Характеристика SCG, показанная результатами испытания на ускоренное растрескивание (АСТ) Сравнительных примеров 1-3 и Примеров 1-2 согласно изобретению, представляет собой линейную функцию обратной пропорциональности до низкого содержания

35 полимера, определяемого растворимой фракцией по TREF-измерению. Из результатов АСТ от Hessel, Германия, более 1000 часов, которые согласуются с корреляцией испытания на ползучесть образцов с надрезом (Full Notched Creep Test, FNCT) в течение более 8760 часов. В определенном варианте осуществления изобретения полученные результаты изобретения соответствуют маркировке PE112RC. Все результаты

40 показывали отличающиеся признаки и преимущества соответствующих изобретению этиленовых композиций перед прототипом.

Таблица 2. Свойства полимеров Примера 1, Примера 2 и Сравнительных примеров

Свойство	Единица	Образец				
		Сравнительный пример 1	Сравнительный пример 2	Сравнительный пример 3	Пример 1 согласно изобретению	Пример 2 согласно изобретению
Гомополимер						
MFR <sub>2</sub>	г/10 минут	670	620	232	556	340
Сополимер						

	Плотность	г/см <sup>3</sup>	0,963	0,962	0,963	0,962	0,959
	MFR <sub>5</sub>	г/10 минут	0,24	0,27	0,22	0,2	0,21
	Содержание 1-гексена	мол.%	0,71	0,7	0,62	0,78	0,77
	Кристалличность	%	59,2	61,37	60,1	63	59,72
5	Растворимая фракция по TREF	вес.%	10,3	10	9,1	5,5	3,5
	Mw	г/моль	231043	225450	233430	263166	267811
	Mn	г/моль	6860	6937	7991	8679	10136
	Mz	г/моль	1363644	1294832	1612888	1910970	186469
	MWD	-	33,7	32,5	29,2	30,3	26,4
	Eta747	Па-сек	723	716	1211	1017	842
10	Ударная прочность по Шарпи (23°C)	кДж/м <sup>2</sup>	21,73	23,453	22,9	30,77	33,69
	Ударная прочность по Шарпи (0°C)	кДж/м <sup>2</sup>	15,586	17,817	13,9	22,47	25,46
	Ударная прочность по Шарпи (-30°C)	кДж/м <sup>2</sup>	8,104	7,617	6,5	10,9	11,37
	АСТ	часов	84,6	102,2	335,6	1001	1160
15	Сопротивление напору при 20°C						
	13,0 МПа	часов	58	нет данных	87	627	нет данных
	12,8 МПа	часов	89	нет данных	155	766	нет данных
	12,6 МПа	часов	152	нет данных	260	1273	нет данных
	12,4 МПа	часов	203	нет данных	264	2522	нет данных
	12,0 МПа	часов	548	нет данных	728	>4200	нет данных
20	Оценка LPL на 50 лет	МПа	нет данных	нет данных	нет данных	>11,2	нет данных

Признаки, раскрытые в приведенном выше описании и в пунктах формулы изобретения, могут быть, как по отдельности, так и любой комбинации, материалом для осуществления изобретения в иных его формах.

#### (57) Формула изобретения

- 25 1. Бимодальная полиэтиленовая композиция для получения труб, включающая гомополимерную фракцию полиэтилена с низкой молекулярной массой и сополимерную фракцию полиэтилена с высокой молекулярной массой, имеющую содержание  $\alpha$ -олефинового C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-сомономера от 0,5 до 1 мол.%, относительно общего количества
- 30 мономера, содержащегося в сомономерной фракции полиэтилена с высокой молекулярной массой, в которой
- содержание гомополимерной фракции полиэтилена с низкой молекулярной массой, имеющий средневзвешенную молекулярную массу (Mw) от 25000 до 80000 г/моль, составляет от 50-60 вес.%, в расчете на общий вес бимодальной полиэтиленовой
- 35 композиции;
- содержание сополимерной фракции полиэтилена с высокой молекулярной массой, имеющий средневзвешенную молекулярную массу от 130000 до 1200000 г/моль, составляет от 40-50 вес.%; и
- 40 бимодальная полиэтиленовая композиция имеет растворимую фракцию согласно методу элюционного фракционирования при повышении температуры в 1,2,4-трихлорбензоле с 300 млн<sup>-1</sup> бутилированного гидрокситолуола при температуре 150°C от 3 до 5,9 вес.%.  
 2. Бимодальная полиэтиленовая композиция по п. 1, где бимодальная полиэтиленовая композиция имеет плотность от 0,945 до 0,965 г/см<sup>3</sup>, более предпочтительно от 0,952 до 0,965 г/см<sup>3</sup>, и наиболее предпочтительно от 0,955 до 0,963 г/см<sup>3</sup>, и значение M<sub>15</sub> от 0,10 до 0,50 г/10 минут, более предпочтительно от 0,15 до 0,35 г/см<sup>3</sup>, и наиболее предпочтительно от 0,18 до 0,28 г/см<sup>3</sup>.

3. Бимодальная полиэтиленовая композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой полиэтилен с низкой молекулярной массой составляет от 50 до 55 вес.%, в расчете на общий вес бимодальной полиэтиленовой композиции.

5 4. Бимодальная полиэтиленовая композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой полиэтилен с высокой молекулярной массой составляет от 45 до 50 вес.%, в расчете на общий вес бимодальной полиэтиленовой композиции.

5. Бимодальная полиэтиленовая композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой  $\alpha$ -олефиновый C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-сомономер выбирается из 1-бутена, 1-гексена, 1-октена, 1-децена, или их смесей, предпочтительно 1-гексена.

10 6. Труба, содержащая бимодальную полиэтиленовую композицию по любому из предшествующих пунктов.

15

20

25

30

35

40

45