

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **046238**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.02.20**

(21) Номер заявки  
**202191971**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.01.31**

(51) Int. Cl. **C08F 2/00** (2006.01)  
**B01J 19/00** (2006.01)  
**C08F 2/01** (2006.01)

---

(54) **УСТАНОВКА И СПОСОБ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

---

(31) **1901494.3**

(32) **2019.02.04**

(33) **GB**

(43) **2021.12.02**

(86) **PCT/GB2020/050233**

(87) **WO 2020/161472 2020.08.13**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ИННОСПЕК ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:  
**Уотерсон Карл, Хэйтон Ричард Дэвид,  
Макробби Айан Малкольм (GB)**

(74) Представитель:  
**Хмара М.В. (RU)**

(56) **WO-A1-2013106809**  
**US-A1-2018119084**  
**WO-A1-2015039034**  
**US-A1-2019015799**  
**US-A1-2005239198**  
**US-B1-6649670**  
**US-A1-2004167297**  
**US-A1-2006293196**  
**US-A1-2002065202**

---

(57) Предложена установка (110) для проведения химической реакции, включающая удлиненный корпус (112) и резервуар (114). Удлиненный корпус (112) может включать охлаждающие средства (116) и торцевые соединительные элементы (118, 120), которые могут включать отверстия, через которые могут быть введены и/или извлечены текучие среды. В процессе функционирования установки (110) в резервуаре (114) образуется продукт химической реакции. Затем резервуар (114), содержащий продукт химической реакции, извлекают из удлиненного корпуса (112).

---

**B1**

**046238**

**046238**

**B1**

### Область техники

Настоящее изобретение относится к полимерным материалам и, в частности, но не исключительно, относится к установке для получения полимеров, к способу получения полимеров как таковому и к связанным с ним аспектам. Предпочтительные примеры осуществления относятся к получению композиции, снижающей сопротивление течению, которая включает полимеры, и применяемой для снижения сопротивления течению, например, для снижения влияния трения ("сопротивления течению") в жидком углеводороде, протекающем через трубопровод для транспортировки углеводородов.

### Предшествующий уровень техники

Применение полимеров и/или сополимеров альфа-олефинов для снижения влияния трения ("сопротивления течению") в жидком углеводороде, протекающем через трубопровод для транспортировки углеводородов хорошо известно в данной области техники. Снижение сопротивления течению уменьшает количество энергии, необходимое для осуществления такого течения, и, таким образом, также снижает стоимость перекачивания. Такие материалы, часто называемые добавками для снижения сопротивления течению (или противотурбулентными присадками англ. drag reducing agent, сокращенно DRA), могут иметь различные формы, которые включают некоторые полимеры в суспензиях, растворимых в масле, эмульсии, гранулы, гели, микронизированные порошки и суспензии порошкообразных материалов, например, включающие водные, органические или смешанные водноорганические растворители. В некоторых случаях DRA может включать "истинный" раствор в подходящем носителе-растворителе (например, разбавленный раствор полимерного продукта, получаемый в результате полимеризации в растворе). Однако наименее дорогостоящей формой часто являются суспензии порошкообразных материалов, которые включают размолотые полимеры.

Полимерами, которые обычно применяют для получения DRA, являются поли-альфа-олефины, длина углеродной цепи которых составляет от 2 до приблизительно 40. Обычно эти полимеры получают с применением катализаторов Циглера-Натта и часто также сокатализаторов, таких как производные алкилалюминия. Такие реакции полимеризации обычно очень эффективны, и, если они протекают в объеме, то их выходы относительно высоки. Однако при этом они также чрезвычайно экзотермичны. Выделяемое тепло создает сложности, которые снижают полезность продукта в отсутствие эффективного регулирования тепловыделения. Эти сложности включают, без ограничений, существенное снижение молекулярной массы полимера. Это может существенно снижать эффективность полимера, вводимого в композицию добавки, снижающей сопротивление течению.

Как показано ниже, было описано множество различных типов установок для получения полимеров и/или сополимеров альфа-олефинов.

В документах US 5504132 и US 5504131 описано получение и применение некристаллических высокомолекулярных растворимых в углеводородах полимеров, снижающих сопротивление течению. В документах описаны емкости, подходящие для проведения реакции полимеризации, такие как полимерные бутылки и мешки. В рассматриваемых изобретениях описаны бутылки и мешки, содержащие от пяти до семи слоев, включающих водонепроницаемый полиолефин, такой как полипропилен, полиэтилен, полибутилен, связующий полимер, противокислородный барьер из сополимера этилена и винилового спирта, другой связующий полимер и наружное покрытие из полиэтилена, полипропилена или полибутилена. Указано, что наиболее предпочтительным является применение полиэтилентерефталата в качестве дополнительного слоя, поскольку это повышает прочность реактора при высоких температурах. Одним из недостатков применения описанной бутылки и мешка является то, что получаемый в результате полимеризации альфа-олефинов полимер очень сильно прилипает к стенкам реакционных емкостей. В результате полимерные емкости не могут быть отделены от альфа-олефинового полимера. Напротив, при получении материала, снижающего сопротивление течению, бутылки или мешки измельчают вместе с полимером. Однако это невыгодно и нежелательно, поскольку материал бутылок или мешков может загрязнять последующие способы или продукты, например, на нефтеперерабатывающих предприятиях. Если загрязнение попадает в рафинированное топливо, то при конечном использовании топлива могут возникнуть нежелательные последствия, такие как засорение фильтров.

В документах US 7534403, US 7582708, US 8105547 и US 8110150 описаны реакторы полимеризации для получения полимеров, снижающих сопротивление течению. Указано, что в этих реакторах задача отведения тепла от реактора полимеризации DRA решена без добавления охлаждающих добавок. Решение проблемы включает применение реактора, который включает резервуар, содержащий набор пластин, представляющий собой теплообменник. В одном из примеров осуществления семнадцать пластин теплообменника размером 4 фута (приблизительно 1,2 м) расположены на расстоянии 4 13/16 дюймов друг от друга. К сожалению, из-за размеров установки в ней трудно получить продукт с постоянным качеством, и отделение полимера от пластин теплообменника может быть затруднительным.

В документе US 6649670 В описана полимеризация в непрерывном режиме и способы измельчения при обычных условиях, согласно которым получают полиолефиновые добавки, снижающие сопротивление течению. В одном из примеров осуществления описан способ непрерывной полимеризации, который включает способ упаковки типа "формование, наполнение и герметизация". Полимеризационная установка может включать перемешиваемый бак-реактор непрерывного действия (англ. continuous stirred tank

reactor, сокр. CSTR), в который непрерывно направляют подаваемые материалы (например, мономеры и катализаторы); эти материалы выдерживают в течение времени нахождения или пребывания в реакционной системе, подходящего для достижения подходящей молекулярной массы или вязкости, и затем извлекают в непрерывном режиме, направляя в "формующее, наполняющее и герметизирующее" упаковочное устройство. В упаковочном устройстве могут быть сформированы мешки, служащие временными и изолированными реакционными емкостями, которые собирают, выдерживают в инертной атмосфере, и реагенты полимеризуются с высокой степенью превращения.

В документе US 6906150 описан способ получения полимеров, которые представляют собой добавки, снижающие сопротивление течению. Способ включает полимеризацию полимеризуемой смеси в по меньшей мере одной закрытой реакционной камере, сконструированной в виде удлиненной полости, имеющей линейную ось и поперечное сечение, а также первый и второй концы, где удлиненная полость окружена стенкой камеры, имеющей внутреннюю обращенную к камере поверхность и наружную поверхность теплообмена. По наружной поверхности теплообмена пропускают охлаждающий агент, отнимающий от нее тепло. Концы реакционной камеры открыты, и по существу весь полимер извлекают из каждой реакционной камеры с помощью разгрузочного плунжера (поршня). Разгрузочный плунжер перемещается вдоль линейной оси полости от ее первого конца до ее второго конца. Однако применение разгрузочных плунжеров непрактично, поскольку изготовление установки, включающей такие плунжеры, имеет высокую стоимость, плунжеры не слишком эффективны при извлечении твердого полимера из реакционных камер, и, кроме того, очистка установки, готовой к повторной загрузке реакционных камер, требует длительного времени и вызывает затруднения.

### Сущность изобретения

Задача настоящего изобретения состоит в предоставлении установки для получения полимеров, снижающих сопротивление течению, которая может быть предпочтительной.

Задача настоящего изобретения состоит в предоставлении способа получения полимеров, снижающих сопротивление течению, который может быть предпочтительным.

Первый аспект изобретения относится к установке для проведения реакции полимеризации с целью получения полимера, снижающего сопротивление течению, где установка включает:

- (a) удлиненный корпус; и
- (b) находящийся внутри корпуса удлиненный резервуар, где резервуар сконструирован с возможностью введения в него реагентов с целью проведения в установке реакции образования полимера, снижающего сопротивление течению.

Резервуар изготовлен из материала, содержащего полимерный пленочный материал.

Удлиненный корпус выполнен с возможностью служить поддерживающей конструкцией для резервуара, который установлен внутри корпуса.

Удлиненный корпус включает охлаждающие средства для охлаждения реагентов и полимера, содержащихся в резервуаре при осуществлении реакции полимеризации.

Удлиненный корпус включает средства для обеспечения инертной атмосферы посредством введения и/или поддержания инертной атмосферы в резервуаре и/или вокруг резервуара.

Установка включает контейнер (C2), содержащий мономер, и установка сконструирована с возможностью подачи мономера в резервуар.

В одном из примеров осуществления удлиненный корпус может включать жесткий удлиненный модуль 4 для монтажа трубки, показанный на фиг. 1, и удлиненный резервуар может содержать полимерную реакционную трубку 12, показанную на том же изображении.

Резервуар предпочтительно не самонесущий. Предпочтительно, если резервуар не раздут или иным образом не поддерживается внешними средствами как описано в настоящей работе, то он находится в сдутом состоянии.

Резервуар изготовлен из материала, содержащего полимерный пленочный материал, ограничивающий резервуар. Толщина пленочного материала может составлять по меньшей мере 20 мкм, подходящим образом по меньшей мере 50 мкм, предпочтительно по меньшей мере 100 мкм.

Толщина пленочного материала может составлять менее 2000 мкм, предпочтительно менее 1000 мкм, более предпочтительно менее 500 мкм. Область внутренней стенки резервуара может быть определена как область резервуара, которая сконструирована с возможностью содержать материал (например, полимер во время применения установки). Подходящим образом, по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 75%, более предпочтительно по меньшей мере 90%, особенно предпочтительно приблизительно 100% области внутренней стенки ограничено полимерным пленочным материалом, имеющим толщину в указанном диапазоне. Толщина пленочного материала может составлять от 20 мкм до 1000 мкм, предпочтительно от 50 мкм до 500 мкм.

Область внутренней стенки резервуара предпочтительно ограничена полимерным пленочным материалом, который состоит из единственного слоя. Таким образом, резервуар предпочтительно не включает многослойный материал и/или слоистый материал. Область внутренней стенки резервуара предпочтительно имеет по существу гладкую поверхность.

Область наружной стенки резервуара, которая представляет собой область стенки резервуара на той

стороне пленочного материала, которая противоположна области внутренней стенки, предпочтительно имеет по существу гладкую поверхность, как указано для области внутренней стенки. Область внутренней стенки и область наружной стенки предпочтительно состоят из идентичных материалов и предпочтительно представляют собой противоположные поверхности одного и того же материала.

Предпочтительно, по существу весь резервуар состоит из полимерного материала, более предпочтительно из полимерного пленочного материала.

Как указано, резервуар предпочтительно включает полимерный материал, например, полимерный пленочный материал. Подходящим образом, по меньшей мере 90 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, более предпочтительно 100 мас.% резервуара изготовлено из полимерного материала.

Полимерный материал предпочтительно обладает достаточной прочностью и инертностью для того, чтобы он выдерживал условия реакции полимеризации и не прилипал в значительной степени к полимеру по мере формирования полимера. Полимерный материал также предпочтительно имеет относительно невысокую стоимость, чтобы его можно было выбрасывать после использования. Полимерный материал предпочтительно представляет собой термосвариваемый материал. Он предпочтительно представляет собой термопластичный полимер. Он предпочтительно химически совместим с реагентами, используемыми в реакции полимеризации, и полимером, получаемым в реакции полимеризации. Полимерный материал предпочтительно включает необязательно замещенные, предпочтительно незамещенные, алкиленовые (например, этиленовые) повторяющиеся звенья, которые могут представлять собой компоненты гомополимера или сополимера. Полимерный материал предпочтительно содержит необязательно замещенный, предпочтительно незамещенный, полиолефиновый полимер, такой как полиалкиленовый полимер, например, полиэтилен.

Резервуар предпочтительно включает первый конец и второй конец, расположенные на расстоянии друг от друга, где расстояние определяют в направлении продольной оси резервуара. Первый конец предпочтительно представляет собой закрытый конец и, более предпочтительно, по существу постоянно находится в закрытом состоянии, т.е. он предпочтительно не может быть открыт, за исключением, например, случая разрушения резервуара. Первый конец предпочтительно включает герметично закрытый, например, заваренный тепловой сваркой участок, так что противоположные стенки резервуара скреплены друг с другом, например, соединены друг с другом термическим креплением, образуя закрытый конец. Длина резервуара предпочтительно представляет собой линейное расстояние между первым концом и вторым концом.

В контексте настоящей работы и, если из контекста не следует иное, диаметром удлиненного резервуара называется самая длинная прямая линия, проходящая от одной стороны поперечного сечения резервуара до противоположной стороны, если резервуар находится в раздутом состоянии (например, в надутым состоянии) и/или имеет конфигурацию, подходящую для определения максимального размера его поперечного сечения.

При рассмотрении удлиненного резервуара, имеющего по существу симметричную форму поперечного сечения (например, имеющего по существу круглое поперечное сечение), диаметром удлиненного резервуара называется прямая линия, проходящая от одной стороны до противоположной стороны резервуара через центр поперечного сечения, если резервуар находится в раздутом (например, надутым) состоянии и/или имеет конфигурацию, подходящую для определения максимального размера его поперечного сечения.

Предпочтительно, диаметр резервуара по существу остается постоянным на протяжении по меньшей мере 80% (предпочтительно по меньшей мере 90% или 95%) его длины. В одном из предпочтительных примеров осуществления участок резервуара, находящийся вблизи второго конца, расширяется (или предпочтительно имеет раструб) таким образом, что отверстие резервуара на втором конце имеет больший диаметр, чем участок резервуара, расположенный дальше вовнутрь резервуара от его второго конца. Такая конструкция облегчает крепление и герметизацию второго конца в таком положении, в котором может быть минимизирована вероятность образования воздушных зазоров во время применения установки.

Диаметр резервуара может составлять от 1 см до 45 см на всей его протяженности. Если, как было указано, второй конец расширяется, то максимальный диаметр расширяющегося участка может на величину, составляющую до 30%, превышать диаметр резервуара выше по потоку относительно расширяющегося участка. Длина резервуара может составлять от 15 см до 60 м. Объем резервуара может составлять от 12 м<sup>3</sup> до 4 м<sup>3</sup>. Предпочтительно, диаметр резервуара (предпочтительно на протяжении по меньшей мере 80% длины резервуара) составляет менее 30 см. Более предпочтительно он составляет менее 11 см. Диаметр может составлять по меньшей мере 7 см. Длина резервуара предпочтительно составляет от 3 м до 15 м, в частности, от 4 м до 11 м. Объем резервуара предпочтительно составляет от 4000 см<sup>3</sup> до 0,5 м<sup>3</sup>, например, от 10000 см<sup>3</sup> до 0,15 м<sup>3</sup>, более предпочтительно от 20000 см<sup>3</sup> до 0,12 м<sup>3</sup>. Как указано, диаметр, длину и/или объем выбирают подходящим образом для оптимизации способа полимеризации и/или отверждения полимера, находящегося внутри резервуара. Было обнаружено, что, если диаметр, длина и/или объем слишком велики, то при протекании полимеризации теплоперенос может быть недостаточным. Это может означать, что степень полимеризации вдоль диаметра и/или внутри объема может

варьироваться неприемлемым образом, что может привести к образованию некачественного полимера, снижающего сопротивление течению.

Аспектное отношение удлиненного резервуара может быть определено как отношение длины внутреннего объема резервуара к диаметру внутреннего объема резервуара. Аспектное отношение может составлять по меньшей мере 10, предпочтительно по меньшей мере 20, предпочтительнее по меньшей мере 30. Аспектное отношение может составлять менее 600, предпочтительно менее 300, более предпочтительно менее 150. Аспектное отношение предпочтительно составляет от 10 до 300, более предпочтительно от 30 до 150.

Предпочтительно, за исключением средств, с помощью которых закрывают первый конец, что приводит к получению закрытого конца, предпочтительно, резервуар не имеет швов между первым и вторым концами. Резервуар предпочтительно образован из плоского пленочного рукава. Как указано, он предпочтительно герметично закрыт (запаян) на первом конце и расширяется (например, в виде раструба) вблизи второго конца.

Удлиненный корпус предпочтительно сконструирован для обеспечения несущей конструкции для резервуара, который подходящим образом размещен в корпусе.

Удлиненный корпус предпочтительно включает охлаждающие средства для охлаждения реагентов и полимера, содержащихся в резервуаре во время применения установки. Охлаждающие средства могут включать охлаждающее и/или холодильное устройство, которое сконструировано с возможностью отвода тепла от резервуара. Более подробно они описаны ниже. Однако следует понимать, что при необходимости, в том случае, если резервуар необходимо нагреть, охлаждающие средства могут быть модифицированы для обеспечения циркуляции теплопередающей текучей среды, а не охлаждающей текучей среды.

Удлиненный корпус предпочтительно включает средства для создания инертной атмосферы, предназначенные для создания и/или поддержания инертной атмосферы в резервуаре и/или вокруг резервуара.

Удлиненный корпус предпочтительно включает первую удлиненную трубку, в которую помещают резервуар. Во время функционирования (например, после накачивания и/или во время нахождения реагентов для получения полимера, как описано в настоящей работе), резервуар предпочтительно контактирует с внутренней поверхностью первой удлиненной трубки. По меньшей мере 60%, по меньшей мере 75% или по меньшей мере 90% площади наружной стенки резервуара предпочтительно контактирует с внутренней поверхностью. Резервуар предпочтительно имеет поперечное сечение по существу круглой формы, например, на протяжении по меньшей мере 50%, по меньшей мере 75%, по меньшей мере 90% или по меньшей мере 95% своей длины. Площадь поперечного сечения резервуара может быть по существу постоянной, например, на протяжении по меньшей мере 50%, по меньшей мере 75%, по меньшей мере 90% или по меньшей мере 95% его длины.

Предпочтительно первая удлиненная трубка имеет поперечное сечение круглой формы, и резервуар может быть сконструирован с возможностью получения поперечного сечения круглой формы. Отношение максимального диаметра резервуара к диаметру первой удлиненной трубки, предпочтительно на участке, где первая удлиненная трубка и резервуар расположены друг напротив друга, может составлять по меньшей мере 0,8, предпочтительно по меньшей мере 0,9, более предпочтительно по меньшей мере 0,95. Указанное отношение может составлять 1,2 или менее, предпочтительно менее 1,1, более предпочтительно менее 1,05. Предпочтительно вышеуказанные отношения имеют место на протяжении по меньшей мере 50% или по меньшей мере 80% длины резервуара. Таким образом, в одном из предпочтительных примеров осуществления отношение максимального диаметра резервуара (измеренного в любой точке на протяжении по меньшей мере 50% или по меньшей мере 80% длины резервуара) к внутреннему диаметру первой удлиненной трубки в точке, противоположной точке, в которой измеряют диаметр резервуара, составляет от 0,8 до 1,2, предпочтительно от 0,95 до 1,1.

Внутренняя поверхность первой удлиненной трубки предпочтительно представляет собой по существу гладкую поверхность, и/или она предпочтительно имеет относительно низкий коэффициент трения, позволяющий резервуару скользить по внутренней поверхности при проведении соответствующих операций. Внутренняя поверхность предпочтительно не прерывается на протяжении большей части (например, более чем 80% или более чем 90%) своей площади. Внутренняя поверхность предпочтительно имеет цилиндрическую форму, предпочтительно форму круглого цилиндра. Внутренняя поверхность предпочтительно имеет постоянную конфигурацию поперечного сечения на протяжении по существу всей своей длины.

Первая удлиненная трубка предпочтительно имеет цилиндрическую форму, например, форму круглого цилиндра.

Первая удлиненная трубка предпочтительно является жесткой и/или самонесущей. Она может быть изготовлена из металла, например, стали.

Первая удлиненная трубка может включать отверстие (А), сделанное в стенке трубки, через которое текучая среда может быть подана в и/или извлечена из первой удлиненной трубки во время применения установки. Удлиненная трубка может включать одно или совокупность таких отверстий.

Удлиненный корпус предпочтительно включает вторую удлиненную трубку, предпочтительно установленную коаксиально относительно первой удлиненной трубки, причем первая удлиненная трубка подходящим образом расположена внутри второй удлиненной трубки. Указанные первая и вторая удлиненные трубки предпочтительно расположены на расстоянии друг от друга в радиальном направлении, в результате чего между первой и второй удлиненными трубками образуется кольцевой зазор, и для сохранения зазора предпочтительно устанавливают разделительные средства. Кольцевой зазор предпочтительно ограничивает просвет для протекания охлаждающей текучей среды.

Кольцевой зазор предпочтительно расположен вокруг первой удлиненной трубки таким образом, что охлаждающая текучая среда подходящим образом контактирует с по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80% или по меньшей мере 90% площади поверхности первой удлиненной трубки, охлаждая, таким образом, первую удлиненную трубку (и, следовательно, находящийся внутри нее резервуар). В частности, по существу вся площадь поверхности первой удлиненной трубки контактирует с охлаждающей текучей средой во время функционирования. Таким образом, рассмотренная конструкция может составлять часть охлаждающих средств или указанные охлаждающие средства для охлаждения реагентов, находящихся в резервуаре во время применения установки. Охлаждающие средства подходящим образом сконструированы с возможностью отвода тепла, выделяемого при протекании в резервуаре полимеризации, за счет физического и термического контакта между наружной поверхностью резервуара и внутренней поверхностью первой удлиненной трубки.

Вторая удлиненная трубка предпочтительно имеет цилиндрическую форму, например, форму круглого цилиндра.

Вторая удлиненная трубка предпочтительно является жесткой и/или самонесущей. Она может быть изготовлена из металла, например, стали.

Вторая удлиненная трубка может включать одно или предпочтительно совокупность отверстий (например, отверстие (B) и отверстие (C)), сделанных в стенке второй удлиненной трубки, через которые текучая среда может быть подана во вторую удлиненную трубку и извлечена из второй удлиненной трубки (и подходящим образом в кольцевой зазор и/или из кольцевого зазора) во время применения установки.

Первый конец (который предпочтительно находится вблизи первого конца резервуара) первой удлиненной трубки предпочтительно закрыт первым концевым элементом. Первый концевой элемент может включать сквозное отверстие (например, отверстие (D)), через которое текучая среда может быть подана в удлиненный корпус и извлечена из удлиненного корпуса. Первый концевой элемент может включать одно или совокупность таких отверстий.

Удлиненный корпус предпочтительно включает средства крепления для фиксации резервуара в определенном положении с возможностью отсоединения внутри первой трубки. Таким образом, корпус предпочтительно сконструирован с возможностью извлечения из него удлиненного резервуара, предпочтительно по завершении получения в резервуаре полимера. В одном из предпочтительных примеров осуществления, в котором корпус, как указано, включает первую удлиненную трубку, конструкция корпуса и/или первой удлиненной трубки может позволять вытягивать резервуар из первой удлиненной трубки и, таким образом, извлекать и/или отсоединять резервуар.

Средства крепления могут включать зажим для зажимной фиксации резервуара в определенном положении. Если резервуар включает второй конец (который подходящим образом расширяется, как описано), то средства крепления могут фиксировать второй конец и/или находящиеся вблизи него участки в определенном положении. Зажим может включать вторую концевую пластину, которая подходящим образом сконструирована с возможностью функционального соединения с первой удлиненной трубкой (если таковая имеется) удлиненного корпуса.

Вторая концевая пластина может включать одно или совокупность отверстий (например, отверстия (E) и (F)), проходящие через пластину и позволяющие направлять текучую среду в и/или извлекать из удлиненного корпуса и/или резервуара во время применения установки.

Если, как указано, установка включает охлаждающие средства, то установка может включать контейнер для содержания охлаждающей текучей среды, и установка сконструирована с возможностью транспортировки охлаждающей текучей среды из контейнера в участок, находящийся снаружи резервуара. Если, как указано, установка включает первую и вторую удлиненные трубки и кольцевой зазор, то установка предпочтительно сконструирована с возможностью (например, включает насос) подачи охлаждающей текучей среды из резервуара в кольцевой зазор. Во время применения установки охлаждающая текучая среда может циркулировать. В альтернативном случае, если необходимо нагреть находящиеся в резервуаре реагенты, вместо охлаждающей текучей среды может быть применена теплопередающая текучая среда (например, температура которой превышает температуру окружающей среды). В некоторых случаях, при проведении в установке реакции полимеризации, в определенный промежуток времени может быть подана охлаждающая текучая среда, а в другой промежуток времени может быть подана теплопередающая текучая среда.

В качестве альтернативы монтажу второй удлиненной трубки, которая, как указано, совместно с первой удлиненной трубкой ограничивает кольцевой зазор для циркуляции охлаждающей текучей среды,

может быть применено альтернативное охлаждающее устройство. Оно может включать охлаждающий модуль, включающий удлиненную (например, имеющую по существу прямоугольное поперечное сечение) трубку, которая сконструирована с возможностью ее фиксации (например, фиксации с возможностью отсоединения) вблизи наружной поверхности первой удлиненной трубки. Поперечное сечение предпочтительно сформировано таким образом, что его грань может находиться в тесном термическом контакте (например, в контакте "плоскость к плоскости") с первой удлиненной трубкой. В процессе функционирования охлаждающая текучая среда может циркулировать по прямоугольному поперечному сечению трубки, охлаждая, таким образом, первую удлиненную трубку и, следовательно, находящийся с ней в термическом контакте резервуар.

В одном из примеров осуществления контейнер содержит охлаждающую текучую среду для охлаждения реагентов и/или полимера, находящихся в резервуаре во время применения установки. Контейнер предпочтительно функционально присоединен, предпочтительно, через трубопровод, для подачи охлаждающей текучей среды в кольцевой зазор.

Установка может включать контейнер (C2) для содержания мономера, и установка сконструирована с возможностью подачи мономера в резервуар. В одном из примеров осуществления контейнер (C2) содержит мономер, подаваемый в резервуар. Контейнер (C2) предпочтительно функционально присоединен, предпочтительно, через трубопровод, для подачи мономера в резервуар.

Установка может включать контейнер (C3) для содержания катализатора, и установка сконструирована с возможностью подачи катализатора в резервуар. В одном из примеров осуществления контейнер (C3) содержит катализатор, подаваемый в резервуар. Контейнер (C3) предпочтительно функционально присоединен, предпочтительно, через трубопровод, для подачи катализатора в резервуар.

Контейнеры (C2) и (C3) могут быть сконструированы с возможностью подачи мономера и катализатора, соответственно, в участок смешивания, где они контактируют и смешиваются, причем участок смешивания расположен выше по потоку резервуара. Предпочтительно устанавливается трубопровод, функционально сконструированный с возможностью подачи смеси, включающей мономер и катализатор, из участка смешивания в резервуар.

Установка может включать смесительное устройство для смешивания мономера и катализатора, и предпочтительно смесительное устройство установлено выше по потоку относительно резервуара.

Установка может включать контейнер (C4) для содержания инертной текучей среды (например, инертного газа, такого как азот), где установка сконструирована с возможностью подачи инертной текучей среды в установку и/или в резервуар для создания инертной атмосферы в установке и/или резервуаре. В одном из примеров осуществления контейнер (C4) содержит инертную текучую среду. Контейнер (C4) предпочтительно функционально присоединен, предпочтительно, через трубопровод, для подачи инертной текучей среды для создания инертной атмосферы в установке и/или резервуаре.

Второй аспект изобретения относится к способу получения полимера, снижающего сопротивление течению, где способ включает:

(i) введение в резервуар установки согласно первому аспекту реагентов, которые включают по меньшей мере один мономер и по меньшей мере один катализатор, для получения полимера;

(ii) осуществление реакции полимеризации в упомянутой установке и контроль протекания полимеризации находящихся в ней реагентов.

Этап (ii) может включать функционирование охлаждающих средств, описанных в первом аспекте, для охлаждения реагентов и/или полимера, находящихся в резервуаре во время полимеризации.

Этап (ii) может включать введение инертной текучей среды, например, инертного газа, в установку к или вблизи резервуара для создания инертной атмосферы в резервуаре и/или в участке вокруг резервуара.

Общая масса реагентов, подаваемых в резервуар, может составлять по меньшей мере 12 г, подходящим образом, по меньшей мере 1000 г, предпочтительно по меньшей мере 10000 г, более предпочтительно по меньшей мере 20000 г и особенно предпочтительно по меньшей мере 30000 г. Общая масса может составлять менее 3300 кг, подходящим образом менее 1000 кг, предпочтительно менее 500 кг, более предпочтительно менее 250 кг, особенно предпочтительно менее 100 кг. Общая масса реагентов, подаваемых в резервуар, может составлять от 1000 г до 250 кг, предпочтительно от 10000 г до 100 кг.

Получаемый в способе полимер может представлять собой любую традиционную или известную полимерную добавку, снижающую сопротивление течению (англ. DRA), примеры которых включают, без ограничений, поли-альфа-олефин, полихлоропрен, винилацетатные полимеры и сополимеры, полиалкиленоксид (англ. poly(alkylene oxide), сокращенно PAO), смеси перечисленных веществ и подобные вещества. В одном из примеров осуществления мономер может представлять собой любой мономер, который в результате полимеризации образует полимер, подходящий для применения в качестве добавки (DRA), снижающей сопротивление течению. Указанный по меньшей мере один мономер может включать альфа-олефин. Длина углеродной цепочки предпочтительных альфа-олефинов может составлять от 2 до 40 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 25, более предпочтительно от 6 до 12 атомов углерода. По меньшей мере один мономер может быть выбран из группы, включающей: 1-гексен, 1-гептен, 1-нонен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, изобутилен; алкилакрилаты; алкилметакрилаты; стирол

и алкилстирол. Сополимеры (которые могут включать два или более различающихся мономеров) этих мономеров также могут представлять собой подходящие добавки, снижающие сопротивление течению. Предпочтительные мономеры включают альфа-олефины с длиной углеродной цепочки, составляющей от 4 до 25, более предпочтительно от 6 до 12 атомов углерода. Предпочтительные мономеры выбраны из группы, включающей: 1-гексен, 1-гептен, 1-нонен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, изобутилен. Особенно предпочтительным мономером является 1-децен.

Предпочтительные сополимерные добавки, снижающие сопротивление течению, могут включать повторяющиеся звенья, полученные из 1-децена, необязательно (но предпочтительно) в комбинации с повторяющимися звеньями, полученными из одного или более дополнительных мономеров. Дополнительные мономеры могут быть выбраны из 1-гексена, 1-октена и 1-додецена, например, в молярном отношении, составляющем от 1:9 до 9:1. Особенно предпочтительная сополимерная добавка, снижающая сопротивление течению, может быть получена из смеси мономеров, включающей 1-гексен и 1-децен.

В способе может быть применен любой известный подходящий катализатор и/или сокатализатор при условии, что он успешно катализирует реакцию до достижения достаточной степени превращения. Для полимеризации некоторых мономеров хорошими катализаторами являются металлоцены. В случае альфа-олефинов полимеризация может быть проведена после введения в мономер смеси катализатора Циглера-Натта и сокатализатора (сокатализаторов). Катализаторы для полимеризации альфа-олефинов включают, без ограничений, порошкообразный катализатор  $TiCl_3 \cdot AA$  (трихлорид титана, активированный алюминием); сокатализатор (сокатализаторы), хлорид диэтилалюминия (англ. diethylaluminum chloride, сокр. DEAC) и этилат диэтилалюминия (англ. diethylaluminum ethoxide, сокр. DEALE); хлорид триэтилалюминия (англ. triethyl aluminum chloride, сокр. TEAL), триметилалюминий, триизобутилалюминий, метилалюмоксан (англ. methylaluminoxane, сокр. MAO), галогеналканы (например, 1,2-дихлорэтан) и подобные вещества. Разумеется, необходимо подбирать сокатализатор, соответствующий основному катализатору, чтобы каталитическое действие основного катализатора инициировалось только в присутствии конкретного сокатализатора или класса сокатализаторов.

После выполнения этапа (ii) способ может включать перекрывание доступа (например, посредством герметизации) в резервуар, необязательно за исключением впускного отверстия, через которое в резервуар вводят инертную текучую среду, например, инертный газ, такой как азот, например, при относительно низком давлении (например, составляющим приблизительно 0,5 фунт.кв.дюйм (что приблизительно составляет 3447 Па)). После выполнения этапа (ii) реакция полимеризации может быть проведена в течение периода времени, составляющего по меньшей мере 10 часов, по меньшей мере 1 сутки, по меньшей мере 2 суток, по меньшей мере 3 суток, по меньшей мере 4 суток или по меньшей мере 5 суток. Продолжительность реакции полимеризации предпочтительно составляет менее 20 суток. После выдерживания в течение выбранного периода времени полимер может быть извлечен из установки. Извлечение может включать удаление резервуара, содержащего полимер, из установки. Предпочтительно, резервуар вытягивают со скольжением из корпуса. Например, если, как указано, корпус включает первую удлиненную трубку, то резервуар протягивают по внутренней поверхности первой удлиненной трубки и, таким образом, извлекают его из первой удлиненной трубки, и резервуар подходящим образом полностью отсоединяют от всех частей установки.

Способ предпочтительно представляет собой периодический способ, например, для получения в резервуаре от 12 г до 3300 кг, предпочтительно от 20 кг до 100 кг, более предпочтительно от 30 кг до 50 кг полимера.

Способ может включать этап извлечения полимера из резервуара. Способ может включать отсоединение, например, снятие пленки резервуара с полимера. Предпочтительно, это может быть сделано так, что на полимере не остается пленки, остающейся от резервуара. Таким образом, в одном из предпочтительных примеров осуществления по меньшей мере 95 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 99 мас.%, более предпочтительно 100 мас.% пленки резервуара снимают с полимера. Таким образом, полимер может быть извлечен из резервуара, и, таким образом, он предпочтительно включает менее 1 мас.%, более предпочтительно менее 0,1 мас.%, особенно он предпочтительно включает по существу 0 мас.% пленки, остающейся от резервуара.

Способ может включать этап измельчения полимера, приводящий к образованию порошкообразного материала.

Способ может включать получение композиции, снижающей сопротивление течению, которая включает измельченный полимер и носитель для полимера.

Любой признак любого аспекта изобретения или любого примера осуществления изобретения, описанный в настоящей работе, может быть скомбинирован, с учетом необходимых поправок, с любым признаком любого аспекта любого другого примера осуществления изобретения, описанного в настоящей работе.

#### **Краткое описание графических материалов**

Ниже конкретные неограничивающие примеры осуществления настоящего изобретения описаны со ссылками на сопроводительные графические материалы, в которых:

На фиг. 1 схематично представлена установка для получения полимера;



На фиг. 2(a)-2(d) схематично представлены в разрезе этапы получения полимерной реакционной трубки, используемой в установке;

На фиг. 3(a)-3(d) представлены этапы сборки установки, включающей полимерную реакционную трубку;

На фиг. 4(a) и 4(b) представлены этапы подготовки собранной установки, представленной на фиг. 3(d), которую применяют в способе полимеризации;

На фиг. 5 представлена загрузка установки для проведения полимеризации в объеме;

На фиг. 6 и 7 показаны этапы извлечения полимерной реакционной трубки из других частей установки;

На фиг. 8 показана герметично закрытая трубка, содержащая полимер;

На фиг. 9 показан брусок полимера, извлеченный из реакционной трубки;

На фиг. 10(a) представлена установка, показанная на фиг. 1, но дополнительно включающая термопару для отслеживания температуры во время протекания полимеризации;

На фиг. 10(b) представлен вид термопары сбоку;

На фиг. 10(c) представлен вид с торца в направлении стрелки X(c), показанной на фиг. 10(b); и

На фиг. 11 представлена упрощенная схема установки для получения полимера.

На приведенных графических материалах идентичные или одинаковые детали обозначены одинаковыми числовыми обозначениями.

### **Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения**

На фиг. 1 представлена установка 2 для проведения реакции полимеризации, в которой из мономера (мономеров) в присутствии катализатора образуется, например, DRA, где установка включает жесткий удлиненный модуль 4 для монтажа трубки, который включает охлаждающую рубашку 6, содержащую охлаждающий агент. Рубашка 6 включает впускное отверстие 8 для охлаждающего агента и выпускное отверстие 10 для охлаждающего агента. Внутри модуля 4 для монтажа трубки расположена накачиваемая полимерная реакционная трубка 12 (на фиг. 1 показанная в по существу заполненном состоянии), которая опирается на внутреннюю стенку 14 модуля 4 для монтажа трубки. Торцевой соединительный элемент 16 на одном из концов модуля 4 для монтажа трубки включает отверстие 18 для текучей среды, через которое из установки может удаляться инертный газ. Торцевой соединительный элемент 20 на противоположном конце модуля 4 для монтажа трубки включает отверстия 22, 24 для текучей среды, через которые во время применения установки в нее могут быть введены и/или из нее могут быть удалены текучие среды (например, мономер (мономеры) и/или катализатор (катализаторы) и/или инертный газ). В процессе функционирования установки в полимерной реакционной трубке 12 образуется полимер, а трубка 12 охлаждается за счет контакта с внутренней стенкой 14 модуля 4 для монтажа, который охлаждается охлаждающим агентом, протекающим в охлаждающей рубашке 6, в то время как вокруг трубки 12 поддерживают положительное давление инертного газа. Содержимое полимерной реакционной трубки может находиться в атмосфере инертного газа за счет подачи инертного газа через отверстия 22 и/или 24 во время проведения полимеризации. По завершении полимеризации торцевой соединительный элемент 20 удаляют, и полимерную реакционную трубку 12, содержащую полученный полимер, извлекают из модуля 4. Реакционную трубку 12 (т.е. полимерный материал, из которого она состоит) удаляют, например, снимают, с полимера, извлекая из реакционной трубки полимер. Затем полимер может быть измельчен и добавлен в композицию для применения в качестве добавки, снижающей сопротивление течению.

Признаки установки и соответствующие способы более подробно описаны ниже.

На фиг. 2(a)-(d) представлены этапы, включаемые в способ получения накачиваемой полимерной реакционной трубки 12, которая в готовом виде имеет конструкцию, представленную на фиг. 2(d).

Реакционная трубка 12 получена из плоской полиэтиленовой трубы (рукава) 26 толщиной 125 мкм (стандартный размер 500), оба конца которой изначально не герметизированы. Длина трубки составляет приблизительно 600 см плюс от 5 см до 10 см дополнительной длины (для обеспечения фиксации зажимом в требуемом положении, как описано далее), и ширина в плоском состоянии, показанном на фиг. 2(a), составляет приблизительно 153 мм ± 5 мм.

В первом этапе, показанном на фиг. 2(b), один из концов трубки заваривают тепловой сваркой, что показано числовым обозначением 28, в результате чего достигается полная герметизация этого конца, который ограничивает закрытый конец резервуара для удержания полимеризуемой смеси.

Во втором этапе, показанном на фиг. 2(c), открытый конец трубки 26 (противоположный закрытому концу) растягивают (как показано числовым обозначением 27) на нагретом конусе 30, расширяя трубку в части, близкой к ее открытому концу. В результате диаметр трубки 26 вблизи открытого конца постепенно увеличивается при переходе от участка 32 на внутренней части открытого конца к участку 34, находящемуся у этого открытого конца.

В третьем этапе, показанном на фиг. 2(d), конус 30 отсоединяют от трубки 26, получая расширяющийся открытый конец 35, который после тепловой обработки с помощью нагретого конуса 30 сохраняет полученную деформацию.

Открытый конец расширяют, как указано выше, для облегчения крепления открытого конца в установке таким образом, чтобы минимизировать воздушные зазоры между полимерной реакционной труб-

кой 12 и соответственными соединительными элементами установки. Если в складках полимерной реакционной трубки 12 оказывается захваченный воздух, то такой воздух может оказывать негативное влияние на способ полимеризации и/или на применяемые в нем реагенты. Кроме того, расширение облегчает создание непроницаемого для текучих сред соединения между полимерной трубкой и соединительными элементами установки.

Установка 2 может быть собрана, как описано на фиг. 3(a)-3(d).

На фиг. 3(a) представлен модуль 4 для монтажа трубки, который включает внутреннюю жесткую трубку 38, расположенную внутри наружной жесткой трубки 40. Между трубками 38, 40 имеются разделители (не показаны) для фиксации расстояния между ними, которое ограничивает просвет 42 между трубками 38, 40, по которому может протекать охлаждающая текучая среда. Для герметизации концов модуля рубашки концы наружной жесткой трубки приварены к наружной поверхности внутренней жесткой трубки. Впускное отверстие 8 для охлаждающего агента сообщается с просветом 42, позволяя охлаждающей текучей среде поступать из наружной части в просвет 42 через впускное отверстие 8 и вытекать из просвета 42 через выпускное отверстие 10. Охлаждающая текучая среда может протекать по просвету по существу по всей окружности трубки 38 и затем вытекать из просвета через выпускное отверстие 10 для охлаждающего агента. Таким образом, вокруг полимерной реакционной трубки 12 размещен охлаждаемый, снабженный рубашкой модуль для монтажа трубки.

Внутренняя трубка 38 может быть подходящим образом изготовлена из нержавеющей стали (например, SS304L) толщиной 0,083 дюйма (2,1 мм) и может иметь наружный диаметр 4 дюйма (101,6 мм). Ее длина может составлять 20 футов (609,6 см). Для введения газа внутрь внутренней трубки 38 имеется впускное отверстие 13 (фиг. 1), описанное ниже.

Наружная трубка 40 может быть подходящим образом изготовлена из нержавеющей стали (например, SS304L) толщиной 0,12 дюйма (3 мм) и может иметь внутренний диаметр, составляющий 108 мм, и наружный диаметр, составляющий 4,5 дюйма (114,3 мм). Ее длина может составлять 19 футов  $7^{1/2}$  дюйма (598,2 см).

Впускное отверстие 8 и выпускное отверстие 10 для охлаждающего агента могут быть изготовлены с помощью устройства Weldolet (товарный знак) диаметром 0,5 дюйма (1,25 см) со стандартной трубной резьбой (англ. national pipe thread, сокращенно NPT). Для легкого присоединения или удаления трубок для охлаждающего агента может быть применен вставной адаптор.

Концевой соединительный элемент 16 может включать подходящую уплотнительную прокладку и санитарную концевую пластину из нержавеющей стали с одноходовой резьбой в отверстии 18.

На конце, расположенном на фиг. 3(a) слева, показана трехзажимная уплотнительная прокладка 44 Viton (товарный знак) размером 4 дюйма (101,6 мм) и концевая пластина 46. Концевая пластина 46 включает впускные отверстия/выпускные отверстия 22, 24 которые могут быть изготовлены с нарезкой внутренней резьбы в концевой пластине. Для удобного присоединения и удаления полиэтиленовых (ПЭ) трубок может быть установлен вставной адаптор. Впускное отверстие/выпускное отверстие 24 снабжено шаровым клапаном размером 1/2 дюйма (приблизительно 1,25 см) со стандартной трубной резьбой (англ. NPT). Как описано далее, при осуществлении способа, впускное отверстие/выпускное отверстие 24 функционирует в трех различных этапах: (а) во время накачивания реакционной трубки 12 и продувки реакционной трубки 12 инертным газом; (b) при подаче смеси мономер/катализатор; и (с) при продувке инертным газом после загрузки смеси мономер/катализатор (для очистки подающих труб и для обеспечения дополнительной инертной атмосферы в содержимом установки).

Кроме того, как описано далее, при осуществлении способа впускное отверстие/выпускное отверстие 24 может быть применено как выпускное отверстие для инертного газа во время накачивания реакционной трубки 12 и подачи инертной атмосферы и мономера/катализатора; и затем как впускное отверстие для инертного газа (для поддержания невысокого положительного давления внутри реакционной трубки 12 для дальнейшего проведения полимеризации в объеме).

Несмотря на то, что в графических материалах показана установка, в которой продольные оси трубок 38, 40 модуля 4 для монтажа трубки расположены горизонтально, в предпочтительном варианте трубки приподняты с левого конца, показанного на фиг. 3(a)-(d), для облегчения течения текучих сред из точки их введения в реакционную трубку 12, ограниченную трубкой 26, а также для предотвращения утечки мономера/катализатора через отверстие 22 во время подачи. Обычно угол наклона трубок 38, 40 к горизонтальной оси составляет приблизительно от 2 до 3° (или градиент составляет приблизительно 1 к 20).

Реакционную трубку 12, получаемую из трубки 26, показанной на фиг. 2(d), вводят внутрь внутренней трубки 38 и проталкивают в нее до тех пор, пока заваренный тепловой сваркой конец 28 не окажется вблизи торцевого соединительного элемента 16. Как показано на фиг. 3(b), изначально расширенный открытый конец 35 выступает наружу из внутренней трубки 38. Затем, как показано на фиг. 3(c), расширенный открытый конец 35 заворачивают за край фланца 48, образованного на внутренней трубке 38. Затем, как показано на фиг. 3(d), в требуемом положении фиксируют уплотнительную прокладку 44 и концевую пластину 46, создавая плотный (и герметичный) зажим открытого конца 35 в положении, показанном на фиг. 3(d). Следует отметить, что для сохранения ясности на фиг. 3(d) не показаны зажимы

санитарного соединительного элемента.

Как видно на фиг. 3(d), после введения трубки 12 (и до ее накачивания) трубка находится в сдутом состоянии, что показано на фиг. 3(d).

После сборки установки, описанной с помощью фиг. 3(a)-3(d), может быть проведена подготовка установки к функционированию, как рассмотрено при описании фиг. 4(a) и 4(b), которая включает накачивание трубки 12 и создание инертной атмосферы в любом из участков установки, который может контактировать с мономером/катализатором, вводимым впоследствии в установку, включая непрямой контакт посредством диффузии газа через трубку.

Как показано на фиг. 4(a), сначала объем, находящийся в установке снаружи трубки 12 и внутри внутренней трубки 38, заполняют инертным газом до определенного уровня (например, до менее 0,3 об.% кислорода посредством введения инертного газа (например, азота) через впускное отверстие 13, как показано стрелками на фиг. 4(a). Инертный газ выходит через отверстие 18. Содержание кислорода в газе, выходящем из внутренней трубки 38, может отслеживаться в расположенной ниже по потоку точке отбора проб (не показана) стандартными способами.

Затем, как показано на фиг. 4(b), трубку 12 накачивают, заполняя инертным газом (например, азотом). Инертный газ пропускают через трубку до тех пор, пока инертный газ, который начнет выходить через отверстие 22, не будет иметь заданное содержание кислорода (например, менее 0,3 об.%), которое определяют в расположенной ниже по потоку точке отбора проб (не показана). Накачивание включает введение инертного газа через отверстие 24 в трубку 12.

Газ циркулирует в трубке 12, накачивая ее, и выходит через отверстие 22. Во время накачивания трубки 12 подачу инертного газа через отверстие 13 прекращают. Накачивание трубки 12 может быть подтверждено, если наблюдается течение газа из отверстия 18, обусловленное вытеснением объема газа снаружи трубки 12 в результате увеличения объема трубки 12. По завершении накачивания трубки 12, как показано на фиг. 4(b), отверстие 18 временно перекрывают для предотвращения попадания воздуха через отверстие 18, поскольку завершается создание инертной атмосферы внутри трубки 12. Отверстие 18 вновь открывают перед подачей в установку мономера (мономеров)/катализатора (катализаторов).

Альтернативой последовательности этапов, рассмотренных при описании фиг. 4(a) и 4(b), может быть измененная последовательность этапов - например, сначала трубка 12 может быть накачана и затем герметично заварена до создания инертной атмосферы в участке снаружи трубки 12. В альтернативном варианте этапы, показанные на фиг. 4(a) и 4(b), могут быть проведены по существу одновременно при несколько повышенном давлении газа внутри трубки 12 для поддержания ее в накачанном состоянии.

По завершении этапа 4(b), установка готова к введению реагентов и проведению полимеризации. Как показано на фиг. 5, протекание охлаждающего агента по просвету 42 между трубками 38, 40 происходит за счет введения охлаждающего агента в этот просвет через впускное отверстие 8 и удаления из него охлаждающего агента через выпускное отверстие 10. Затем, для заполнения трубки 12, в накачанную трубку 12 через отверстие 24 вводят смесь мономер/катализатор. Затем в течение подходящего периода времени (обычно приблизительно 6 суток) протекает реакция полимеризации. В течение этого периода непрерывно пропускают охлаждающий агент, и может быть произведено отслеживание температуры. Например, некоторые установки могут включать размещенную в подходящем месте термопару 91 (фиг. 10). Кроме того, в установку под относительно низким давлением (приблизительно 0,5 фунт.кв.дюйм (что приблизительно составляет 3447 Па)) подают через отверстия 22 и 13 инертный газ, обеспечивающий поддержание в трубке 12 (и в полимеризуемом содержимом) инертной атмосферы.

Смесь мономера (мономеров)/катализатора (катализаторов) подбирают подходящим образом для получения сверхвысокомолекулярного полимера, подходящего для применения в целях снижения сопротивления течению. Предпочтительно полимер может представлять собой полимер и/или сополимер альфа-олефина (альфа-олефинов).

Полимер был получен в установке из мономера 1-децена, как описано в примере 1.

#### **Описание примеров осуществления изобретения**

Пример 1. Получение полимера.

Мономер 1-децен (31,6 кг) продували азотом в течение 60 минут для удаления растворенного кислорода, который, в противном случае, будет отравлять применяемый катализатор. Мономер пропускали через колонку для предварительной обработки, содержащую 1,5 кг смеси молекулярных сит 13X и 5Å в отношении 50:50 (которую предварительно высушивали в вакууме при высокой температуре). После обработки в колонке для предварительной обработки мономер закачивали в футерованный стеклом реактор объемом 90 литров, снабженный перемешивающим устройством и рубашкой, который предварительно был высушен и заполнен инертной атмосферой до содержания кислорода 0,3 об.% или менее.

1-Децен охлаждали до 5°C, и затем 25 мас.% хлорида диэтилалюминия (англ. diethylaluminium chloride, сокр. DEAC) (80,45 г) в гептане помещали в сосуд высокого давления (бомбу) Swagelok (товарный знак), находящийся в изолирующем вытяжном шкафу. Затем этот реагент добавляли в инертной атмосфере к 1-децену для удаления остаточной воды или протонных загрязнений. Затем смесь перемешивали в течение 20-30 минут в реакторе емкостью 90 литров.

В изолирующем вытяжном шкафу трихлорид титана, активированный алюминием TiCl<sub>3</sub>(AAD)

(3,7888 г), диспергировали при перемешивании в безводном гептане (157,6 мл), и к дисперсии катализатора добавляли безводный 1,2-дихлорэтан (1,37 мл) и изобутилалюмоксан (англ. isobutylaluminumoxane, сокр. ИВАО) в гептане (содержание алюминия в гептане 3,5 мас.%) (41,4 мл). Смесь перемешивали, затем переносили в сосуд высокого давления Swagelok и затем, поддерживая инертную атмосферу, переносили в реактор емкостью 90 литров и инициировали полимеризацию Циглера-Натта.

Было обнаружено, что при смешивании мономера и катализатора происходит начальная инициация полимеризации и последующее ее быстрое протекание. Затем смесь быстро вводили под давлением инертного газа в раздутую трубку 12 через отверстие 24, как описано выше при рассмотрении фиг. 5.

Реакционную смесь выдерживали внутри трубки 12, как показано на фиг. 5, при температуре рубашки, составляющей 5°C. В просвет 42 направляли сильно охлажденную воду. Спустя 24 часа, температуру текучей среды в просвете 42 повышали, и продолжали проведение реакции.

На протяжении всего способа, давление азота как снаружи, так и внутри трубки 12 поддерживали на уровне приблизительно 0,5 фунт.кв.дюйм (приблизительно 3447 Па) введением азота через отверстия 13 и 22 с целью ограничения поступления кислорода в полимеризуемую смесь.

По окончании вышеуказанной продолжительности реакции, составляющей 6 суток, отсоединяли уплотнительную прокладку 44 и концевую пластину 46, показанные на фиг. 6, обеспечивая доступ в трубку 12, в которой содержался полимер 50. Концевая пластина 16 также может быть необязательно удалена для визуальной инспекции полимера в трубке 12. Трубку 12 (и полимер) затем вручную извлекали из внутренней трубки 38, как показано на фиг. 7. Во время извлечения открытый конец трубки 26 закрывали с помощью плотно затянутого кабельного хомута 52 (или подобного устройства). Затем трубку полностью извлекали, получая герметично закрытую трубку 12, содержащую брусок из полимера 50 длиной приблизительно 20 футов (610 см), показанный на фиг. 8.

Трубка 12 (которая, как указано, получена из полиэтилена) может быть легко отсоединена, например, срезана и/или снята с бруска из полимера 50, в результате чего получают извлеченный брусок 50 из полимера в виде цельного куска, показанный на фиг. 9. По существу, после удаления трубки 12, полимер не содержит остаточного загрязняющего ПЭ, что позволяет минимизировать загрязнение полимера, и, в свою очередь, может быть предпочтительным для последующего применения полимера. Не прибегая к какой-либо теории можно заключить, что легкость, с которой трубка может быть срезана с полимера 50, может быть обусловлена тем, что полимер имеет более высокую объемную плотность (приблизительно 0,85 г/см<sup>3</sup>), чем исходный материал, 1-децен (плотность 0,74 г/см<sup>3</sup>), то есть полимер имеет тенденцию сжиматься, отставая от стенки резервуара по мере своего образования.

Брусок из полимера 50, показанный на фиг. 9, может быть обработан известными способами и введен в контакт с носителем с образованием композиции, включающей DRA.

Другие проведенные процедуры описаны в примерах 2-7. В примерах 2-6 описаны процедуры определения характеристик полимеров, получаемых, как описано в настоящей работе, и результаты таких определений.

Пример 2. Определение выраженной в процентах степени превращения в готовый полимер.

Одноразовую алюминиевую чашку взвешивали до четырех знаков после запятой и записывали массу (А). Образец испытуемого материала (2-3 г) помещали в чашку и суммарную массу чашки и образца также определяли до четырех знаков после запятой (В). Образец сушили в вакуумном шкафу (200°C, 0,04 торр (что приблизительно составляет 5 Па)) в течение одного часа, извлекали и повторно взвешивали. Эту обработку повторяли до достижения постоянной массы (С).

Выраженную в процентах степень превращения в полимер вычисляли следующим образом:

$$\% \text{ степень превращения} = (C - A) / ((B - A) * D),$$

где D представляет собой выраженную в процентах чистоту используемого коммерчески доступного альфа-олефинового мономера/100. Например, для коммерчески доступного 1-децена с чистотой 99,4% величина D=0,994.

Пример 3.

Определение процентного снижения сопротивления течению, обеспечиваемого полученным полимером.

Этап 1 - Получение рабочего раствора.

В бутылку емкостью 250 мл загружали н-гексан (примерно 80 мл). Образец испытуемого полимера был отобран непосредственно от полимерного бруска, полученного в реакции полимеризации в объеме, и его аккуратно взвешивали до четырех знаков после запятой (0,0150-0,0200 г). Затем полимер растворяли в н-гексане при перемешивании в течение 2 суток в условиях низкой сдвиговой деформации, получая раствор (А).

Раствор (А) затем переносили в чистую, предварительно взвешенную бутылку объемом 500 мл и аккуратно доливали дополнительным количеством н-гексана до достижения конечной концентрации полимера, составляющей 100 мг/кг (100 масс. частей на миллион). Образец перемешивали вручную, избегая сильного встряхивания, получая частично разбавленный раствор (В).

Аликвоту раствора (В) (4 г) аккуратно взвешивали в чистой, предварительно взвешенной бутылки

объемом 1000 мл, затем аккуратно доливали дополнительным количеством н-гексана до требуемой массы образца (400 г). Образец перемешивали вручную, как указано выше, получая рабочий раствор (С) 1 мг/кг (1 масс. часть на миллион).

Этап 2 - Процедура определения снижения сопротивления течению.

Для сбора жидкостей при проведении определений использовали чистые, предварительно взвешенные приемные бутылки (1000 мл).

Испытательная установка состояла из выдерживающей повышенное давление емкости объемом 2 литра, снабженной впускным отверстием для подачи растворителя, донным сливом (применяемым для очистки по окончании экспериментов) и отводным коленом, соединенным с отрезком трубки из нержавеющей стали, которая находилась снаружи емкости (длиной 7 футов (приблизительно 2,1 м), с внешним диаметром (OD) 6,35 мм и толщиной стенки 0,89 мм). Выпускное отверстие трубки было снабжено регулирующим клапаном. Емкость, выдерживающая повышенное давление, была дополнительно снабжена впускным отверстием для инертного газа, соединенным с линией подачи через прецизионный клапан регулировки давления. С помощью этого клапана устанавливали постоянную величину давления (2,6 фунт.кв.дюйм (приблизительно  $1,8 \cdot 10^4$  Па)) во всех экспериментах.

В емкость помещали примерно 400 г либо рабочего раствора (С), полученного на этапе 1, либо необработанного н-гексана (контрольный образец), затем емкость герметизировали и нагнетали давление, закачивая инертный газ (2,6 фунт.кв.дюйм) при закрытом регулирующем клапане выпускного отверстия. Этот клапан затем открывали, выпуская жидкость в наружную трубку, затем закрывали (эту жидкость отбрасывали). У выпускного отверстия помещали предварительно взвешенную приемную бутылку (1000 мл), затем клапан вновь открывали на 12-13 секунд, вновь выпуская жидкость, и с помощью секундомера регистрировали прошедший период времени. Жидкость, остающуюся в емкости, затем отбрасывали, и емкость тщательно промывали необработанным н-гексаном (для циклов испытаний, в которых использовали раствор (С)).

Процентное улучшение течения (обозначаемое %FI от англ. flow improvement) и процентное снижение сопротивления течению (обозначаемое %DR от англ. drag reduction) вычисляли, исходя из скорости течения чистого гексана (F0) и скорости течения обработанного образца (раствора (С)) (Fa) следующим образом:

$$F_0 \text{ в г/сек} = (\text{собранная масса в г}) / (\text{продолжительность нахождения клапана в открытом состоянии в секундах})$$

$$F_a \text{ в г/сек} = (\text{собранная масса в г}) / (\text{продолжительность нахождения клапана в открытом состоянии в секундах})$$

откуда

$$\%FI = 100 * (F_a - F_0) / F_0$$

$$\%DR = [(1 + \%FI)^{1,9} - 1] / (1 + \%FI)^{1,9}$$

Примеры 4-6.

Получение полимеров с использованием различных количеств катализатора.

В описанной выше установке были проведены три отдельные реакции полимеризации в объеме (примеры 4-6, соответственно) с использованием в качестве мономера 1-децена. Процедура синтеза была идентична процедуре, описанной в примере 1, за исключением изменения загрузок  $TiCl_3$ (AAD), 1,2-дихлорэтана, раствора изобутилалюмоксана и разбавителя гептана, что приводило к различным содержаниям загружаемого катализатора (выраженным в масс. частях на миллион Ti по отношению к загружаемой массе мономера). По завершении полимеризации в объеме, реакционную трубку, содержащую полимер, извлекали в соответствии с описанной выше процедурой, и для анализа отбирали образцы полимера, как описано в примерах 2 и 3.

Для каждого из полученных полимеров была определена выраженная в процентах степень превращения в полимер в 10 образцах, отобранных из различных участков полимерного бруска. Участки были выбраны для получения информации о равномерности полимеризации в направлении длинной оси и поперечного диаметра полимерного бруска.

Для каждого из полученных полимеров, как описано в примере 3, было определено процентное снижение сопротивления течению (%DR) в четырех образцах, отобранных из различных участков полимерного бруска. Участки были выбраны для получения информации об однородности эксплуатационных характеристик продукта в направлении длинной оси полимерного бруска.

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1

No. примера	Катализатор (масс. части на миллион Ti)	% степень превращения в полимер		% снижение сопротивления течению	
		Среднее	Стандартное отклонение	Среднее	Стандартное отклонение
4	120	87	1	50,49	1,61
5	100	87	1	49,60	0,81
6	80	83	1	51,62	0,68

Результаты показывают, что если полимеризацию в объеме проводили в описанной установке, то были получены продукты с прекрасными эксплуатационными характеристиками. Данные показывают, что полимеризация может быть успешно проведена в описанной установке, с применением различных концентраций катализатора, типичных для рассматриваемого применения. Кроме того, полученные в каждом индивидуальном эксперименте данные указывают на высокую однородность химического состава и эксплуатационных характеристик во всем полимеризуемом объеме.

Примеры 7-9. Получение сополимеров.

В описанной выше установке были проведены три отдельные реакции полимеризации в объеме (примеры 7-9, соответственно) с использованием смеси мономеров, состоящей из 1-гексена и 1-децена. Процедура синтеза была идентична процедуре, описанной в примере 1 (120 масс. частей на миллион Ti по отношению к загружаемой массе мономера), за исключением выбора мономеров. По завершении полимеризации в объеме, реакционную трубку, содержащую полимер, извлекали в соответствии с описанной выше процедурой, и для анализа отбирали образцы полимера, как описано в примерах 2 и 3.

Выраженная в процентах степень превращения в полимер и процентное снижение сопротивления течению (%DR) были определены и рассчитаны для нескольких точек полимерного бруска согласно процедуре, описанной в примерах 4-6.

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 2.

Таблица 2

No. примера	1-гексен		1-децен		% степень превращения в полимер		% снижение сопротивления течению	
	% масс.	% мол.	% масс.	% мол.	Среднее	Стандартное отклонение	Среднее	Стандартное отклонение
7	60,0	71,4	40,0	28,6	87	1	51,92	0,67
8	35,7	48,0	64,3	52,0	88	3	50,90	0,68
9	28,6	40,0	71,4	60,0	89	3	51,66	0,35

Результаты показывают, что если полимеризацию в объеме с образованием сополимеров проводили в описанной установке, то также были получены продукты с прекрасными эксплуатационными характеристиками. Как и в примерах 4-6, полученные данные указывают на высокую однородность химического состава и эксплуатационных характеристик во всем полимеризуемом объеме.

Альтернативная упрощенная установка 110 показана на фиг. 11. Установка 110 для проведения химической реакции включает удлиненный корпус 112 и резервуар 114. Удлиненный корпус 112 включает охлаждающие средства 116 и торцевые соединительные элементы 118, 120, которые включают отверстия, через которые могут быть введены и/или извлечены текучие среды. В процессе функционирования установки 110 в резервуаре 114 образуется продукт химической реакции. Затем резервуар 114, содержащий продукт химической реакции, извлекают из удлиненного корпуса 112.

Несмотря на то, что была описана только одна установка 2, 110, для получения больших количеств полимера может быть собран модуль, включающий совокупность установок 2, 110. Такие реакторы могут быть заполнены последовательно или одновременно, необязательно с применением системы разветвителей (манифольдов).

В другом примере осуществления, показанном на фиг. 11, установка для проведения реакции полимеризации может включать совокупность модулей, каждый из которых включает реакционную трубку 2, находящуюся внутри жесткой трубки 38. Совокупность модулей может быть окружена единой охлаждающей рубашкой, которая установлена для одновременного охлаждения всех реакционных трубок. Например, два или более модуля, каждый из которых включает реакционную трубку 2, находящуюся внутри жесткой трубки 38, могут быть установлены соосно, и трубки может охватывать единая охлаждающая рубашка. В альтернативном варианте совокупность модулей, каждый из которых включает реакционную трубку 2, находящуюся внутри жесткой трубки 38, могут быть установлены в виде многоярусной конструкции, и для охлаждения всей совокупности могут быть установлены единые охлаждающие средства.

Изобретение не ограничено подробным приведенным выше описанием примера (примеров) осуществления изобретения. Изобретение охватывает любой новый признак или любую новую комбинацию признаков, раскрытых в приведенном описании (включая прилагаемые пункты формулы изобретения, реферат и графические материалы), или любой новый этап или любую новую комбинацию этапов любого описанного способа или методики.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Установка для проведения реакции полимеризации с целью получения полимера, снижающего сопротивление течению, где установка включает:

(a) удлиненный корпус; и

(b) находящийся внутри корпуса удлиненный резервуар,

отличающаяся тем, что резервуар сконструирован с возможностью введения в него реагентов с целью проведения в установке реакции образования полимера, снижающего сопротивление течению;

причем резервуар изготовлен из материала, содержащего полимерный пленочный материал;

при этом удлиненный корпус выполнен с возможностью служить поддерживающей конструкцией для резервуара, который установлен внутри корпуса;

причем удлиненный корпус включает охлаждающие средства для охлаждения реагентов и полимера, содержащихся в резервуаре при осуществлении реакции полимеризации;

причем удлиненный корпус включает средства для обеспечения инертной атмосферы посредством введения и/или поддержания инертной атмосферы в резервуаре и/или вокруг резервуара;

и при этом установка включает контейнер (С2), содержащий мономер, и установка сконструирована с возможностью подачи мономера в резервуар.

2. Установка по п.1, в которой резервуар изготовлен из материала, содержащего полимерный пленочный материал, имеющий толщину по меньшей мере 20 мкм и менее 2000 мкм.

3. Установка по п.1 или 2, в которой область внутренней стенки резервуара определена как область резервуара, которая сконструирована с возможностью содержать материал, причем приблизительно 100% области внутренней стенки покрыто полимерным пленочным материалом, который состоит из единственного слоя.

4. Установка по п.2 или 3, в которой полимерный материал пленки содержит полиэтилен.

5. Установка по любому из предшествующих пунктов, в которой резервуар включает первый конец и второй конец, расположенные на расстоянии друг от друга в направлении длинной оси резервуара, причем первый конец представляет собой закрытый конец и включает герметично закрытый участок.

6. Установка по п.5, в которой длина резервуара представляет собой линейное расстояние между первым концом и вторым концом, и диаметр резервуара по существу является постоянным на протяжении по меньшей мере 80% длины резервуара; и в которой участок резервуара, находящийся вблизи второго конца расширяется таким образом, что отверстие резервуара вблизи второго конца имеет больший диаметр, чем участок резервуара, расположенный дальше вовнутрь резервуара от его второго конца.

7. Установка по любому из предшествующих пунктов, в которой диаметр резервуара составляет от 7 см до менее 30 см на всей его протяженности; и/или длина резервуара составляет от 3 м до 15 м; и/или объем резервуара составляет от 4000 см<sup>3</sup> до 0,5 м<sup>3</sup>; и/или аспектное отношение удлиненного резервуара, определяемое как отношение длины внутреннего объема резервуара к диаметру внутреннего объема резервуара, составляет по меньшей мере 10 и менее 600.

8. Установка по любому из предшествующих пунктов, в которой отношение максимального диаметра резервуара к диаметру корпуса на участке, в котором корпус и резервуар расположены друг напротив друга, составляет по меньшей мере 0,8 и составляет 1,2 или менее.

9. Установка по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что резервуар образован из плоского пленочного рукава.

10. Установка по любому из предшествующих пунктов, в которой удлиненный корпус включает первую удлиненную трубку, в которой установлен резервуар, причем резервуар контактирует с внутренней поверхностью первой удлиненной трубки, и при этом по меньшей мере 90% площади наружной стенки резервуара контактирует с указанной внутренней поверхностью.

11. Установка по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что при применении установки резервуар имеет поперечное сечение по существу круглой формы на протяжении по меньшей мере 95% длины резервуара, и/или площадь поперечного сечения резервуара при применении установки по существу постоянна на протяжении по меньшей мере 90% длины резервуара.

12. Установка по п.10 или 11, где первая удлиненная трубка имеет поперечное сечение круглой формы, и резервуар сконструирован с возможностью иметь поперечное сечение круглой формы; при этом внутренняя поверхность первой удлиненной трубки непрерывна на протяжении более чем 90% своей площади, и/или внутренняя поверхность имеет цилиндрическую форму и имеет постоянное поперечное сечение по существу на всем ее протяжении.

13. Установка по любому из пп.10-12, в которой удлиненный корпус включает вторую удлиненную трубку, расположенную коаксиально по отношению к первой удлиненной трубке, и первая удлиненная трубка расположена внутри второй удлиненной трубки; при этом первая и вторая удлиненные трубки расположены на расстоянии друг от друга в радиальном направлении таким образом, что между первой и второй удлиненными трубками образован кольцевой зазор, и кольцевой зазор ограничивает просвет для течения охлаждающей текучей среды.

14. Установка по п.13, в которой кольцевой зазор окружает первую удлиненную трубку таким обра-

зом, чтобы при применении установки охлаждающая текучая среда могла контактировать с по меньшей мере 70% первой удлиненной трубки, для охлаждения первой удлиненной трубки.

15. Установка по п.13 или 14, в которой первая и вторая удлиненные трубки имеют цилиндрическую форму.

16. Установка по любому из пп.10-15, в которой удлиненный корпус включает средства крепления резервуара в определенном положении внутри первой удлиненной трубки для фиксации с возможностью отсоединения.

17. Установка по любому из предшествующих пунктов, в которой корпус включает первую удлиненную трубку, и корпус и/или первая удлиненная трубка сконструированы с возможностью извлечения резервуара вытягиванием из первой удлиненной трубки и, таким образом, удаления резервуара из корпуса и/или отсоединения резервуара от корпуса.

18. Установка по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что установка включает контейнер (С3), который содержит катализатор, и установка сконструирована с возможностью подачи катализатора в резервуар; и/или отличающаяся тем, что установка включает контейнер (С4) для содержания инертной текучей среды, и установка сконструирована с возможностью подачи инертной текучей среды в резервуар для создания в резервуаре инертной атмосферы.

19. Установка по п.18, в которой контейнер (С2) содержит мономер, а контейнер (С3) содержит катализатор, и при этом контейнеры (С2) и (С3) сконструированы с возможностью подачи мономера и катализатора, соответственно, в участок смешивания, где мономер и катализатор приводятся в контакт и производится их смешивание, причем участок смешивания расположен выше по потоку относительно резервуара.

20. Способ получения полимера, снижающего сопротивление течению, включающий:

(i) введение в резервуар установки по любому из предшествующих пунктов реагентов, которые включают по меньшей мере один мономер и по меньшей мере один катализатор, для получения полимера;

(ii) осуществление реакции полимеризации в упомянутой установке и контроль протекания полимеризации находящихся в ней реагентов.

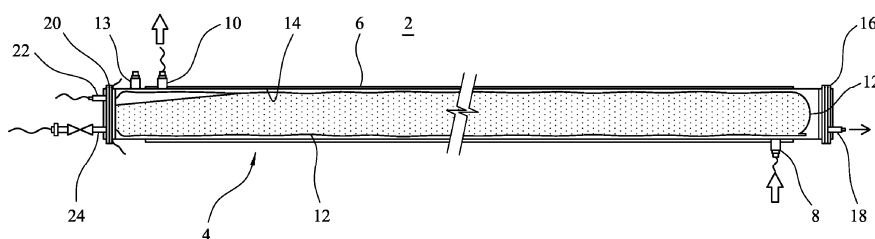
21. Способ по п.20, в котором этап (iii) включает функционирование охлаждающих средств для охлаждения реагентов и/или полимера, находящихся в резервуаре при протекании полимеризации; и/или этап (iii) включает введение инертной текучей среды в установку к резервуару или вблизи резервуара для создания инертной атмосферы в резервуаре и/или на участке вокруг резервуара.

22. Способ по пункту 20 или 21, в котором после выполнения этапа (ii) реакцию полимеризации проводят в течение периода времени, составляющего по меньшей мере 10 ч, и затем резервуар, содержащий полимер, извлекают вытягиванием из корпуса.

23. Способ по любому из пп.20-22, где способ дополнительно включает этап извлечения полимера из резервуара посредством отсоединения пленки, образующей резервуар, от полимера.

24. Способ по любому из пп.20-23, где способ включает получение композиции, снижающей сопротивление течению, которая включает измельченный полимер и носитель для полимера.

25. Способ по любому из пп.20-24, где по меньшей мере один мономер включает альфа-олефин.



Фиг. 1



Фиг. 2(a)

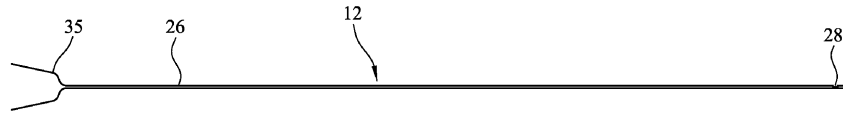


Фиг. 2(b)

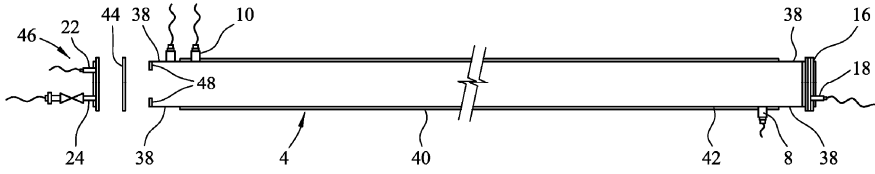




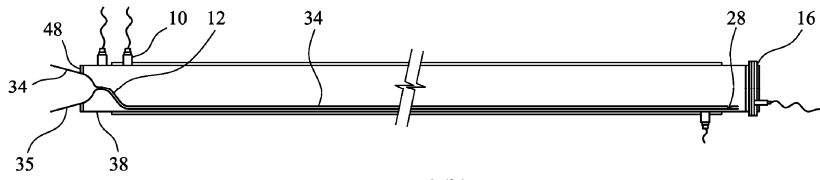
Фиг. 2(с)



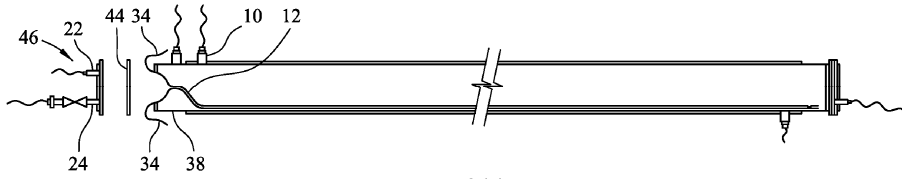
Фиг. 2(д)



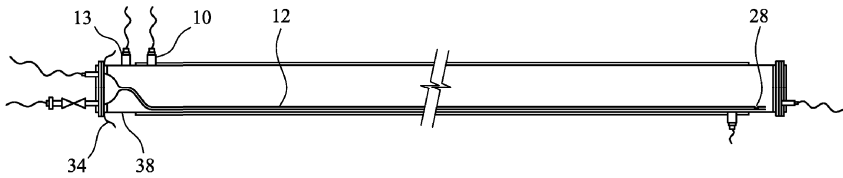
Фиг. 3(а)



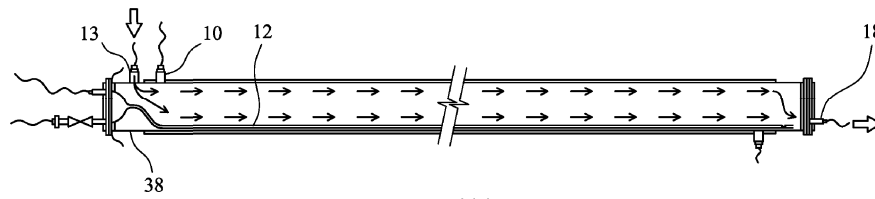
Фиг. 3(б)



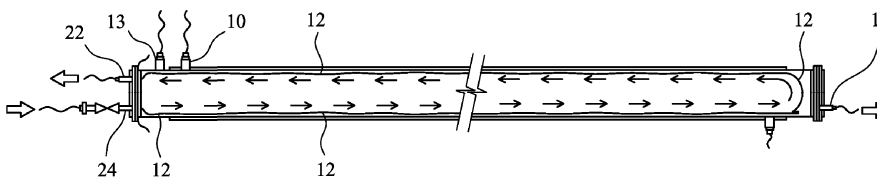
Фиг. 3(с)



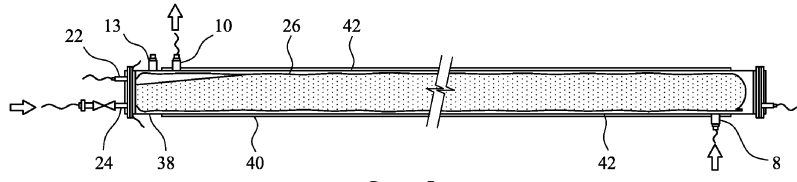
Фиг. 3(д)



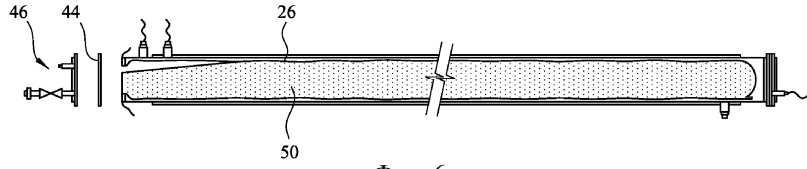
Фиг. 4(а)



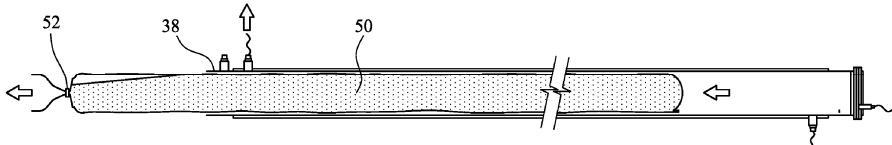
Фиг. 4(б)



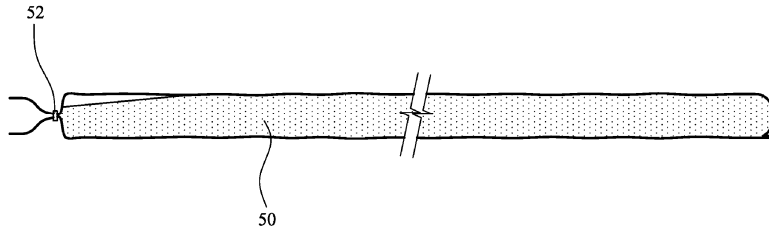
Фиг. 5



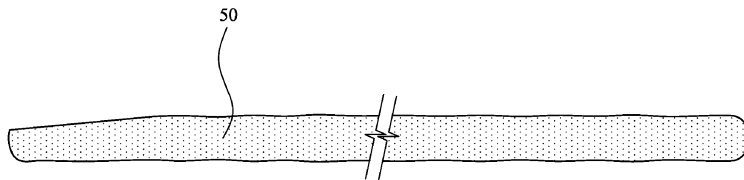
Фиг. 6



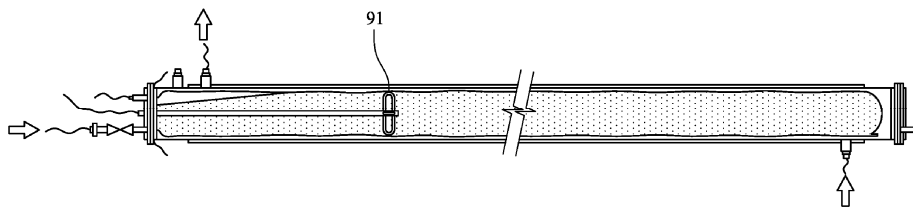
Фиг. 7



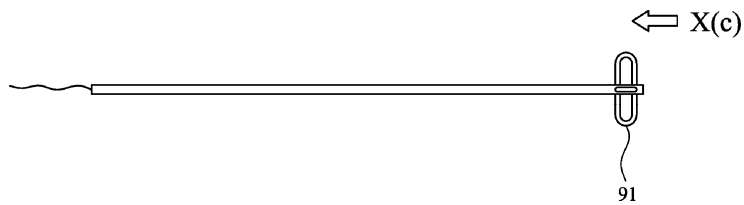
Фиг. 8



Фиг. 9



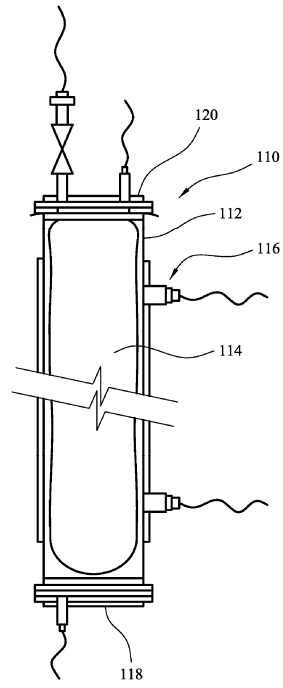
Фиг. 10(a)



Фиг. 10(b)



Фиг. 10(c)



Фиг. 11