

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 046993

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.05.20

(51) Int. Cl. B65D 65/38 (2006.01)

(21) Номер заявки
202191969

(22) Дата подачи заявки
2020.01.31

(54) ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

(31) 1901499.2

(56) US-B1-6649670
WO-A1-9960038

(32) 2019.02.04

(33) GB

(43) 2021.12.02

(86) PCT/GB2020/050235

(87) WO 2020/161474 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)

(57) Изобретение относится к комбинации, включающей удлиненный резервуар и полимер, снижающий сопротивление течению, где резервуар имеет внутренний объем, в котором содержится указанный полимер, причем диаметр внутреннего объема составляет по меньшей мере 5 см, причем внутренний объем составляет от 10000 до 150000 см³, и содержит твердый массив полимера, снижающего сопротивление течению, где аспектное отношение удлиненного резервуара, определяемое как отношение длины внутреннего объема к диаметру внутреннего объема резервуара, составляет по меньшей мере 20, где твердый массив имеет удлиненную форму и объем, составляющий от 10000 до 150000 см³, при этом резервуар включает первый конец и второй конец, которые расположены на расстоянии друг от друга в направлении продольной оси резервуара, где первый конец является закрытым концом, а второй конец не заварен тепловой сваркой для ограничения доступа в резервуар со второго конца, и где полимер, снижающий сопротивление течению, выбран из группы, включающей поли-альфа-олефин, полихлоропрен, винилацетатные полимеры и сополимеры, полиалкиленоксид (PAO) и смеси перечисленных веществ.

046993
B1

046993
B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к полимерным материалам и в частности, но не исключительно, изобретение относится к полимерам, снижающим сопротивление течению. Предпочтительные примеры осуществления относятся к полимерам, снижающим сопротивление течению, способным снижать влияние 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 снизить 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 рассмотрено получение и применение некристаллических высокомолекулярных растворимых в углеводородах полимеров, снижающих сопротивление течению. В документах рассмотрены 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 указанной 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 бутылей 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 рассмотрены 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 рассмотрена полимеризация в непрерывном режиме и способы измельчения при обычных условиях, согласно которым получают полиолефиновые добавки, снижающие сопротивление течению. В одном из примеров осуществления рассмотрен 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 (напри-

мер, 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 "формирующее, 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 рассмотрен 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, англ. harvesting plunger). 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.

Любой способ получения полимеров, снижающих сопротивление течению, нацелен на получение с высоким выходом и в больших количествах (например, при получении периодическим способом) полимеров, с высокой эффективностью снижающих сопротивление течению, которые получают в эффективной, простой, экономичной установке в виде, удобном для манипуляций и использования.

Сущность изобретения

Задача настоящего изобретения состоит в устранении описанных выше проблем.

Первый аспект изобретения относится к комбинации, включающей удлиненный резервуар и полимер, снижающий сопротивление течению, где резервуар имеет внутренний объем, в котором содержится указанный полимер, причем диаметр внутреннего объема составляет по меньшей мере 5 см, причем внутренний объем составляет от 10000 см^3 до 150000 см^3 , и содержит твердый массив полимера, снижающего сопротивление течению, где аспектное отношение удлиненного резервуара, определяемое как отношение длины внутреннего объема к диаметру внутреннего объема резервуара, составляет по меньшей мере 20, где твердый массив имеет удлиненную форму и объем, составляющий от 10000 см^3 до 150000 см^3 , при этом резервуар включает первый конец и второй конец, которые расположены на расстоянии друг от друга в направлении продольной оси резервуара, где первый конец является закрытым концом, а второй конец не заварен тепловой сваркой для ограничения доступа в резервуар со второго конца, где полимер, снижающий сопротивление течению, выбран из группы, включающей поли-альфа-олефин, полихлоропрен, винилацетатные полимеры и сополимеры, полиалкиленоксид (РАО) и смеси перечисленных веществ.

Указанная комбинация может быть легко реализована в описанной ниже установке. Она может быть реализована в относительно больших количествах периодическим способом, и с комбинацией удлиненного резервуара и полимера, снижающего сопротивление течению, может легко производить манипуляции и/или работать, например, один человек-оператор. Сам полимер может быть легко извлечен из резервуара и ниже по потоку обработан соответствующим образом для получения композиции, включающей полимер, снижающий сопротивление течению, которую применяют для уменьшения сопротивления течению.

Резервуар предпочтительно не является самонесущим. Предпочтительно, если резервуар не содержит полимера и/или если резервуар не заполнен или иным образом не поддерживается внешними средствами, как рассмотрено в настоящей работе, то резервуар находится в сдутом состоянии.

Резервуар предпочтительно включает пластичный материал, например, пластичный 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 содержит полимер. 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 пластичным пленочным материалом, имеющим толщину в указанном диапазоне. Толщина пленочного материала может составлять от 20 до 1000 мкм, предпочтительно от 50 мкм до 500 мкм.

Область внутренней стенки резервуара предпочтительно ограничена пластичным пленочным материалом, который состоит из единственного слоя. Таким образом, резервуар предпочтительно не включает многослойный материал и/или слоистый материал. Область внутренней стенки резервуара предпочти-

тельно 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 пластичного материала, более предпочтительно из пластичного пленочного материала.

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

Пластичный 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. Пластичный материал также предпочтительно имеет относительно невысокую стоимость, чтобы его можно было выбрасывать после использования. Пластичный 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. Пластичный материал предпочтительно включает необязательно замещенные, предпочтительно незамещенные, алкиленовые (например, этиленовые) повторяющиеся звенья, которые могут представлять собой компоненты гомополимера или сополимера. Пластичный материал предпочтительно включает 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 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 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%) расстояния от первого конца до второго конца. В одном из предпочтительных примеров осуществления участок (например, горловина) 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 от второго конца. Такая конструкция облегчает крепление и герметизацию второго конца на установке в таком положении, в котором при получении полимера может быть минимизирована вероятность образования воздушных зазоров во время применения установки.

Второй конец предпочтительно не заваривают тепловой сваркой для ограничения доступа в резервуар со второго конца. Второй конец предпочтительно не имеет постоянного замыкания. Второй конец может быть оставлен открытым и обеспечивать подходящий доступ к полимеру, находящемуся внутри удлиненного резервуара, или второй конец может иметь удаляемое замыкание, например, хомут для стягивания мешка или подобный элемент. Любое такое замыкание не обязательно герметично закрывает второй конец (и, таким образом, может не закрывать). Таким образом, второй конец может не быть герметично закрыт, и/или его конструкция может допускать проникновение газа (например, окружающего воздуха) в резервуар через второй конец.

Диаметр внутреннего объема резервуара может составлять от 5 до 15 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 участка резервуара, расположенного выше по потоку относительно расширяющегося участка. Длина внутреннего объема резервуара может составлять от 1 до 20 м. Внутренний объем резервуара может составлять от 10000 см³ до 0,15 м³. Пред-

почтительно, диаметр резервуара (предпочтительно на протяжении по меньшей мере 80% длины резервуара) составляет менее 11 см. Он может составлять по меньшей мере 7 см (предпочтительно на протяжении по меньшей мере 80% длины резервуара). Длина резервуара предпочтительно составляет от 3 до 15 м, в частности, от 4 до 11 м. Внутренний объем резервуара предпочтительно составляет от 20000 см³ до 0,1 м³, более предпочтительно от 20000 до 60000 см³. Как указано, диаметр, длину и/или объем выбирают подходящим образом с целью оптимизации способа полимеризации и/или отверждения полимера в резервуаре и/или для удобства проведения манипуляций и/или работ с резервуаром, например, одним человеком-оператором. 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.

Предпочтительно, за исключением любых средств, с помощью которых первый конец был превращен в закрытый конец, между первым и вторым концами резервуара швов не имеется. Резервуар предпочтительно сформирован из плоского пленочного рукава. Он предпочтительно заварен на первом конце, как указано, и расширяется (например, в виде раструба) на втором конце.

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.

Масса находящегося в резервуаре полимера, снижающего сопротивление течению, может составлять по меньшей мере 8 кг и предпочтительно составляет по меньшей мере 15 кг. Общая масса может составлять менее 125 кг, предпочтительно менее 85 кг. Масса находящегося в резервуаре полимера, снижающего сопротивления течению, может составлять от 8 до 125 кг, предпочтительно от 15 до 85 кг.

Полимер, снижающий сопротивление течению, может представлять собой любую традиционную или известную полимерную добавку (DRA), снижающую сопротивление течению, 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. Соплимеры (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.

Для получения полимера, снижающего сопротивление течению, 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 TiCl₃AA (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 подобрать сокатализатор, соответствующий основному катализатору, чтобы каталитическое действие основного катализатора инициировалось только в присутствии конкретного сокатализатора или класса сокатализаторов.

Выраженное в массовых процентах (мас.%) суммарное содержание удлиненного резервуара и полимера, снижающего сопротивление течению, в комбинации согласно первому аспекту предпочтительно составляет по меньшей мере 90%, предпочтительнее по меньшей мере 95, более предпочтительно по меньшей мере 98 или 99 мас.%. Комбинация согласно первому аспекту может включать удлиненный резервуар, полимер, снижающий сопротивление течению, непрореагировавший мономер и катализатор (катализаторы), и предпочтительно выраженное в массовых процентах (мас.%) суммарное содержание удлиненного резервуара, полимера, снижающего сопротивление течению, непрореагировавшего мономера и катализатора (катализаторов) в комбинации согласно первому аспекту составляет по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95, более предпочтительно по меньшей мере 98, по меньшей мере 99 мас.%.

В одном из примеров осуществления внутренний объем комбинации согласно первому аспекту может составлять от 20000 до 100000 см³, где пластичный пленочный материал расположен таким образом, что он ограничивает резервуар; пленка имеет толщину от 50 до 500 мкм, и аспектное отношение резервуара, определяемое как отношение длины внутреннего объема резервуара к диаметру внутреннего объема резервуара, составляет от 30 до 120.

В другом примере осуществления внутренний объем комбинации согласно первому аспекту может составлять от 20000 до 60000 см³, где пластичный пленочный материал расположен таким образом, что он ограничивает резервуар; пленка имеет толщину от 125 до 500 мкм; аспектное отношение резервуара, определяемое как отношение длины внутреннего объема резервуара к диаметру внутреннего объема резервуара, составляет от 30 до 80, и резервуар состоит из единственного слоя полиалкиленовой пленки.

Второй аспект изобретения относится к комбинации, включающей удлиненный резервуар, содержащий полимер, снижающий сопротивление течению, где резервуар содержит по меньшей мере 8 кг полимера, снижающего сопротивление течению. Резервуар может содержать по меньшей мере 15 кг полимера. Общая масса полимера в резервуаре может составлять менее 125 кг, предпочтительно менее 85 кг. Комбинация предпочтительно включает от 8 до 125 кг, более предпочтительно от 15 до 85 кг полимера, находящегося в резервуаре. Комбинация согласно второму аспекту может включать резервуар, имеющий любой признак резервуара согласно первому аспекту. Комбинация согласно второму аспекту может включать полимер, снижающий сопротивление течению, имеющий любой признак полимера, снижающего сопротивление течению, согласно первому аспекту.

Для извлечения полимера из удлиненного резервуара, удлиненный резервуар может быть удален из комбинации согласно первому и/или второму аспекту. Третий аспект изобретения относится к способу извлечения полимера, снижающего сопротивление течению, из комбинации согласно первому и/или второму аспекту, где способ включает этап удаления полимера из резервуара. Этот 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, предпочтительно по меньшей мере 99, 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, более предпочтительно менее 0,1, особенно он предпочтительно включает по существу 0 мас.% пленки, остающейся от резервуара.

Четвертый аспект изобретения относится к твердому массиву полимера, снижающего сопротивление течению, подходящим образом извлеченному из резервуара, в котором полимер может быть получен, где твердый массив имеет по существу удлиненную форму и имеет объем, составляющий от 10000 до 150000 см³, и/или массу, составляющую от 8 до 125 кг.

Диаметр твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, может составлять от 5 до 15 см на всей его протяженности. Длина твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, может составлять от 1 до 20 м. Объем твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, может составлять до 0,15 м³. Предпочтительно, диаметр твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению (предпочтительно вдоль по меньшей мере 80% длины твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению), составляет менее 11 см. Диаметр твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению (предпочтительно вдоль по меньшей мере 80% длины резервуара), может составлять по меньшей мере 7 см. Длина твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, предпочтительно составляет от 3 до 15 м, в частности, от 4 до 11 м. Объем твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, может составлять до 0,15 м³. Он предпочтительно составляет от 20000 см³ до 0,1 м³, более предпочтительно от 20000 см³ до 60000 см³.

Аспектное отношение твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, может быть определено как отношение максимальной длины твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, к максимальному диаметру твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению. Это аспектное отношение может составлять по меньшей мере 10, подходящим образом по меньшей мере 20, предпочтительно 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.

Масса твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, предпочтительно составляет по меньшей мере 8 кг и более предпочтительно по меньшей мере 15 кг и особенно предпочтительно по меньшей мере 30 кг. Указанная масса может составлять менее 125 кг, предпочтительно менее 85 кг. Твердый массив полимера, снижающего сопротивление течению, предпочтительно имеет массу, составляющую от 8 до 125 кг, более предпочтительно от 15 до 85 кг. Указанная масса может составлять от 15 до 125 кг или от 30 до 85 кг.

Полимер, снижающий сопротивление течению, может представлять собой полимер, рассмотренный в любом из аспектов настоящего изобретения.

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 пластичной реакционной трубки, используемой в установке;
- на фиг. 3(a)-3(d) представлены этапы сборки установки, включающей пластичную 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 пластичной 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 раздуваемая пластичная 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 пластичной 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 пластичной 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 пластичную реакционную трубку 12, содержащую полученный полимер, извлекают из модуля 4. Реакционную трубку 12 (т.е. пластичный 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 раздуваемой пластичной 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 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 ± 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 пластиковой реакционной трубкой 12 и соответствующими соединительными элементами установки. Если в складках пластиковой 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 пластиковой 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 пластиковой 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: (a) во время раздувания реакционной трубки 12 и продувки реакционной трубки 12 инертным газом; (b) при подаче смеси мономер/катализатор; и (c) 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 раздувания 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 раздува) 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 указано при описании фиг. 4(a) и 4(b), которая включает раздув 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 раздувают, 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). Раздув включает введение инертного газа через отверстие 24 в трубку 12.

Газ циркулирует в трубке 12, раздувая ее, и выходит через отверстие 22. Во время раздува трубки 12 подачу инертного газа через отверстие 13 прекращают. Раздув трубки 12 может быть подтвержден, если наблюдается течение газа из отверстия 18, обусловленное вытеснением объема газа снаружи трубки 12 в результате увеличения объема трубки 12. По завершении раздува 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 раздута 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 раздутом 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 раздутую 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 мин 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 л, 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 мин в реакторе емкостью 90 л.

В изолирующем вытяжном шкафу трихлорид титана, активированный алюминием TiCl₃(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 изобутилалюминоксан (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 ч, 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/см³), чем исходный материал, 1-децен (плотность 0,74 г/см³), 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

го 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 мас. 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 бутылке 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 мас. 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 в 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 (F_0) и скорости течения обработанного образца (раствора (С)) (F_a) 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 мас. 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 поли-

мера, 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 продольной 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 продольной 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 мас. 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 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 раскрытого способа или методики.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Комбинация, включающая удлиненный резервуар и полимер, снижающий сопротивление течению, где резервуар имеет внутренний объем, в котором содержится указанный полимер, причем диаметр внутреннего объема составляет по меньшей мере 5 см, причем внутренний объем составляет от 10000 до 150000 см³, и содержит твердый массив полимера, снижающего сопротивление течению, где аспектное отношение удлиненного резервуара, определяемое как отношение длины внутреннего объема к диаметру внутреннего объема резервуара, составляет по меньшей мере 20, где твердый массив имеет удлиненную форму и объем, составляющий от 10000 до 150000 см³, при этом резервуар включает первый конец и второй конец, которые расположены на расстоянии друг от друга в направлении продольной оси резервуара, где первый конец является закрытым концом, а второй конец не заварен тепловой сваркой для ограничения доступа в резервуар со второго конца, и где полимер, снижающий сопротивление течению, выбран из группы, включающей поли-альфа-олефин, полихлоропрен, винилацетатные полимеры и сополимеры, полиалкиленоксид (РАО) и смеси перечисленных веществ.

2. Комбинация по п.1, отличающаяся тем, что резервуар не является самонесущим.

3. Комбинация по п.1 или 2, отличающаяся тем, что резервуар включает пластичный материал.

4. Комбинация по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что резервуар включает пластичный пленочный материал, толщина которого составляет по меньшей мере 20 мкм, и толщина которого составляет менее 2000 мкм.

5. Комбинация по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что резервуар не включает многослойный материал и/или слоистый материал.

6. Комбинация по любому из пп.3-5, отличающаяся тем, что весь резервуар состоит из указанного пластичного материала.

7. Комбинация по любому из пп.3-6, отличающаяся тем, что резервуар включает указанный пластичный материал, который содержит незамещенный полиолефиновый полимер.

8. Комбинация по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что первый конец включает герметично закрытый участок, в котором противоположные стенки резервуара скреплены друг с другом для герметизации первого конца, препятствуя утечке полимера, снижающего сопротивление течению, из резервуара через первый конец.

9. Комбинация по п.8, отличающаяся тем, что первый конец включает заваренный тепловой сваркой участок, в котором противоположные стенки резервуара соединены друг с другом и герметично закрывают первый конец, препятствуя утечке полимера, снижающего сопротивление течению, из резервуара через первый конец.

10. Комбинация по п.8 или 9, отличающаяся тем, что длина резервуара представляет собой линейное расстояние между первым концом и вторым концом, и диаметр резервуара является постоянным на протяжении по меньшей мере 80% расстояния от первого конца до второго конца.

11. Комбинация по любому из пп.8-10, отличающаяся тем, что горловина резервуара, находящаяся вблизи второго конца, расширяется таким образом, что отверстие резервуара вблизи второго конца имеет больший диаметр, чем участок резервуара, расположенный дальше вовнутрь от второго конца.

12. Комбинация по любому из пп.8-11, отличающаяся тем, что второй конец не снабжен каким-либо постоянным замыканием, и/или противоположные стенки резервуара у или вблизи второго конца не скреплены друг с другом, образуя герметичное замыкание второго конца, препятствующее утечке полимера, снижающего сопротивление течению, из резервуара через второй конец.

13. Комбинация по любому из пп.8-12, отличающаяся тем, что второй конец расширяется, и максимальный диаметр расширяющегося участка на величину до 30% превышает диаметр резервуара выше по потоку относительно расширяющегося участка.

14. Комбинация по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что диаметр внутреннего объема резервуара составляет от 5 до 15 см на всей его протяженности.

15. Комбинация по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что внутренний объ-

ем резервуара составляет от 20000 до 60000 см³, и/или длина резервуара составляет от 4 до 11 м.

16. Комбинация по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что за исключением средств, с помощью которых закрывают первый конец, что приводит к получению закрытого конца на первом конце резервуара, резервуар не имеет швов между первым и вторым концами.

17. Комбинация по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что резервуар образован из плоского пленочного рукава, который герметично закрыт на первом конце и расширяется на втором конце.

18. Комбинация по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что аспектное отношение резервуара составляет по меньшей мере 30, и указанное аспектное отношение составляет менее 150.

19. Комбинация по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что масса снижающего сопротивление течению полимера в резервуаре составляет по меньшей мере 15 кг, и общая масса составляет менее 85 кг.

20. Комбинация по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полимер, снижающий сопротивление течению, представляет собой поли-альфа-олефин.

21. Комбинация по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что выраженная в процентах общая доля удлиненного резервуара и снижающего сопротивление течению полимера в комбинации составляет по меньшей мере 99 мас. %.

22. Способ извлечения полимера, снижающего сопротивление течению, из комбинации по любому из предшествующих пунктов, где способ включает этап удаления полимера, снижающего сопротивление течению, из резервуара.

23. Способ по п.22, где способ включает снятие пленки, которая формирует резервуар, с полимера.

24. Твердый массив полимера, снижающего сопротивление течению, где:

твердый массив имеет удлиненную форму, имеет диаметр, составляющий по меньшей мере 5 см, и аспектное отношение, составляющее по меньшей мере 20;

твердый массив имеет объем, составляющий от 10000 до 150000 см³, и/или массу, составляющую от 8 до 125 кг; и

полимер, снижающий сопротивление течению, выбран из группы, включающей поли-альфа-олефин, полихлоропрен, винилацетатные полимеры и сополимеры, полиалкиленоксид (РАО) и смеси перечисленных веществ.

25. Массив по п.24, отличающийся тем, что:

диаметр твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, составляет от 5 до 15 см; и/или

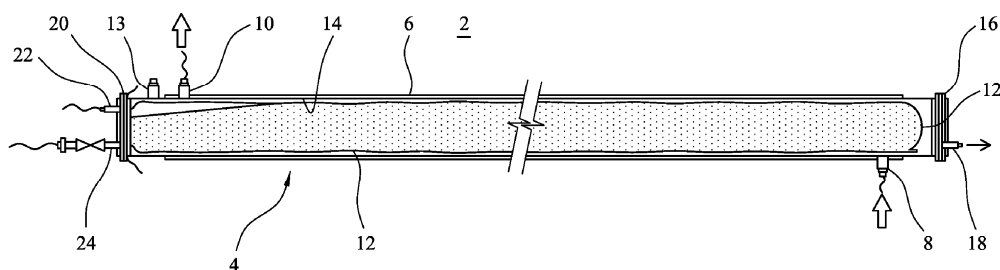
длина твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, составляет от 3 до 15 м; и/или

объем твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, составляет от 20000 см³ до 0,1 м³; и/или

аспектное отношение твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, составляет по меньшей мере 30; и/или

масса твердого массива полимера, снижающего сопротивление течению, составляет по меньшей мере 8 кг и менее 125 кг.

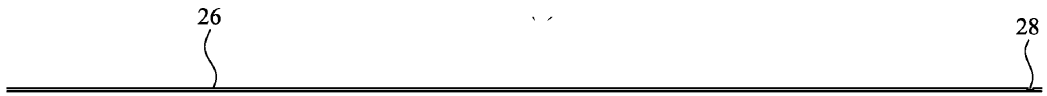
26. Массив по п.24 или 25, отличающийся тем, что полимер, снижающий сопротивление течению, представляет собой поли-альфа-олефин.



Фиг. 1



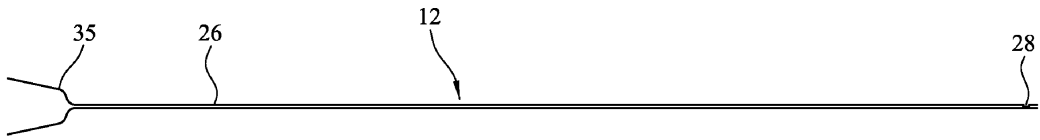
Фиг. 2(a)



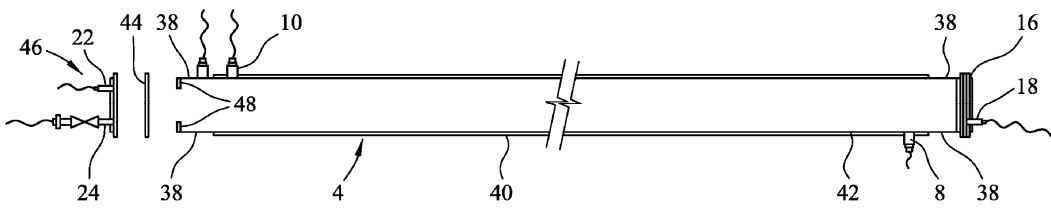
Фиг. 2(b)



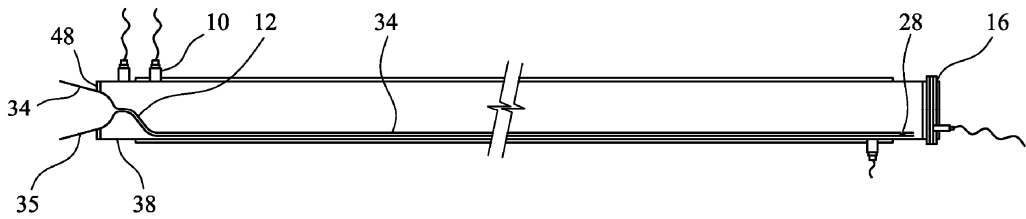
Фиг. 2(c)



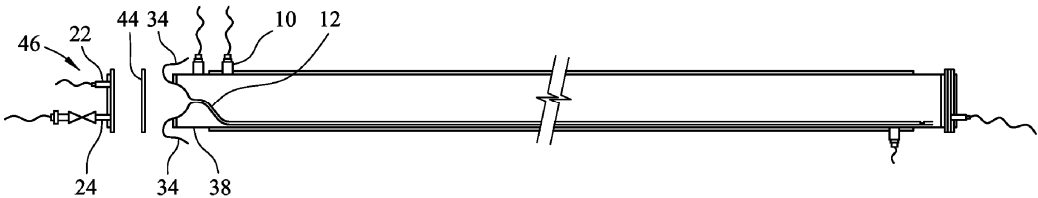
Фиг. 2(d)



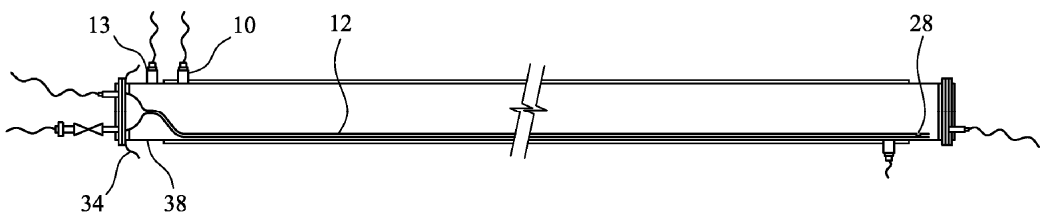
Фиг. 3(a)



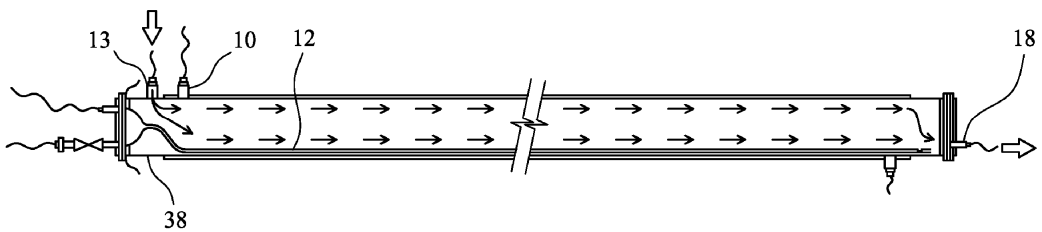
Фиг. 3(b)



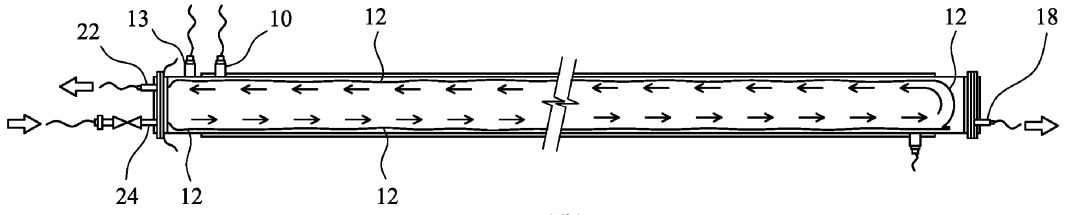
Фиг. 3(c)



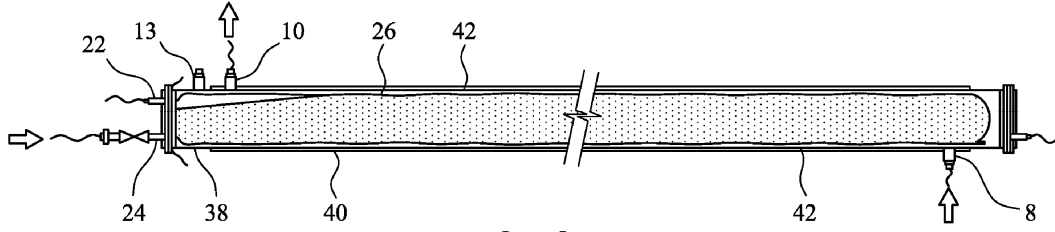
Фиг. 3(d)



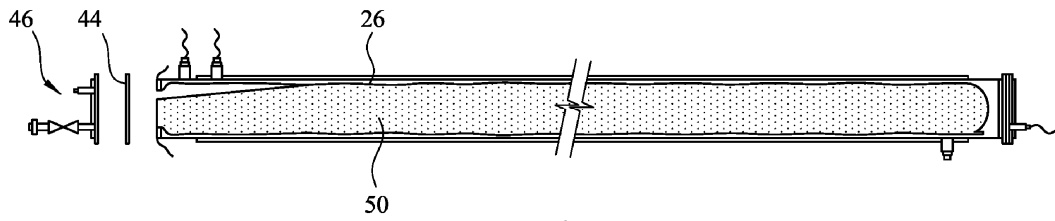
Фиг. 4 (a)



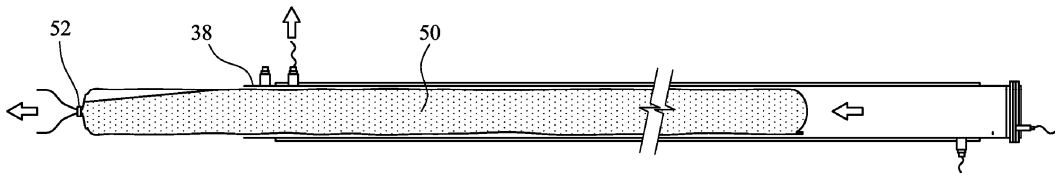
Фиг. 4(b)



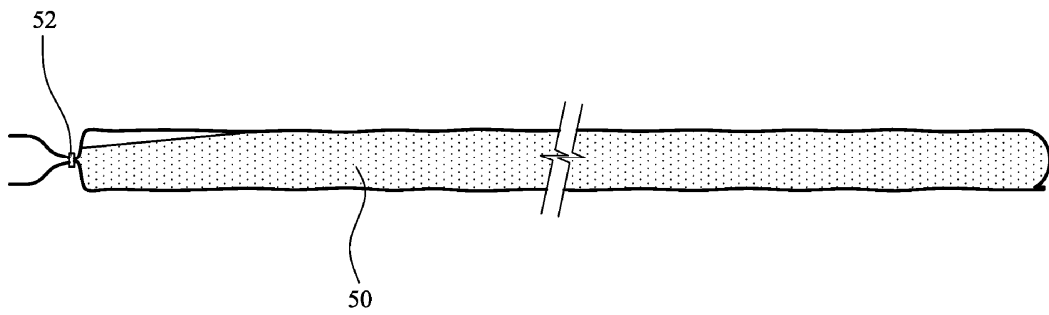
Фиг. 5



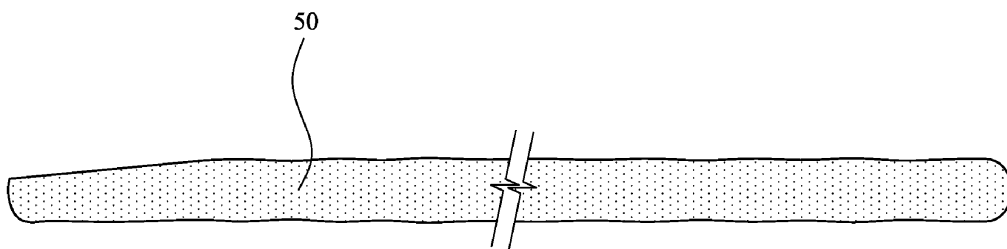
Фиг. 6



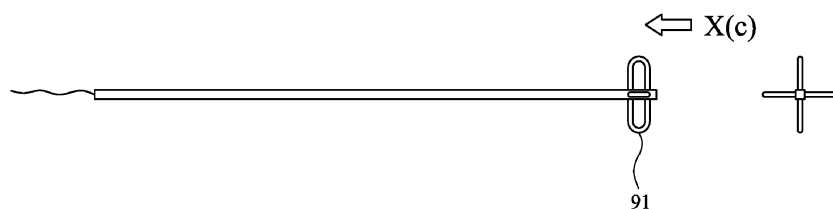
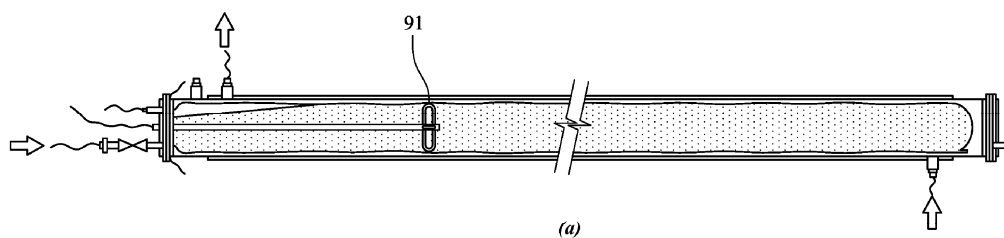
Фиг. 7



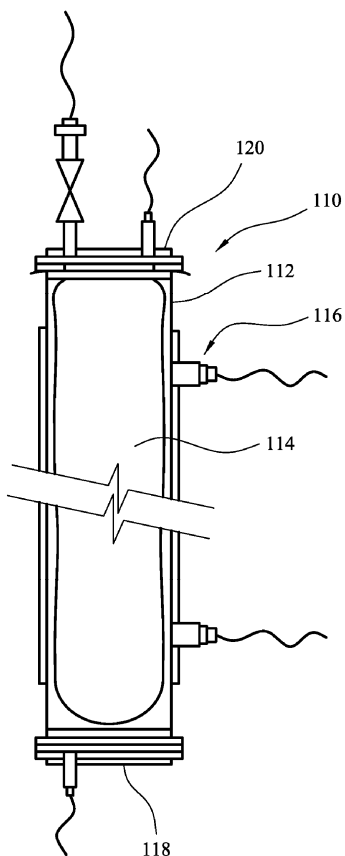
Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11