

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038649**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.09.29

(51) Int. Cl. **C07C 409/22 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201790002

(22) Дата подачи заявки
2015.06.10

(54) СПОСОБ ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ДИОКСИД ХЛОРА, ХЛОР, ХЛОРАМИНЫ ИЛИ ГИПОХЛОРИТЫ, И ИЗДЕЛИЕ ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДЫ, ВЫПОЛНЕННОЕ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНОВОГО СОЕДИНЕНИЯ, УСТОЙЧИВОГО К ХЛОРУ

(31) 62/010,640

(56) US-A1-20110259464

(32) 2014.06.11

US-A1-20090298978

(33) US

US-A1-20110288216

(43) 2017.09.29

US-A1-2010003439

(86) PCT/US2015/035118

US-A1-20110263802

(87) WO 2015/191721 2015.12.17

US-A1-2012000534

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ФИНА ТЕХНОЛОДЖИ, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
**Гаутиер Вильям Дж., Брайсон
Кристал, Нэш Диана, Келли Лю Энн,
Кларк Джейсон, Куртис Руби Л.,
Стивенс Тоби (US)**

(74) Представитель:
Явкина Е.В. (RU)

(57) Изобретение относится к подготовке полиэтиленовых смол, подходящих для транспортировки или хранения холодной и/или горячей воды с содержанием соединений хлора. Способ транспортировки воды, содержащей диоксид хлора, хлор, хлорамины или гипохлориты, через трубу включает формирование с использованием катализатора полиэтиленовой смолы, имеющей плотность в диапазоне от 0,930 до 0,960 г/см³, молекулярно-массовое распределение от 10 до 25 и индекс расплава (MI5) от 0,1 до 0,5 дг/мин, измеренный в соответствии с ASTM-D-1238-01; смешивание полиэтиленовой смолы с антиоксидантом, представляющим собой светостабилизатор на основе замещенного амина или 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)бензол, для формирования смеси смолы/антиоксиданта; экструзию смеси полиэтиленовой смолы с антиоксидантом с получением трубы и транспортировку воды, содержащей диоксид хлора, хлор, хлорамины или гипохлориты, через полученную трубу.

B1**038649****038649****B1**

Перекрестные ссылки

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к подготовке полиэтиленовых смол, подходящих для транспортировки или хранения холодной и/или горячей воды с содержанием соединений хлора.

Уровень техники

Срок службы полиэтиленовой трубы и других изделий для сфер применения, связанных с питьевой водой, уменьшается из-за присутствия дезинфицирующих средств, которые используются для обеспечения безопасности при поставках воды. Дезинфицирующие средства, такие как диоксид хлора, хлор, хлорамины, гипохлориты, формируют окисляющие образцы в воде, которые могут реагировать с добавками и окислять поверхностный слой полиэтиленовых изделий, что, в конечном счете, приводит к преждевременному разрушению из-за образования трещин. Показатель pH воды и повышенная температура также могут способствовать ускоренной деградации и уменьшать практический срок службы трубы и других изделий.

Раскрытие изобретения

Описан способ транспортировки воды, содержащей диоксид хлора, хлор, хлорамины или гипохлориты, через трубу. Способ включает в себя формирование полиэтиленовой смолы с использованием катализатора, смешивание полиэтиленовой смолы с антиоксидантом, при этом антиоксидант - это светостабилизатор на основе замещенного амина или 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил) бензол для формирования смеси смолы/антиоксиданта, экструзии трубы из такой смеси смолы/антиоксиданта, и протекания воды, содержащей диоксид хлора, хлор, хлорамины, или гипохлориты, через трубу.

Описано формованное изделие, предназначенное для использования при локализации и/или в транспорте воды, которая содержит диоксид хлора, хлор, хлорамины или гипохлориты. Формованное изделие включает полиэтиленовую смолу и антиоксидант. Антиоксидант представляет собой светостабилизатор на основе замещенного амина или 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)бензол.

Краткое описание чертежей

Изобретение можно понять из нижеследующего подробного описания со ссылками на сопроводительные чертежи.

Фиг. 1 показывает стандартное время разрушения 1/2" трубопровода, как это описано в примере 1;

фиг. 2 - время в неделях против удлинения при разрыве в процентном отношении, как это описано в примере 2;

фиг. 3 - время в неделях против нормализованного процентного удлинения при разрыве в сравнении с изначальным процентным удлинением при разрыве, как это описано в примере 3;

фиг. 4 - время в неделях против удлинения при разрыве в процентном отношении, как это описано в примере 4.

Подробное описание изобретения

Введение и определения.

Нижеследующее описание включает в себя конкретные варианты осуществления, версии и примеры, но описание не ограничивается этими вариантами осуществления, версиями или примерами, которые включены в него, чтобы специалисты в данной области техники могли создать и использовать варианты осуществления, соединив воедино информацию из этого описания с имеющейся информацией и технологией.

Далее показаны различные термины, используемые здесь. Если используемый в формуле изобретения термин не определен ниже, он должен иметь самое широкое определение, которое специалисты в данной области техники дают данному термину, в том виде, как это истолковано в печатных публикациях и выданных патентах. В дополнение, если не указано иное, все соединения, описанные здесь, могут быть замещены, или же такое замещение может быть отменено, и список соединений включает в себя их производные.

Термин "активность" относится к массе продукта, полученного на массу катализатора, при использовании в процессе за час реакции, при стандартном наборе условий (например, граммы продукта/грамм катализатора/час).

Термин "замещенный" относится к атому, радикалу или группе, которая замещает водород в химическом соединении.

Термин "смесь" относится к смешению соединений, которые смешиваются/перемешиваются перед контактом с другим соединением.

В том виде, как это используется здесь, "плотность" и "удельный вес" измеряются в соответствии с ASTM-D-792.

В том виде, как это используется здесь, "индекс расплава" измеряется в соответствии с ASTM-D-1238-01 (Способ А - разрез и взвешивание).

В том виде, как это используется здесь, "Стойкость к растрескиванию под действием напряжения окружающей среды для смолы" (ESCR) измеряется в соответствии с ASTM-D-1693, условие В.

В том виде, как это используется здесь, "Испытание полиэтилена на прочность с надрезом" (PENT) осуществляется в соответствии с ASTM-F-1473.

В том виде, как это используется здесь, "Прочность на разрыв, предел" измеряется в соответствии с ASTM-D-638.

В том виде, как это используется здесь, "Удлинение при разрыве" измеряется в соответствии с ASTM-D-638.

В том виде, как это используется здесь, "Ударная прочность по Изоду, с надрезом" измеряется в соответствии с ASTM-D-256.

В том виде, как это используется здесь, "Модуль упругости при изгибе" измеряется в соответствии с ASTM-D-790 и может также называться "жесткость".

Термин "эквивалент" относится к молярному соотношению двух компонентов.

В том виде, как это используется здесь, "молекулярно-массовое распределение" это отношение среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой молекулярной массе (M_w/M_n) полимера.

В том виде, как это используется здесь, "комнатная температура" включает в себя температуру в диапазоне от примерно 20°C до примерно 28°C (68-82°F). Однако измерения комнатной температуры обычно не включают в себя тщательное отслеживание температуры процесса и, таким образом, такое описание не накладывает ограничений на варианты осуществления, описанные здесь относительно заданного диапазона температур. В дополнение, разница температур в несколько градусов не влияет на исследуемое явление, например способ приготовления.

В том виде, как это используется здесь, "бимодальный" относится к процессу полимеризации для производства бимодальной смолы с отдельным участком низкой молекулярной массы и отдельным участком высокой молекулярной массы.

В том виде, как это используется здесь, "сополимер" относится к любому полимерному материалу, содержащему два или более различающихся мономеров.

В том виде, как это используется здесь, "вода" относится к водным растворам, в том числе, но не ограничиваясь таковыми, питьевая вода, сточная вода и прочие растворы, включающие в себя воду в качестве компонента.

Концентрации дезинфицирующих средств, таких как диоксид хлора, хлор, хлорамины, гипохлориты и их смеси, могут находиться в диапазоне от примерно 0.01 мг/л до примерно 4 мг/л, содержание хлора или от 0.1 мг/л до примерно 4 мг/л в воде, хотя эти концентрации не имеют ограничительного характера. В некоторых вариантах осуществления различные дезинфицирующие средства могут впрыскиваться в воду в различное время.

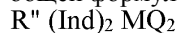
Системы катализатора.

В вариантах осуществления настоящего изобретения изделия в соответствии с настоящим изобретением приготавливают из би- или мультимодальной полиэтиленовой смолы. Эти би- и мультимодальные полиэтиленовые смолы могут быть изготовлены посредством двух или более каталитических систем в одном реакторе, или посредством одной каталитической системы в двух или более последовательно соединенных реакторах.

Полиэтиленовые смолы могут быть изготовлены с использованием системы катализаторов Циглера-Натта и/или металлоценового катализатора.

Системы металлоценового катализатора.

В некоторых вариантах осуществления, когда одна или более каталитических систем - это системы металлоценового катализатора, они включают в себя компоненты катализатора мостиковые бис-инденил или бис-тетрагидроинденил, как это описано общей формулой



где Ind - это замещенная или незамещенная инденильная или тетрагидроинденильная группа; R'' - это структурный мостик, обеспечивающий стереожесткость комплексу; M - это металл группы 4 Периодической таблицы; и Q - это гидрокарбил, имеющий от 1 до 20 атомов углерода или галогена.

Процесс изготовления полиэтиленовых смол в соответствии с этими вариантами осуществления можно найти в примерах, не имеющих ограничительного характера, в патентах США № 8459283, 8528580 и 8627840, которые включены в настоящий документ полностью посредством ссылки.

Если Ind - это инденильная группа, такая инденильная группа может быть незамещенной, или же такая инденильная группа может быть замещенной в позиции 4 посредством объемного заместителя и в позиции 2 посредством малого заместителя. Объемный заместитель - это, по меньшей мере, t-бутиловая группа. Малым заместителем может быть, но не ограничиваясь таковыми, метиловая группа.

Если Ind - это тетрагидроинденильная группа, в некоторых вариантах осуществления она может быть незамещенной.

В некоторых вариантах осуществления M может быть титан или цирконий.

В некоторых вариантах осуществления Q выбирается из арильной, алкильной, алкенильной, алкиларильной или алкилалкильной групп, по меньшей мере с 6 атомами углерода или галогена. В некоторых вариантах осуществления оба Q одинаковы, и это хлор.

В некоторых вариантах осуществления мостик R'' может быть C_1 - C_4 -алкиленовый радикал, диал-

кил-германий или кремний или силоксан, или алкилфосфин или аминорадикал, при этом мостик является замещенным или незамещенным. В некоторых вариантах осуществления мостик R" - это этилен, изопропилиден, диметилсилил или дифенил.

В соответствии с одним вариантом осуществления компонент катализатора - это этилен-бистетрагидроинденил-цирконий-дихлорид. Компонент металлоценового катализатора, используемый в настоящем изобретении, может быть приготовлен в соответствии с любым известным способом, в том числе, но не ограничиваясь таковыми, способом приготовления в том виде, как это описано в J. Organomet. Chem. 288, 63-67 (1985) (полностью включено в настоящий документ посредством ссылки).

Каталитическая система может включать в себя активирующий агент с ионизирующим действием и может включать в себя инертную подложку. В некоторых вариантах осуществления активирующий агент - это алюмоксан или соединение, содержащее бор. Инертной подложкой может быть минеральный оксид, например оксид кремния. Активирующим агентом может быть фторированная активирующая подложка.

Полиэтиленовые смолы в соответствии с настоящим изобретением могут быть приготовлены любым известным способом. В некоторых вариантах осуществления полиэтиленовые смолы приготавливаются посредством физического смешивания фракций полиэтилена высокой плотности и низкой плотности, приготовленных отдельно, или приготовленных посредством полимеризации этилена в присутствии смеси катализаторов. В некоторых вариантах осуществления фракции высокой плотности и низкой плотности производятся в двух последовательно соединенных петлевых реакторах с одной и той же каталитической системой. В таком случае фракция низкой молекулярной массы (LMW), высокой плотности может быть приготовлена в первом реакторе, таким образом, фракция высокой молекулярной массы (HMW), низкой плотности готовится в присутствии фракции высокой плотности. В некоторых вариантах осуществления используется одинаковая каталитическая система в обоих этапах каскадного процесса полимеризации для получения химической смеси фракций высокой и низкой молекулярной массы. Каталитическая система может быть задействована в процессе полимеризации раствора, который может быть гомогенным процессом или суспензионным процессом, который является гетерогенным, или же в процессе газовой фазы. В некоторых вариантах осуществления процесс полимеризации осуществляется в двух последовательно соединенных суспензионных петлевых реакторах.

В некоторых вариантах осуществления изобретения могут использоваться сореагенты, такие как водород или сомономер. Например, в некоторых вариантах осуществления первый сореагент - это водород для получения фракции низкой молекулярной массы, а второй сореагент - это сомономер для получения фракции низкой плотности. Сомомеры могут включать в себя гексен, бутен, октен или метилпентен.

В одном варианте осуществления первый со-реагент - это сомономер. Поскольку некоторые компоненты металлоценового катализатора в соответствии с настоящим изобретением демонстрируют хороший отклик сомономера, а также хороший отклик водорода, практически все из сомономера можно употребить в первой зоне реакции. Гомополимеризация может осуществляться во второй зоне реакции, с небольшим влиянием, или без влияния со стороны сомономера.

Температура каждого реактора может быть в диапазоне от 60 до 110°C или от 70 до 90°C.

Полиэтилен, катализированный металлоценом.

В некоторых вариантах осуществления полиэтиленовая смола - это би- или мультимодальная смола. Полиэтиленовая смола может включать в себя HMW, фракцию низкой плотности и LMW, фракцию высокой плотности.

Фракция высокой молекулярной массы, низкой плотности может иметь плотность по меньшей мере 0.908 г/см³, по меньшей мере 0.912 г/см³, максимум 0.928 г/см³ или максимум 0.926 г/см³. В некоторых вариантах осуществления фракция высокой молекулярной массы, низкой плотности имеет плотность между 0.922 и 0.926 г/см³. Фракция высокой молекулярной массы, низкой плотности может иметь индекс расплава под высокой нагрузкой (HLM_I, 21.6 кг при 190°C) по меньшей мере 2 дг/мин, по меньшей мере 5 дг/мин или по меньшей мере 7 дг/мин и максимум 12 дг/мин, максимум 10 дг/мин. В некоторых вариантах осуществления HLM_I находится в диапазоне от 8 до 9 дг/мин. Индекс расплава MI₂ может быть от 0.05 до 2 дг/мин, от 0.1 до 0.5 дг/мин или примерно 0.2 дг/мин. Как здесь показано, HLM_I измеряется в соответствии с ASTM D-1238, под нагрузкой 21,6 кг и температурой 190°C. Как здесь показано, MI₂ измеряется в соответствии с ASTM D-1238, под нагрузкой 21,6 кг и температурой 190°C.

Фракция низкой молекулярной массы, высокой плотности может иметь плотность по меньшей мере 0.930 г/см³ или по меньшей мере 0.940 г/см³ и максимум 0.975 г/см³ или максимум 0.962 г/см³. В некоторых вариантах осуществления фракция низкой молекулярной массы, высокой плотности находится между примерно 0.945 и 0.955 г/см³. Фракция низкой молекулярной массы, высокой плотности может иметь индекс расплава MI₂ по меньшей мере 0.5 дг/мин или по меньшей мере 1 дг/мин и максимум 10 дг/мин или максимум 6 дг/мин. В некоторых вариантах осуществления фракция низкой молекулярной массы, высокой плотности может иметь индекс расплава MI₂ от примерно 2 до примерно 3 дг/мин.

Конечная смола может включать в себя от 50 до 60 вес.% HMW-фракции, от 50 до 55 вес.% HMW-фракции, или от 52 до 53 вес.% HMW-фракции. Конечная смола может включать в себя от 40 до 50 вес.% LMW-фракции, от 45 до 50 вес.% LMW-фракции или от 47 до 48 вес.% LMW-фракции. Конечная смола

может иметь широкое или мультимодальное молекулярно-массовое распределение от 2 до 5, плотность от 0.930 до 0.949 г/см³ и индекс расплава MI2 от 0.3 до 1 дг/мин. В одном варианте осуществления конечная полиэтиленовая смола имеет плотность примерно 0.935 г/см³, индекс расплава MI2 примерно 0.6 дг/мин и полидисперсность примерно 3.

Каталитические системы Циглера-Натта.

Каталитические системы Циглера-Натта могут быть образованы из сочетания металлического компонента (т.е. прекурсора катализатора) с одним или более дополнительными компонентами, такими как подложка катализатора, сокатализатор и/или один или несколько доноров электрона.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения имеется катализатор Циглера-Натта, который включает в себя металлический компонент, обычно представленный формулой



где M - это переходный металл; R^A - это галоген, алкоксильная или гидрокарбоксильная группа; и x - это валентность переходного металла.

Например, x может быть от 1 до 4. Пример этого варианта осуществления описан в патенте США № 8110644, который полностью включен в настоящее описание посредством ссылки.

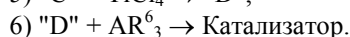
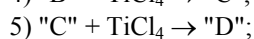
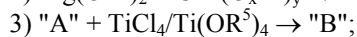
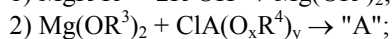
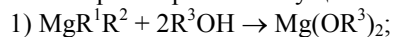
Переходный металл может быть выбран из групп IV-VIB (например, титан, ванадий или хром), например. В соответствии с одним вариантом осуществления R^A можно выбрать из хлора, брома, карбонатов, эфиров или алкоксильных групп. Не имеющие ограничительного характера примеры компонентов катализатора включают в себя TiCl₄, TiBr₄, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₆H₁₃)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Br₂ и Ti(OC₁₂H₂₅)Cl₃, например.

Катализатор может быть "активирован" перед тем, как его можно будет использовать для улучшения полимеризации. Активация может быть осуществлена посредством контакта катализатора с активатором Циглера-Натта (активатор Z-N), который в некоторых примерах называется "сокатализатор". Не имеющие ограничительного характера примеры таких активаторов Циглера-Натта включают в себя органические соединения алюминия, такие как триметил-алюминий (TMA), триэтил-алюминий (TEAL), три-*n*-октилалюминий (TNOAl) и триизобутил-алюминий (TIBAl), например.

Компоненты системы катализатора Циглера-Натта (например, катализатор, активатор и/или доноры электрона) могут ассоциироваться или не ассоциироваться с подложкой либо в сочетании друг с другом, либо отдельно друг от друга. Материалы подложки Циглера-Натта могут включать в себя диалогенид магния, такой как дихлорид магния, или дибромид магния, или оксид кремния, например.

Предшествующие усилия, направленные на образование катализатора Циглера-Натта, обычно включали в себя описанные ниже способы (см. патенты США № 6734134 и 6174971, которые полностью включены в настоящее описание посредством ссылки).

Представленная не имеющая ограничительного характера иллюстрация схемы реакции, используемой в некоторых вариантах осуществления, может быть проиллюстрирована так:

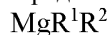


При том что первичные компоненты реакции показаны выше, дополнительными компонентами могут быть продукты реакции, или использоваться в таких реакциях, не будучи проиллюстрированными. В дополнение, при том что описанное здесь имеет место в рамках первичных этапов реакции, могут быть включены дополнительные этапы в схеме реакции и процессы, описанные здесь (например, этапы промывки, фильтрации, сушки или декантирования). В дополнение предполагается, что в некоторых вариантах осуществления другие этапы могут быть опущены. В дополнение, предполагается, что любые из агентов, описанных здесь, могут добавляться в сочетании друг с другом. Например, третий и четвертый агенты можно добавить в продукт В реакции в одно и то же время для образования продукта D реакции.

В некоторых вариантах осуществления магний-алкильное соединение входит в контакт со спиртом для образования магний-диалкоксидного соединения. Такая реакция может осуществляться при температуре реакции в диапазоне от комнатной температуры до примерно 90°C на протяжении примерно 10 ч, например.

Спирт может добавляться к магний-алкильному соединению в эквиваленте от примерно 0.5 до примерно 6 или примерно от 1 до примерно 3, например.

Магний-алкильное соединение может быть представлено следующей формулой:



где R¹ и R² независимо выбираются из алкильных групп C₁-C₁₀. Не имеющие ограничительного характера иллюстрации магний-алкильных соединений включают в себя бутил-этил-магний (BEM), ди-этил-магний, дипропил-магний и дибутил-магний, например.

Спирт может быть представлен формулой



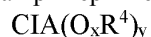
где R^3 выбирается из алкильных групп C_2-C_{20} . Не имеющие ограничительного характера иллюстрации спиртов обычно включают в себя бутанол, изобутанол и 2-этил-гексанол, например.

Способ дополнительно включает в себя контакт между магни-диалкоксидным соединением и первым агентом, или галогенирующим агентом, для образования продукта "А" реакции. Реакция может осуществляться в присутствии инертного растворителя. Можно использовать целый ряд углеводородов в качестве инертного растворителя, но любой выбранный углеводород должен оставаться в жидком состоянии при всех возможных температурах реакции, и ингредиенты, используемые для образования описанной композиции катализатора, должны быть, по меньшей мере, частично растворимы в таком углеводороде. Соответственно, углеводород считается здесь растворителем, даже при том, что в некоторых вариантах осуществления ингредиенты только частично растворимы в таком углеводороде.

Подходящие углеводородные растворители включают в себя замещенные и незамещенные алифатические углеводороды и замещенные и незамещенные ароматические углеводороды. Например, инертный растворитель может включать в себя гексан, гептан, октан, декан, толуол, ксилол, дихлорометан, хлороформ, 1-хлоробутан, или их сочетание, например.

Реакция этапа 2) может осуществляться при температуре от примерно $0^\circ C$ до примерно $100^\circ C$ или от примерно $20^\circ C$ до примерно $90^\circ C$ на период времени примерно от 0.2 ч до примерно 24 ч или примерно от 1 ч до примерно 4 ч, например.

Не имеющие ограничительного характера примеры первого агента обычно представлены формулой



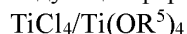
где А выбирают из титана, кремния, алюминия, углерода, олова и германия, R^4 выбирают из алкилов C_1-C_{10} , таких как метил, этил, пропил и изопропил, х - это 0 или 1, а у - это валентность А минус 1. Не имеющие ограничительного характера иллюстрации первого агента включают в себя хлоротитан-триизопропоксид ($ClTi(O^iPr)_3$) и $ClSi(Me)_3$, например.

Способ дополнительно включает в себя контакт между продуктом "А" реакции и вторым агентом или галогенирующим/титанизирующим агентом для образования продукта "В" реакции. Эта реакция может осуществляться в присутствии инертного растворителя. Инертные растворители могут включать в себя любые из тех растворителей, которые описаны здесь выше, например.

Реакция этапа 3) может осуществляться дополнительно при температуре от примерно $0^\circ C$ до примерно $100^\circ C$, или от примерно $20^\circ C$ до примерно $90^\circ C$ на период времени примерно от 0.2 ч до примерно 36 ч или примерно от 1 ч до примерно 4 ч, например.

Второй агент может быть добавлен к продукту "А" реакции в эквиваленте от примерно 0.5 до примерно 5, или от примерно 1 до примерно 4, или от примерно 1.5 до примерно 2.5, например.

Второй агент может быть представлен следующей формулой:



где R^5 выбирается из алкильных групп C_2-C_{20} . Не имеющие ограничительного характера вторые агенты включают в себя смеси хлорида титана и алкоксидов титана, например $TiCl_4/Ti(OBu)_4$. Смеси могут иметь эквивалент $TiCl_4:Ti(OR^5)_4$ от примерно 0.5 до примерно 6 или от примерно 2 до примерно 3, например.

Способ может затем включать в себя контакт между продуктом "В" реакции и третьим агентом, или галогенирующим/титанирующим агентом для образования продукта "С" реакции. Эта реакция может осуществляться в присутствии инертного растворителя. Инертные растворители могут включать в себя любые из тех растворителей, которые описаны здесь выше, например. Реакция может дополнительно возникать при комнатной температуре, например.

Третий агент может быть добавлен к продукту "В" реакции в эквиваленте примерно от 0.1 примерно до 5, или примерно от 0.25 примерно до 4, или примерно от 0.45 примерно до 4.5, например.

Не имеющие ограничительного характера иллюстрации третьих агентов включают в себя галогениды металлов. Такие галогениды металлов могут включать в себя любой галогенид металла, известный специалистам в данной области техники, такой как тетрахлорид титана ($TiCl_4$), например. Третий агент может быть добавлен в эквиваленте примерно от 0.1 примерно до 5, или примерно от 0.25 примерно до 4, или примерно от 0.45 примерно до 4.5, например.

Способ может дополнительно включать в себя контакт между продуктом "С" реакции и четвертым агентом, или галогенирующим/титанирующим агентом, для образования продукта "D" реакции. Эта реакция может осуществляться в присутствии инертного растворителя. Инертные растворители могут включать в себя любые из тех растворителей, которые описаны здесь выше, например. Реакция может дополнительно возникать при комнатной температуре, например.

Четвертый агент может быть добавлен к продукту "С" реакции в эквиваленте примерно от 0.1 примерно до 5, или примерно от 0.25 примерно до 4, или примерно от 0.45 примерно до 4.5, например.

Не имеющие ограничительного характера иллюстрации четвертых агентов включают в себя галогениды металлов. Такие галогениды металлов могут включать в себя любой галогенид металла, описанный здесь ранее.

Способ может дополнительно включать в себя контакт между продуктом "D" реакции и пятым агентом для образования компонента катализатора. Пятый агент может быть добавлен к продукту "D" реакции в эквиваленте от примерно 0.1 до примерно 2, или от примерно 0.5 до примерно 1.2, например.

Не имеющие ограничительного характера иллюстрации пятых агентов включают в себя органические соединения алюминия. Органические соединения алюминия могут включать в себя алюминиевые алкилы, имеющие следующую формулу:



где R^6 - это алкильное соединение $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. Не имеющие ограничительного характера примеры алкильных соединений алюминия обычно включают в себя триметил-алюминий (TMA), триизобутил-алюминий (TIBA), триэтил-алюминий (TEAl), три-*n*-октилалюминий (TNOA), *n*-октил-алюминий и *n*-гексил-алюминий, например.

Как показано выше, первый агент и второй агент обычно включают в себя смесь соединений. В дополнение, множество первых агентов или вторых агентов можно использовать, при этом сохраняя одно или более полезных свойств, полученных посредством смесей. В дополнение, можно использовать металл магний вместо алкильных соединений магния (например, см. патентная заявка США № 11/474145, поданная 23 июня 2006 года, озаглавленная "Образование катализатора Циглера-Натта", которая полностью включена в настоящее описание посредством ссылки).

В ещё одном варианте осуществления этилат магния ($\text{Mg}(\text{OEt})_2$) можно использовать в качестве начального материала для получения катализатора Циглера-Натта. Представляемая, не имеющая ограничительного характера, иллюстрация схемы реакции, используемой в некоторых вариантах осуществления, может быть проиллюстрирована, как:

A) $\text{Mg}(\text{OEt})_2 + \text{TiCl}_4 \rightarrow$ твердый "A".

B) Твердый "A" $\rightarrow$ "Катализатор Циглера-Натта".

C) "Катализатор Циглера-Натта" + TEAl $\rightarrow$ Активированный катализатор

D) Активированный катализатор + этилен $\rightarrow$ Преполимеризованный катализатор.

В этом варианте осуществления на этапе A этилат магния хлорируется в качестве примера, например, посредством использования хлорида титана. Полученный в результате продукт, термин твердый "A", может в качестве опции промываться растворителем, таким как гексан. После необязательного этапа промывки на этапе B, твердый "A" может быть нагрет до температуры выше 100°C для образования "катализатора Циглера-Натта". На этапе C такой "катализатор Циглера-Натта" может смешиваться с органическим соединением алюминия. Органические соединения алюминия могут включать в себя алюминиевые алкилы, имеющие следующую формулу:



где R^6 - это алкильное соединение с $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. Не имеющие ограничительного характера иллюстрации алкильных соединений алюминия обычно включают в себя триметил-алюминий (TMA), триизобутил-алюминий (TIBA), триэтил-алюминий (TEAl), три-*n*-октилалюминий (TNOA), *n*-октил-алюминий и *n*-гексил-алюминий, или их сочетания, например. В этом не имеющем ограничительного характера примере органическое соединение алюминия - это TEAl. После "белого катализатора" с TEAl смесь нагревается для образования активированного катализатора. В некоторых вариантах осуществления этот активированный катализатор может быть преполимеризован олефином, как, например, этилен, для образования преполимеризованного катализатора на этапе D.

Как указано в настоящем описании, каталитические системы используются для образования полиолефиновых композиций. После приготовления каталитической системы, как описано выше и/или известными специалистам в данной области техники, можно осуществить целый ряд процессов с использованием такой композиции. Оборудование, условия процесса, реактивы, добавки и другие материалы, используемые в процессе полимеризации, будут отличаться в конкретном процессе в зависимости от нужной композиции и свойств получаемого полимера. Такие процессы могут включать в себя жидкую фазу, газовую фазу, суспензионную фазу, объёмную фазу, процессы высокого давления, или их сочетания, например (см. патент США № 5525678; патент США № 6420580; патент США № 6380328; патент США № 6359072; патент США № 6346586; патент США № 6340730; патент США № 6339134; патент США № 6300436; патент США № 6274684; патент США № 6271323; патент США № 6248845; патент США № 6245868; патент США № 6245705; патент США № 6242545; патент США № 6211105; патент США № 6207606; патент США № 6180735 и патент США № 6147173, которые полностью включены в настоящее описание посредством ссылки).

В некоторых вариантах осуществления описанные выше процессы обычно включают в себя полимеризацию одного или более мономеров олефина для образования полимеров. Мономеры олефина могут включать в себя мономеры олефина с $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ или мономеры олефина с $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ (например, этилен, пропилен, бутен, пентен, метилпентен, гексен, октен и децен), например. Другие мономеры включают в себя этиленненасыщенные мономеры, диолефины с $\text{C}_4\text{-C}_{18}$, сопряженные или несопряженные диены, полиены, мономеры винила и циклические олефины, например. Не имеющие ограничительного характера примеры других мономеров могут включать в себя норборнен, норборнадиен, изобутилен, изопрен, ви-

нилбензоциклобутан, стирол, алкильный замещенный стирол, этилиден норборнен, дициклопентадиен и циклопентен, например. Полученный полимер может включать в себя гомополимеры, сополимеры или терполимеры, например.

Примеры процессов в среде растворителя описаны в патенте США № 4271060, патенте США № 5001205, патенте США № 5236998 и патенте США № 5589555, которые полностью включены в настоящее описание посредством ссылки.

Один пример процесса полимеризации газовой фазы включает в себя систему непрерывного цикла, при этом поток газа возврата (ещё известный как поток рециркуляции или псевдооживленная среда) нагревается в реакторе тепло полимеризации. Тепло отводится от потока газа возврата во время другой части цикла при помощи системы охлаждения, внешней относительно реактора. Поток газа возврата с содержанием одного или более мономеров может непрерывно проходить через псевдооживленный слой в присутствии катализатора при дающих реакцию условиях. Поток газа возврата обычно удаляют из псевдооживленного слоя и направляют назад в реактор. Одновременно полимерный продукт может быть удален из реактора, и в качестве замены полимеризованного мономера может быть добавлен свежий мономер. Давление в реакторе в процессе газовой фазы может варьироваться от примерно 0.689 МПа (100 фунтов на кв. дюйм) до примерно 3.447 МПа (500 фунтов на кв. дюйм), или от примерно 1.378 МПа (200 фунтов на кв. дюйм) до примерно 2.757 МПа (400 фунтов на кв. дюйм), или от примерно 1.723 МПа (250 фунтов на кв. дюйм) до примерно 2.413 МПа (350 фунтов на кв. дюйм), например. Температура в реакторе при процессе газовой фазы может варьироваться от примерно 30°C до примерно 120°C, или от примерно 60°C до примерно 115°C, или от примерно 70°C до примерно 110°C, или от примерно 70°C до примерно 95°C, например (см., например, патент США № 4543399; патент США № 4588790; патент США № 5028670; патент США № 5317036; патент США № 5352749; патент США № 5405922; патент США № 5436304; патент США № 5456471; патент США № 5462999; патент США № 5616661; патент США № 5627242; патент США № 5665818; патент США № 5677375 и патент США № 5668228, которые полностью включены в настоящее описание посредством ссылки).

Суспензионная фаза обычно включает в себя образование суспензии твердого, пылевидного полимера в жидкой среде полимеризации, к которой добавляют мономеры и, возможно, водород, вместе с катализатором и, в качестве опции, сокатализатором. Суспензия (которая может включать в себя разбавители) может с перерывами или непрерывно удаляться из реактора, где летучие компоненты могут быть отделены от полимера и возвращены, в качестве опции после дистилляции, в реактор. Сжиженный разбавитель, задействованный в среде полимеризации, может включать в себя алкан с C_3 - C_7 (к примеру, гексан или изобутан), например. Задействованная среда - это обычно жидкость в условиях полимеризации, и она относительно инертна. Процесс объемной фазы подобен таковой суспензионного процесса. Однако процесс может быть объемным процессом, суспензионным процессом или объемным суспензионным процессом, например.

В соответствии с одним вариантом осуществления суспензионный процесс или объемный процесс можно осуществлять непрерывно в одном или нескольких петлевых реакторах. Катализатор в виде суспензии или сухого сыпучего порошка можно вводить регулярно в контур реактора, который сам может быть наполнен циркулирующей суспензией растущих частиц полимера в разбавителе, например. В качестве опции, в процесс можно добавить водород, например, для контроля молекулярной массы получаемого полимера. В петлевом реакторе можно поддерживать давление от примерно 27 бар до примерно 45 бар при температуре от примерно 38°C до примерно 121°C, например. Тепло реакции может отводиться через стенку контура при помощи любого способа, о котором знают специалисты в данной области техники, например, посредством трубы с двумя оболочками.

В соответствии с одним вариантом осуществления может быть осуществлен суспензионный процесс с использованием реакторов с непрерывным перемешиванием, такой как процесс Хехста (см. Кирк-Отмер, Энциклопедия химической технологии, том 17, 4-е издание, стр. 735-737 (1996), полностью включено в настоящее описание посредством ссылки). В качестве разбавителя используют гексан. Реакторы могут работать при 75 до 95°C и полном давлении от 1 до 12.5 атм. Сономер этилена, растворитель, компоненты катализатора и водород подаются в реактор непрерывно. Время пребывания катализатора в реакторе может составлять от 1 до 6 ч. В качестве опции, в процесс добавляют водород, например, для контроля молекулярной массы получаемого полимера. В качестве опции, в процесс также могут быть добавлены другие мономеры, такие как бутан.

В одном варианте осуществления происходит полимеризация этилена в присутствии катализатора Циглера-Натта при повышенных температуре и давлении. Полимеризацию проводят в последовательности реакторов полимеризации, выбранных из группы суспензионных реакторов. В соответствии с одним вариантом осуществления система реактора включает в себя по меньшей мере два реактора смешения непрерывного действия (CSTR). Система реактора может включать в себя любое число реакторов в любом порядке, и также возможно осуществлять процесс в одном или в многочисленных петлевых реакторах.

Когда второй полиолефин производится в присутствии первого полиолефина, можно получить мультимодальное или, по меньшей мере, бимодальное молекулярно-массовое распределение.

В дополнение, кроме реакторов полимеризации, могут быть задействованы пре-реакторы, которые

могут включать в себя любой реактор для преполимеризации катализатора и для подачи олефинов, если это необходимо. Все реакторы могут быть расположены последовательно.

Участок высокой молекулярной массы и участок низкой или средней молекулярной массы получаемого бимодального полимера можно получить в любом порядке в реакторах, т.е. участок низкой молекулярной массы в первом реакторе и участок высокой молекулярной массы во втором реакторе и наоборот. Условия в реакторе выбираются таким образом, чтобы от 30 до 70 вес.%, или от 40 до 60 вес.%, или 50 вес.% конечного продукта делалось в одном реакторе, тогда как оставшаяся часть продукта образовывалась во втором реакторе.

В качестве альтернативы, можно использовать другие типы процессов полимеризации, например реакторы с перемешиванием, соединенные последовательно, параллельно или в сочетании того и другого, например. После удаления из реактора полимер может быть передан в систему восстановления полимера для дальнейшей обработки, например, такой как добавление добавок и/или экструзии, например.

Полиэтилен, катализированный по Циглеру-Натту.

Усовершенствованные полимеры, полученные посредством описанных здесь процессов, могут включать в себя, но не ограничиваясь таковыми, линейный низкий плотности полиэтилен, эластомеры, пластомеры, полиэтилены высокой плотности, полиэтилены низкой плотности, полиэтилены средней плотности, бимодальные полиэтилены и сополимеры полиэтилена, например.

В некоторых вариантах осуществления полимеры на основе этилена могут иметь плотность от примерно 0.930 г/см^3 до примерно 0.960 г/см^3 , или от примерно 0.940 г/см^3 до примерно 0.950 г/см^3 , или от примерно 0.9465 г/см^3 до примерно 0.951 г/см^3 , или примерно от 0.947 г/см^3 до примерно 0.950 г/см^3 , например. Такие полимеры на основе этилена могут иметь молекулярно-массовое распределение от 10 до 25, или от 15 до 20, например.

В некоторых вариантах осуществления полимеры на основе этилена могут иметь модуль упругости при изгибе, или жесткость, от 620 МПа (90000 psi) до 1378 МПа (200000 psi), или от 827 МПа (120000 psi) до 1172 МПа (170000 psi), например. В некоторых вариантах осуществления полимеры на основе этилена могут иметь сопротивление медленному росту трещин, при измерении по PENT (испытание на прочность с надрезом) по меньшей мере от 1200 ч до по меньшей мере 12000 ч, в дополнительном аспекте по меньшей мере от 2000 до 5000 ч, в дополнительном варианте осуществления от по меньшей мере 3000 до 5000 ч и в дополнительном аспекте от по меньшей мере 3000 ч до по меньшей мере 8000 ч.

Полимеры на основе этилена могут иметь индекс расплава (MI5) от примерно 0.1 дг/мин до примерно 0.5 дг/мин, или от примерно 0.15 дг/мин до примерно 0.30 дг/мин, например. Пример полимера на основе этилена с получением с катализатором Циглера-Натта в варианте осуществления в соответствии с настоящим изобретением - это XT10N, бимодальный полиэтиленовый полимер, выпускаемый компанией Total Petrochemicals and Refining USA Inc. Типичные значения свойств для XT10N следующие.

Таблица 1. Типичные свойства XT10N

Удельный вес	0.949 г/см^3
Расплав	7.5 г/10 мин.
PENT	>5000 часов
Прочность на разрыв, предел	>24 МПа (3500 psi)
Удлинение при разрыве	>800%
Модуль упругости при изгибе	1000 МПа (150 ksi)
Ударная прочность по Изоду, с надрезом	430 Дж/м (8.00 фут-фунт/дюйм)

Добавки.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения полиэтиленовая смола может включать в себя одну или несколько добавок. Например, полиэтиленовая смола может включать в себя одно или несколько из нижеперечисленного: светостабилизатор на основе замещенного амина (HALS), 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)бензол (производимый Albemarle Corporation в качестве Ethanox 330), деактиватор металла или их сочетание. В некоторых вариантах осуществления полиэтиленовая смола включает в себя тиоэфир, HALS, или 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)бензол и деактиватор металла. Не имеющие ограничительного характера примеры тиоэфиров включают в себя политиодипропионаты и тиодипропионаты. Не имеющие ограничительного характера примеры деактиваторов металлов включают в себя, но не ограничиваются таковыми, триазолы, толилтриазолы, тиадиазол или их комбинации, а также их производные. Конкретные примеры деактиваторов металлов включают в себя производные бензотриазолов, бензимидазола, 2-алкилдитиобензимидазолов, 2-алкилдитиобензотиазолов, 2-(N,N'-диалкилдитиокарбамоил)бензотиазолов, 2,5-бис(алкилдитио)-1,3,4-тиадиазолов, 2,5-бис(N,N'-диалкилдитиокарбамоил)-1,3,4-тиадиазолов, 2-алкилдитио-5-меркапто тиадиазолов и 2',3-бис[[3-[3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил]пропионил]]про-

пионгидразида (производимый Ciba Inc. в качестве MD1024). Не имеющие ограничительного характера примеры светостабилизаторов на основе замещенного амина могут включать в себя поли-(N[4-гидроксиэтил-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидил]сукцинат (Tinuvin 622 производимый Ciba Specialty Chemicals Corp.), поли-(N-1,1,3,3-тетраметилбутил-NA,NB-ди(2,2,6,6-тетраметилпиперидинил)-NA,NB-меламинотриметилен (Chimassorb 944 производимый Ciba Specialty Chemicals Corp.), N,N',N'',N'''-тетракис(4,6-бис(бутил-N-метил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)амино)триазин-2-ил)-4,7-диазадекан-1,10-диамин (Chimassorb 119 производимый Ciba Specialty Chemicals Corp.), 2,6,6-тетраметил-4-пиперидилстеарат, 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидилстеарат, 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидилбензоат, бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат, бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)себацат, бис(1-октокси-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат, 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидилметилметакрилат, 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидилметилметакрилат, тетракис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилат, тетракис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилат, бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)бис(тридецил)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилат, бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил); бис(тридецил)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилат, бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)-2-бутил-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)малонат, 1-(2-гидроксиэтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол/продукты поликонденсации диэтилсукцината, 1,6-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)амино)гексан/продукты поликонденсации дибромэтана, 1,6-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)амино)гексан/продукты поликонденсации 2,4-дихлор-6-морфолино-s-триазина, 1,6-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)амино)гексан/продукты поликонденсации 2,4-дихлор-6-трет-октиламино-s-триазина, 1,5,8,12-тетракис-[2,4-бис(N-бутил-N-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)амино)-s-триазин-6-ил]-1,5,8,12-тетраазадодекан, 1,5,8,12-тетракис-[2,4-бис(N-бутил-N-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)амино)-s-триазин-6-ил]-1,5,8,12-тетраазадодекан, 1,6,11-трис[2,4-бис(N-бутил-N-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)амино)-s-триазин-6-иламино]ундекан, 1,6,11-трис[2,4-бис(N-бутил-N-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)амино)-s-триазин-6-иламино]ундекан, 3,9-бис[1,1-диметил-2-[трис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидилоксикарбонил-окси)бутилкарбонилокси]этил]-2,4,8,10-тетраокса Spiro[5,5]ундекан, 3,9-бис[1,1-диметил-2-[трис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидилоксикарбонилокси)бутилкарбонилокси]этил]-2,4,8,10-тетраокса Spiro[5,5]ундекан, N₁-трет.бутил-1,4-пентандиамин, N₂-изопропил-4-метил-2,4-пентандиамин, N₁-изопропил-2-метил-1,2-бутандиамин, 2-этиламино-2-метил-4-аминопентан, N-трет.пентил-1,4-бутандиамин, N-трет.бутил-1,5-пентандиамин, N₂-изопропил-2-метил-1,2-пропандиамин, N-втор.бутил-1,3-пропандиамин, N₁-диметил-1,2-диамино-2-метилбутан, N-t-бутил-этилендиамин, N-t-бутил-1,3-пропандиамин, 2-метиламино-2-метил-4-аминопентан, N₁-t-бутил-2-метил-1,2-пропандиамин, N₁-бутил-2-метил-1,2-пропандиамин, N-втор.бутил-2-метил-1,3-пропандиамин, N₁-пропил-2-метил-1,2-пропандиамин, N₁-втор.бутил-2-метил-1,2-пропандиамин, N-t-бутил-1,4-бутандиамин, N₂-этил-1,2-гександиамин, 1-метил-1-фенилэтилендиамин, 2-бензил-1,2-пропандиамин, 1-фенил-1(2-аминоэтиламино)пропан, N₁-метил-2-фенил-1,2-бутандиамин, N₁-циклогексил-1,2-пропандиамин, 1-амино-1-(2-амино-изопропил)циклогексан, 1-метиламино-1-аминометилциклопентан, 1-амино-1-аминометилциклопентан N-изопропил-1,2-диаминоциклогексан, N₂-циклогексил-1,2-бутандиамин, N₂-циклогексил-1,2-пропандиамин, N-циклогептил-этилендиамин, N₁-циклогексил-2-метил-1,2-пропандиамин, 1-(2-аминоизопропил)-2-амино-3-метилциклопентан, N-изопропил-1,4-диаминоциклогексан, N₁-циклогексил-N₂-метилэтилендиамин, N-циклогексилэтилендиамин, N₁-циклогексил-N₂-этилэтилендиамин, N₁-циклогексил-N₂-метил-1,2-пропандиамин, N-циклогексил-1,3-пропандиамин, 1,8-р-ментандиамин, 1-амино-1-аминометилциклогексан, 1,3-диамино-1-метилциклогексан, N₂-циклогексил-2-метил-1,2-пропандиамин, 2,4-диамино-2-метилпентан, 3,5-диамино-3-метилгептан, N₁-трет.бутил-N₂-изопропил-1,3-пропандиамин, N₁-трет.бутил-N₂-втор.бутилэтилендиамин, N₁-трет.бутил-N₂-изопропил-1,3-пропандиамин, f N₁-трет.бутил-N₂-бутилэтилендиамин, N₁-трет.бутил-N₂-изобутилэтилендиамин, N₁,N₂-диизопропил-1,2-пропандиамин, N₁-трет.бутил-N₂-изопропилэтилендиамин, N₁-втор.бутил-N₁-изопропилэтилендиамин, N₁1-трет.пентил-N₂-изопропилэтилендиамин, N₁,N₃-диэтил-1,3-бутандиамин, N₁-трет.бутил-N₂-метилэтилендиамин, N₁-(2-пентил)-N₂-метилэтилендиамин, N₁-трет.бутил-N₂-метил-1,4-бутандиамин, N₁-трет.бутил-N₂-этил-1,3-пропандиамин, N₁-трет.бутил-N₂,N₂-диэтилэтилендиамин, N₁-циклогексильдипропилен триамин N₁,N₃,2-пентаметил-1,2,3-триаминопропан, N₁-изопропил-N₂-(3-аминопропил)-2-метил-1,2-пропандиамин, 2,2-диметилдиэтилен триамин, N₁-трет.бутил-1,2,3-триаминопропан, 2,2,5,5-тетраметилдиэтилен триамин, 1-амино-1-аминометил-2-гидроксиметилциклогексан, N-гидроксиэтил-1,2-диаминоциклогексан, N-циклогексил-1,3-диамино-2-пропанол, N-(2-гидроксициклогексил)-1,3-пропандиамин, N-изопропанол-1,2-диаминоциклогексан, N-(2-гидроксибутил)-1,4-диаминоциклогексан, N₁(1-гидрокси-2-бутил)-2-метил-1,2-пропандиамин, N(1-гидрокси-2-метил-2-бутил)-1,3-пропандиамин, N₁(1,1-диметил-2-гидроксиэтил)-2-метил-1,2-пропандиамин, N₃-изобутил-2-метил-2,3-диамино-1-пропанол, N(3-гидрокси-2-бутил)-2,3-диаминобутан, N₁-гидроксиэтил-2-метил-1,2-пропандиамин, 2,N₃,N₃-триметил-2,3-диамино-1-пропанол, N₁,2-диметил-N₁-гидроксиэтил-1,2-пропандиамин, N(1,1-диметил-2-гидроксиэтил)-1,3-пропандиамин, N-трет.бутил-1,3-диамино-2-пропанол, 3-амино-3-метил-2-пентанол, 1-гидроксиметилциклопентиламин, 2,3-диметил-3-амино-1-бутанол, 2-амино-2-этил-1-бутанол, 1-метил-2-гидроксициклопентиламин, 2-амино-2-метил-3-пентанол, 2,4-диметил-2-аминоциклогексанол, 1-гидроксиэтилциклогексиламин, 1-гидроксиметил-3-метилциклогексиламин, 2-гидроксиметил-1-метилциклогексиламин, 2-амино-2-метил-1-пропанол, 2-

амино-2-метил-1-бутанол, 3-амино-3-метил-1-бутанол, 3-амино-3-метил-2-бутанол, 2-амино-2,3-диметил-3-бутанол, 2-амино-2,3-диметил-1-бутанол, 1-гидроксиметилциклогексиламин, 2(2-амино-2-метилпропокси)этанол, 2-пиперидинметанол, 2-пиперидинэтанол, 2-(1-гидроксиэтил)пиперидин, 5-гидрокси-2-метилпиперидин, 2-метил-3-гидроксипиперидин, 2,6-диметил-3-гидроксипиперидин, 2,5-диметил-4-гидроксипиперидин, 2-трет.бутиламинометил-1,4-диметилпиперазин, 1-трет.бутиламино-3,6-диметил-3,6-дизаациклогептан и N-циклогексил-β-аланин.

Эти добавки могут также называться антиоксидантами. Добавки можно смешивать с HDPE-смолой для получения концентрации между 500 и 7500 ppm, между 1000 и 4000 ppm или примерно 2000 ppm (все по весу).

В дополнение к антиоксидантам в трубопровод можно добавить синие или черные пигменты, или углеродную сажу, в качестве примеров. В некоторых вариантах осуществления HALS объединяется с углеродной сажей перед экструзией. В некоторых вариантах осуществления добавляют Irganox 1010 или Irganox 1076 для уменьшения окисления при экструзии. Можно использовать составные агенты, например другие пигменты, красители, агенты, препятствующие слипанию, натуральное масло, синтетическое масло и замедлители горения.

Применение продукта.

Полимеры и их смеси могут быть полезны в сферах применения, известных специалистам в данной области техники, таких как операции формования (например, экструзия и соэкструзия пленки, листа, трубы и волокна, а также формование с раздувом, литье под давлением и ротационное формованное литье). Экструдированные изделия включают, например, трубопроводы, трубы, геомембраны и облицовку водоемов. К изделиям, формованным раздувом, относятся резервуары и барабаны. Из волокон могут быть изготовлены такие изделия, как искусственный газон.

Примеры

Примеры 1 и 5 осуществляли на трубе в соответствии с ASTM-F-2063 и испытывали посредством раствора хлора в воде с концентрацией 4 ppm при pH примерно 6,8, при 90°C и при давлении 3,1 МПа (450 psi). Примеры 2, 3, и 4 осуществляли на прессованных в форме стандартных образцах для испытания на разрыв, которые были погружены в воду, или в воду, содержащую хлорированный дезинфицирующий раствор при 40°C.

Пример 1. Труба 1/2".

HDPE XT10N и антиоксидант смешали и подвергли экструзии в трубу DR11 1/2" при концентрациях антиоксиданта, указанных ниже в табл. 2 (ppm по весу). Irganox 1010 - это фенольный антиоксидант, производимый BASF (пентаэритритол-тетраakis(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат)). Hostanox O3 - это фенольный антиоксидант, производимый Clariant (бис[3,3-бис-(4'-гидрокси-3'-трет-бутилфенил)бутановая кислота]гликольэфир).

Таблица 2

Условие	Антиоксидант
A	Нет антиоксиданта
B	2% PolyOne 2478*
C	1000 ppm Irganox 1010
D	2000 ppm Irganox 1010
E	1000 ppm Ethanox 330
F	2000 ppm Ethanox 330
G	1000 ppm Hostanox O3
H	2000 ppm Hostanox O3

*PolyOne 2478 - это синий концентрат с комплектом добавок HALS. Обычно в конечной формуле трубы присутствует HALS в концентрации от 0 до 7500 ppm.

Что касается фиг. 1, образцы труб 1/2" в табл. 1 испытывались в условиях ускоренных испытаний. Определялось нормированное время разрушения для каждой смеси соединения в табл. 1. Результаты по фиг. 1 показывают, что при использовании Ethanox 330 ожидается более долгий срок службы. Без привязки к теории, химическая структура Ethanox 330 имеет остов, который устойчив к гидролизу, и высокое значение молекулярной массы, вероятно, уменьшает его извлечение в водную фазу. Формула трубы на основе PolyOne 2478, о которой известно, что она содержит стабилизатор HALS для защиты от ультрафиолета, также дает более высокое нормированное время разрушения, по сравнению с эталонным материалом. Без привязки к теории, химическая структура HALS имеет остов, который устойчив к гидролизу, и высокое значение молекулярной массы, вероятно, уменьшает его извлечение в водную фазу.

Пример 2. Отлитые под давлением стандартные образцы для испытания на разрыв.

Отлитые под давлением стандартные образцы для испытания на разрыв готовили с теми же условиями A-F, что и описанные выше. Образцы погружались в дезинфицирующий раствор в печи при 40°C

и затем репрезентативные образцы извлекались каждую неделю и измерялось удлинение при разрыве. Фиг. 2 показывает повышенную устойчивость к утрате удлинения при разрыве при условиях F и B, что согласуется с данными по испытанию трубы.

Пример 3. Отлитые под давлением стандартные образцы для испытания на разрыв.

В примере 3 смешивали HDPE XT10N и Irganox 1010 для достижения концентрации Irganox 1010 в 1500 ppm и изготавливали отлитые под давлением стандартные образцы для испытания на разрыв. В дополнение, смешивали HP401N, унимодальный HDPE, производимый Total Petrochemicals and Refining USA Inc., и Irganox 1010 для получения концентрации Irganox 1010 в 1500 ppm, литьем под давлением в образцы для испытания на разрыв. Типичные свойства HDPE HP401N следующие.

Таблица 3. Типичные свойства HDPE HP401N

Удельный вес	0.949 г/см ³
Расплав	8.0 г/10 мин.
PENT	>100 часов
Прочность на разрыв, предел	>22,7 МПа (3300 psi)
Удлинение при разрыве	>800%
Модуль упругости при изгибе	861 МПа (125 ksi)
Ударная прочность по Изоду, с надрезом	594 Дж/м (11.00 фут-фунт/дюйм)

Отлитые под давлением образцы погружали в воду с хлором и без хлора.

Как показано на фиг. 3, % удлинения HDPE XT10N и HP401N были примерно одинаковы с водой; однако, HDPE XT10N превзошел HP401N, когда в воду добавили хлор.

Пример 4. Отлитые под давлением стандартные образцы для испытания на разрыв.

В примере 4 смешивали HDPE XT10N и антиоксиданты, показанные на фиг. 4, для достижения концентрации антиоксидантов 1500 ppm, и изготавливали отлитые под давлением стандартные образцы для испытания на разрыв. Отлитые под давлением стандартные образцы для испытания на разрыв погружали в хлорированную воду при 40°C и проверяли процентное удлинение на протяжении времени погружения. Результаты показаны на фиг. 4.

Пример 5. Труба 4".

Труба DR11, 4" с использованием XT10N с черным концентратом. Черный концентрат содержал 3.07% Ethanox 330, 1.846% MD 1024, 35% углеродной сажи и полимерный носитель (все концентрации по весу). Трубу изготовили на экструдере с нарезной зоной питания Davis Standard, 90 мм, 34/1 L/D, с двумя вакуумными водными баками и тремя распылительными баками. Труба была сделана посредством плоского профиля при температуре 202°C (395°F), с прохождением со скоростью 375 кг/ч (828 фунтов в час), 60 об/мин, нагрузке на двигатель 76% и давлении в головке пульверизатора 30 МПа (4365 psi) с первым баком при вакууме 0.46 бар при температуре воды 17°C и второй ванной при вакууме 0.44 бар (13 дюймов ртутного столба) и 22°C (72°F). Экструдер продувался в течение 2 ч посредством XT10N и черного концентрата для того, чтобы линия заработала стабильно, и для ввода размеров трубы. Трубу изготовили с 6.5 вес.% черного концентрата. Концентрации Ethanox 330 и MD1024 в конечной трубе были 2000 и 1250 ppm соответственно. Записанное среднее время разрушения превысило 7400 ч при 90°C и давлении 3,1 МПа (450 psi). Испытание проводили в соответствии с техническим примечанием 43, опубликованным Институтом пластиковых труб.

При том что вышеупомянутое касается вариантов осуществления изобретения, возможны другие и дополнительные варианты осуществления настоящего изобретения без отступления от существа и объема настоящего изобретения в том виде, как это определено прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ транспортировки воды, содержащей диоксид хлора, хлор, хлорамины или гипохлориты, через трубу, включающий

формирование с использованием катализатора полиэтиленовой смолы, имеющей плотность в диапазоне от 0,930 до 0,960 г/см³, молекулярно-массовое распределение от 10 до 25 и индекс расплава (MI5) от 0,1 до 0,5 дг/мин, измеренный в соответствии с ASTM-D-1238-01;

смешивание полиэтиленовой смолы с антиоксидантом, представляющим собой светостабилизатор на основе замещенного амина или 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)бензол, для формирования смеси смолы/антиоксиданта;

экструзию смеси полиэтиленовой смолы с антиоксидантом с получением трубы; и

транспортировку воды, содержащей диоксид хлора, хлор, хлорамины или гипохлориты, через полученную трубу.

2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что дополнительно перед экструзией добавляют деакти-

ватор металла к смеси смолы/антиоксиданта.

3. Способ по п.2, характеризующийся тем, что в качестве деактиватора металла используют триазол, толилтриазол, тиadiaзол или их комбинации.

4. Способ по п.3, характеризующийся тем, что деактиватор металла представляет собой производные бензотриазола, бензимидазола, 2-алкилдитиобензимидазол, 2-алкилдитиобензотиазол, 2-(N,N'-диалкилдитиокарбамоил)бензотиазол, 2,5-бис(алкилдитио)-1,3,4-тиadiaзол, 2,5-бис(N,N'-диалкилдитиокарбамоил)-1,3,4-тиadiaзол, 2-алкилдитио-5-меркаптотиadiaзол или 2',3-бис[[3-[3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил]пропионил]]пропионгидразид.

5. Способ по п.1, характеризующийся тем, что антиоксидант представляет собой светостабилизатор на основе замещенного амина, выбранный из группы, включающей поли(N-гидроксиэтил-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидилсукцинат, поли(N-1,1,3,3-тетраметилбутил-NA,NB-ди(2,2,6,6-тетраметилпиперидинил)-NA,NB-меламинодитриметилен, N,N',N'',N'''-тетракис((4,6-бис(бутил-N-метил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)амино)триазин-2-ил)-4,7-диазадекан-1,10-диамин, 2,6,6-тетраметил-4-пиперидилстеарат, 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидилсебацат, бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)себацат, бис(1-оксокси-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат, 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидилметилметакрилат, 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидилметилметакрилат, тетракис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилат, тетракис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилат, бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)бис(тридецил)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилат, бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил); бис(тридецил)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилат, бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)-2-бутил-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)малонат, 1-(2-гидроксиэтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол/продукты поликонденсации диэтилсукцината, 1,6-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)амино)гексан/продукты поликонденсации дибромэтана, 1,6-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)амино)гексан/продукты поликонденсации 2,4-дихлор-6-морфолино-s-триазина, 1,6-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидиламино)гексан/продукты поликонденсации 2,4-дихлор-6-трет-октиламино-s-триазина, 1,5,8,12-тетракис[2,4-бис(N-бутил-N-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)амино)-s-триазин-6-ил]-1,5,8,12-тетраазадодекан, 1,5,8,12-тетракис[2,4-бис(N-бутил-N-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)амино)-s-триазин-6-ил]-1,5,8,12-тетраазадодекан, 1,6,11-трис[2,4-бис(N-бутил-N-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)амино)-s-триазин-6-иламино]ундекан, 1,6,11-трис[2,4-бис(N-бутил-N-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)амино)-s-триазин-6-иламино]ундекан, 3,9-бис[1,1-диметил-2-[трис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)оксикарбонилокси]бутилкарбонилокси]этил]-2,4,8,10-тетраоксаспиро[5,5]ундекан, 3,9-бис[1,1-диметил-2-[трис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидилоксикарбонилокси)бутилкарбонилокси]этил]-2,4,8,10-тетраоксаспиро[5,5]ундекан, N₁-трет.бутил-1,4-пентандиамин, N₂-изопропил-4-метил-2,4-пентандиамин, N₁-изопропил-2-метил-1,2-бутандиамин, 2-этиламино-2-метил-4-аминопентан, N-трет.пентил-1,4-бутандиамин, N-трет.бутил-1,5-пентандиамин, N₂-изопропил-2-метил-1,2-пропандиамин, N-втор.бутил-1,3-пропандиамин, N₁-диметил-1,2-диамино-2-метилбутан, N-трет.бутилэтилендиамин, N-трет.бутил-1,3-пропандиамин, 2-метиламино-2-метил-4-аминопентан, N₁-трет.бутил-2-метил-1,2-пропандиамин, N₁-бутил-2-метил-1,2-пропандиамин, N-втор.бутил-2-метил-1,3-пропандиамин, N₁-пропил-2-метил-1,2-пропандиамин, N₁-втор.бутил-2-метил-1,2-пропандиамин, N-трет.бутил-1,4-бутандиамин, N₂-этил-1,2-гександиамин, 1-метил-1-фенилэтилендиамин, 2-бензил-1,2-пропандиамин, 1-фенил-1(2-аминоэтиламино)пропан, N₁-метил-2-фенил-1,2-бутандиамин, N₁-циклогексил-1,2-пропандиамин, 1-амино-1-(2-аминоизопропил)циклогексан, 1-метиламино-1-аминометилциклопентан, 1-амино-1-аминометилциклогептан N-изопропил-1,2-диаминоциклогексан, N₂-циклогексил-1,2-бутандиамин, N₂-циклогексил-1,2-пропандиамин, N-циклогептилэтилендиамин, N₁-циклогексил-2-метил-1,2-пропандиамин, 1-(2-аминоизопропил)-2-амино-3-метилциклопентан, N-изопропил-1,4-диаминоциклогексан, N₁-циклогексил-N₂-метилэтилендиамин, N-циклогексилэтилендиамин, N₁-циклогексил-N₂-этилэтилендиамин, N₁-циклогексил-N₂-метил-1,2-пропандиамин, N-циклогексил-1,3-пропандиамин, 1,8-п-ментандиамин, 1-амино-1-аминометилциклогексан, 1,3-диамино-1-метилциклогексан, N₂-циклогексил-2-метил-1,2-пропандиамин, 2,4-диамино-2-метилпентан, 3,5-диамино-3-метилгептан, N₁-трет.бутил-N₂-изопропил-1,3-пропандиамин, N₁-трет.бутил-N₂-втор.бутилэтилендиамин, N₁-трет.бутил-N₂-изопропил-1,3-пропандиамин, N₁-трет.бутил-N₂-бутилэтилендиамин, N₁-трет.бутил-N₂-изобутилэтилендиамин, N₁,N₂-диизопропил-1,2-пропандиамин, N₁-трет.бутил-N₂-изопропилэтилендиамин, N₁-втор.бутил-N₂-изопропилэтилендиамин, N₁-трет.пентил-N₂-изопропилэтилендиамин, N₁,N₃-диэтил-1,3-бутандиамин, N₁-трет.бутил-N₂-метилэтилендиамин, N₁-(2-пентил)-N₂-метилэтилендиамин, N₁-трет.бутил-N₂-метил-1,4-бутандиамин, N₁-трет.бутил-N₂-этил-1,3-пропандиамин, N₁-трет.бутил-N₂,N₂-диэтилэтилендиамин, N₁-циклогексилдипропилентриамин, N₁,N₃,2-пентаметил-1,2,3-триаминопропан, N₁-изопропил-N₂-(3-аминопропил)-2-метил-1,2-пропандиамин, 2,2-диметилдиэтилентриамин, N₁-трет.бутил-1,2,3-триаминопропан, 2,2,5,5-тетраметилдиэтилентриамин, 1-амино-1-аминометил-2-гидроксиметилциклогексан, N-гидроксиэтил-1,2-диаминоциклогексан, N-циклогексил-1,3-диамино-2-пропанол, N-(2-гидроксидициклогексил)-1,3-пропандиамин, N-изопропанол-1,2-диаминоциклогексан, N-(2-гидроксидибутил)-1,4-диаминоциклогексан, N₁(1-гидрокси-2-бутил)-2-метил-1,2-пропандиамин, N(1-гидрокси-2-метил-2-бутил)-1,3-пропандиамин, N₁(1,1-диметил-2-гидроксиэтил)-2-метил-1,2-пропандиамин, N₃-изобутил-2-метил-2,3-диамино-1-пропанол, N(3-гидрокси-2-бутил)-2,3-диа-

минобутан, N₁-гидроксиэтил-2-метил-1,2-пропандиамин, 2,N₃,N₃-триметил-2,3-диамино-1-пропанол, N(1,2-диметил-N₁-гидроксиэтил)-1,2-пропандиамин, N(1,1-диметил-2-гидроксиэтил)-1,3-пропандиамин, N-трет.бутил-1,3-диамино-2-пропанол, 3-амино-3-метил-2-пентанол, 1-гидроксиметилциклопентиламин, 2,3-диметил-3-амино-1-бутанол, 2-амино-2-этил-1-бутанол, 1-метил-2-гидроксициклопентиламин, 2-амино-2-метил-3-пентанол, 2,4-диметил-2-аминоциклогексанол, 1-гидроксиэтилциклогексиламин, 1-гидроксиметил-3-метилциклогексиламин, 2-гидроксиметил-1-метилциклогексиламин, 2-амино-2-метил-1-пропанол, 2-амино-2-метил-1-бутанол, 3-амино-3-метил-1-бутанол, 3-амино-3-метил-2-бутанол, 2-амино-2,3-диметил-3-бутанол, 2-амино-2,3-диметил-1-бутанол, 1-гидроксиметилциклогексиламин, 2(2-амино-2-метилпропокси)этанол, 2-пиперидинметанол, 2-пиперидинэтанол, 2-(1-гидроксиэтил)пиперидин, 5-гидрокси-2-метилпиперидин, 2-метил-3-гидроксипиперидин, 2,6-диметил-3-гидроксипиперидин, 2,5-диметил-4-гидроксипиперидин, 2-трет.бутиламинометил-1,4-диметилпиперазин, 1-трет.бутиламино-3,6-диметил-3,6-диазациклогептан и N-циклогексил-β-аланин.

6. Способ по п.1, характеризующийся тем, что смесь полиэтиленовой смолы и антиоксиданта содержит от 1000 и 4000 ppm (частей на миллион по весу) антиоксиданта.

7. Способ по п.1, характеризующийся тем, что полиэтиленовая смола имеет бимодальное или мультимодальное молекулярно-массовое распределение.

8. Способ по п.7, характеризующийся тем, что полиэтиленовая смола имеет фракцию с высокой молекулярной массой и фракцию с низкой молекулярной массой.

9. Способ по п.7, характеризующийся тем, что полиэтиленовая смола имеет плотность от 0,930 до 0,960 г/см³ и молекулярно-массовое распределение от 15 до 20.

10. Способ по п.9, характеризующийся тем, что труба имеет результат испытания полиэтилена на прочность с надрезом (PENT) по меньшей мере 1200 ч, измеренную в соответствии с ASTM-F-1473.

11. Способ по п.9, характеризующийся тем, что полиэтиленовая смола имеет индекс расплава (MI5) от 0,15 до 0,30 дг/мин.

12. Способ по п.7, характеризующийся тем, что бимодальную или мультимодальную смолу готовят посредством физического или химического смешивания в процессе полимеризации в растворе, суспензии или в газовой фазе.

13. Способ по п.12, характеризующийся тем, что бимодальную или мультимодальную смолу готовят в двух или более последовательно соединенных суспензионных петлевых реакторах или реакторах смешения непрерывного действия (CSTR).

14. Способ по п.1, характеризующийся тем, что дополнительно перед этапом образования полиэтиленовой смолы в присутствии катализатора

получают катализатор Циглера-Натта посредством взаимодействия алкильного соединения магния со спиртом для образования диалкоксидного соединения магния;

взаимодействия диалкоксидного соединения магния с первым агентом, выбранным из группы, состоящей из ClTi(OiPr)₃, ClSi(Me)₃ и их сочетаний, для образования продукта "А";

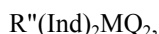
взаимодействия полученного продукта "А" с TiCl₄/Ti(OBu)₄ для образования продукта "В";

взаимодействия полученного продукта "В" с TiCl₄ для образования продукта "С";

взаимодействия полученного продукта "С" с TiCl₄ для образования продукта "D"; и

контакта указанного продукта "D" с пятым агентом, выбранным из триметил-алюминия (ТМА), триизобутил-алюминия (ТІВАІ), триэтил-алюминия (TEAl), n-октил-алюминия, n-гексил-алюминия и их сочетаний, с получением катализатора.

15. Способ по п.1, характеризующийся тем, что в качестве катализатора используют металлоценовый катализатор, включающий мостиковые бис-инденильные или бис-тетрагидроинденильные соединения общей формулы



где Ind - замещенная или незамещенная инденильная или тетрагидроинденильная группа; R'' - это структурный мостик, обеспечивающий стереожесткость комплекса; М - металл 4-й группы Периодической таблицы; и Q - углеводородная группа, имеющая от 1 до 20 атомов углерода, или галоген.

16. Способ по п.15, характеризующийся тем, что катализатор содержит этилен-бис-тетрагидроинденил цирконий дихлорид.

17. Способ по п.1, характеризующийся тем, что катализатор представляет собой активированный катализатор Циглера-Натта, при этом способ дополнительно включает до стадии формирования полиэтиленовой смолы с использованием катализатора

получение активированного катализатора Циглера-Натта посредством реакции этилата магния с тетрахлоридом титана для получения твердого продукта "А";

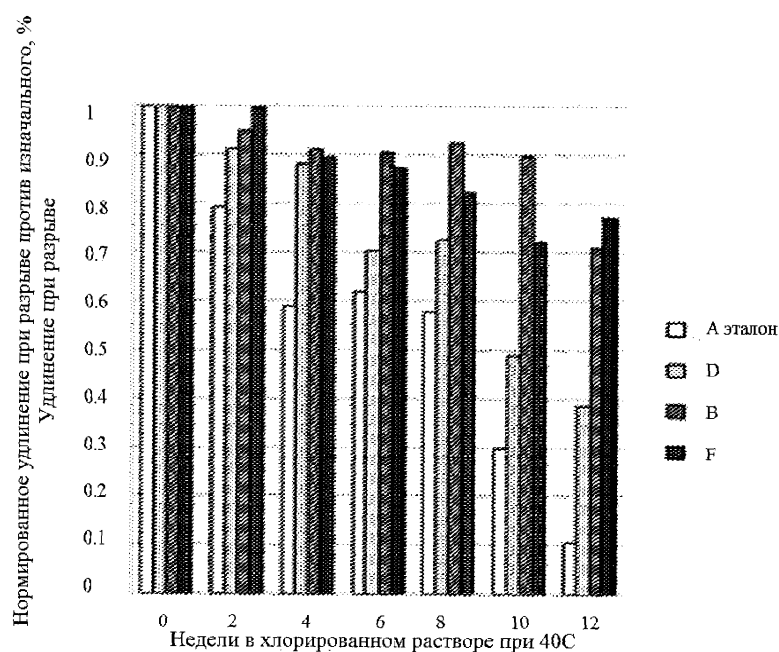
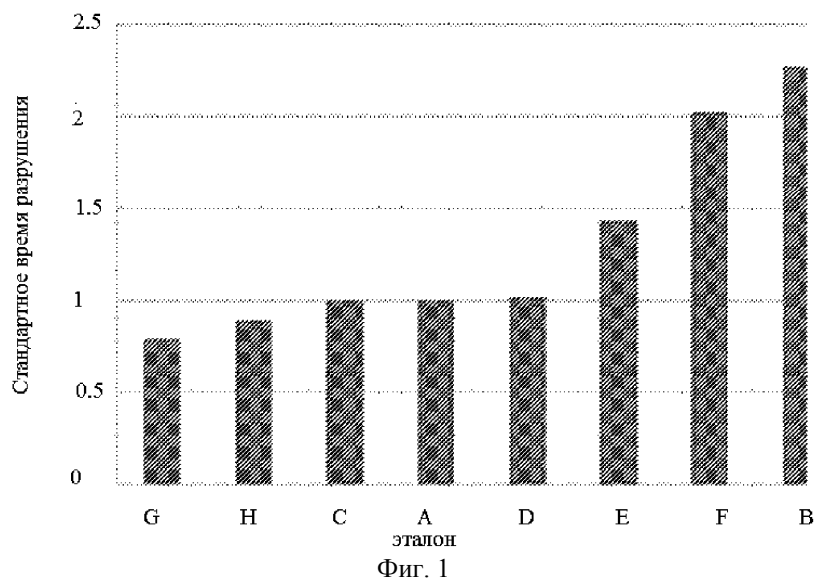
нагрева полученного твердого продукта "А" до температуры, превосходящей 100°C для образования катализатора Циглера-Натта; и

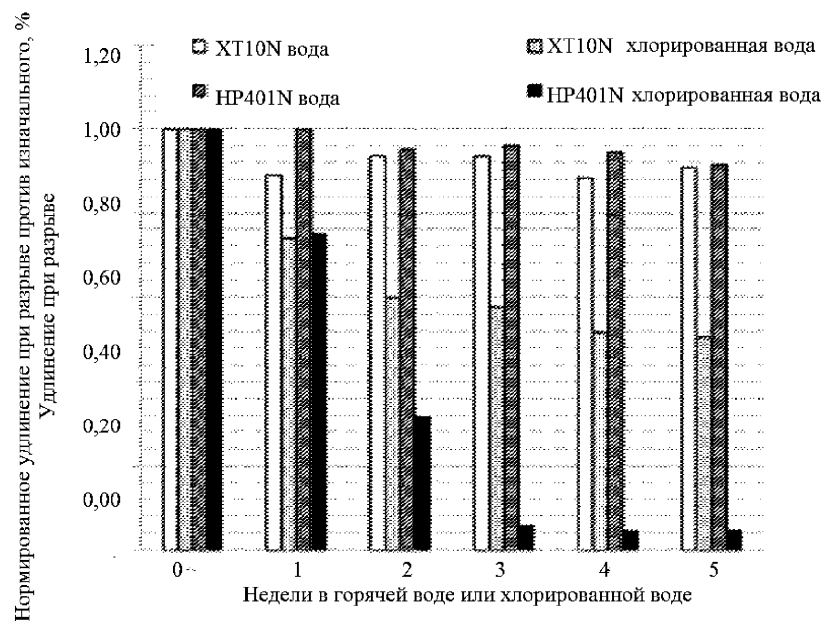
взаимодействие полученного катализатора Циглера-Натта с органическим соединением алюминия с получением активированного катализатора.

18. Формованное изделие, предназначенное для использования при локализации и/или при транспорте воды, которая содержит диоксид хлора, хлор, хлорамины или гипохлориты, характеризующееся

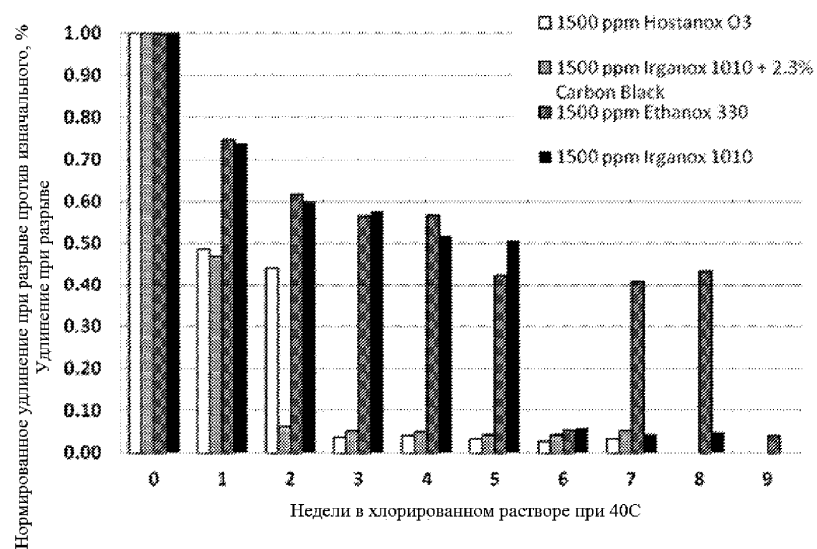
тем, что оно включает полиэтиленовую смолу, имеющую плотность в диапазоне от 0,930 до 0,960 г/см³, молекулярно-массовое распределение от 10 до 25 и индекс расплава (MI5) от 0,1 до 0,5 дг/мин, измеренный в соответствии с ASTM-D-1238-01, и антиоксидант, представляющий собой светостабилизатор на основе замещенного амина или 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил) бензол.

19. Изделие по п.18, характеризующееся тем, что оно представляет собой трубопровод, трубу, геомембрану, облицовку водоема, резервуар или барабан.





Фиг. 3



Фиг. 4

