(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101802026 B
(45)授权公告日 2013.09.11

(21)申请号 200880108209.2
(22)申请日 2008.09.02
(30)优先权数据
07116898.3 2007.09.21 EP
07121863.0 2007.11.29 EP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.03.22
(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2008/061539 2008.09.02
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/037103 EN 2009.03.26
(73)专利权人 道达尔石油化学产品研究弗吕公司
地址 比利时瑟内夫(弗吕)
(72)发明人 皮埃尔·贝洛伊尔
克里斯廷·伯特兰
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 宋莉
(51)Int.Cl.
C08F 10/02(2006.01)
C08L 23/08(2006.01)
F16L 9/12(2006.01)

(56)对比文件
CN 1906220 A,2007.01.31, 权利要求1-5,说明书第1页第9-15行,第4页第11-19行,第10页第3-5行,实施例1、2.
EP 0989141 A1,2000.03.29, 说明书第1-10段.
EP 1764390 A1,2007.03.21, 全文.
WO 9933752 A1,1999.07.08, 全文.
EP 1650230 A1,2006.04.26, 全文.

审查员 张倩

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

用于输送含有氯胺的水的管道

(57)摘要

本发明涉及适合用于输送含有氯胺的热水和冷水的聚乙烯管道树脂的制备。

CN 101802026 B

1. 如下管道在输送含有氯胺的水中的用途，所述管道特征在于其由在两个串联连接的环流反应器中使用一种单中心催化剂体系制造的双模态或多模态聚乙烯树脂制备，其中所述单中心催化剂体系在所述两个环流反应器中是相同的并且为包括式 R″ $(Ind)_2MQ_2$ 的双茚基或双四氢茚基催化剂组分的茂金属催化剂体系，其中 Ind 为取代或未取代的茚基或四氢茚基，R″ 为赋予所述络合物立体刚性的结构桥，M 是元素周期表第 4 族的金属且 Q 是卤素或具有 1 ～ 20 个碳原子的烃基，其中所述双模态树脂具有 0.930 ～ 0.949g/cc 的密度和 0.3 ～ 1dg/min 的熔体指数 MI2，并且包含具有 0.908 ～ 0.928g/cc 的密度和 2 ～ 12dg/min 的高负荷熔体指数 HLMI 的高分子量、低密度的级分和具有 0.930 ～ 0.975g/cc 的密度和 0.5 ～ 10dg/min 的熔体指数 MI2 的低分子量、高密度的级分，其中所述熔体指数和高负荷熔体指数是通过标准测试 ASTM D1238 方法在 190℃的温度下分别在 2.16kg 和 21.6kg 的负载下测量的，其中所述密度根据标准测试 ASTM1505 方法在 23℃的温度下进行测量。

2. 权利要求 1 的用途，其中所述双模态或多模态树脂是通过物理共混制备的。

3. 权利要求 1 的用途，其中所述双模态或多模态树脂是通过使用溶液聚合方法或者使用淤浆聚合方法或者使用气相方法进行化学共混而制备的。

4. 权利要求 3 的用途，其中所述双模态树脂是在两个串联连接的淤浆环流反应器中制备的。

5. 权利要求 1 的用途，其中所述双模态树脂包括 50 ～ 60 重量％的 HMW 级分和 40 ～ 50 重量％的 LMW 级分。

6. 权利要求 2 的用途，其中所述双模态树脂包括 50 ～ 60 重量％的 HMW 级分和 40 ～ 50 重量％的 LMW 级分。

7. 权利要求 3 的用途，其中所述双模态树脂包括 50 ～ 60 重量％的 HMW 级分和 40 ～ 50 重量％的 LMW 级分。

8. 权利要求 4 的用途，其中所述双模态树脂包括 50 ～ 60 重量％的 HMW 级分和 40 ～ 50 重量％的 LMW 级分。

9. 前述权利要求中任一项的用途，其中所述管道为单层管。

10. 权利要求 1 ～ 8 中任一项的用途，其中所述管道为这样的多层管，其中所述多层中的至少一层是使用本发明的树脂制备的。

11. 前述权利要求 1-8 中任一项的用途，其中氯胺的量为从最小可检测量到最高至每升水 4mg 的现有容许上限。

12. 前述权利要求 9 的用途，其中氯胺的量为从最小可检测量到最高至每升水 4mg 的现有容许上限。

13. 前述权利要求 10 的用途，其中氯胺的量为从最小可检测量到最高至每升水 4mg 的现有容许上限。

14. 前述权利要求 1-8 中任一项的用途，其中水温为 0 ～ 90℃。

15. 权利要求 9 的用途，其中水温为 0 ～ 90℃。

16. 权利要求 10 的用途，其中水温为 0 ～ 90℃。

17. 权利要求 11 的用途，其中水温为 0 ～ 90℃。

18. 权利要求 12 的用途，其中水温为 0 ～ 90℃。

19. 权利要求 13 的用途，其中水温为 0 ～ 90℃。

用于输送含有氯胺的水的管道

[0001] 本发明涉及适合用于输送含有氯胺的冷水和 / 或热水的聚乙烯管道树脂的制备。

[0002] 通常使用聚合物材料制备适合用于输送流体例如液体或气体的管道。所述流体可为经加压的并且其温度可为 0 ～ 90℃。这些管道通常由中密度或高密度的单模态或多模态聚乙烯制备。

[0003] 例如，WO00/01765 公开了具有 0.930 ～ 0.965g/cc 的密度和 0.2 ～ 1.2dg/min 的 MI5 的多模态聚乙烯树脂在输送冷的、经加压的水中的用途。

[0004] 热水的输送需要不同于常规聚乙烯的其它类型的树脂，因为典型的聚乙烯管道的使用寿命在所输送流体的温度提高 10℃时降低约 50％并且在升高的温度下其发生应力开裂。

[0005] 公开了用于输送热流体的若干多模态聚乙烯树脂。例如，EP-A-1448702 公开了可用于制备热水管道的聚乙烯树脂。该聚乙烯树脂是多模态的，具有低分子量级分和密度至少为 0.920g/cc 的高分子量级分。其密度为 0.921 ～ 0.950g/cc。在 95℃的温度下和在 3.6MPa 的压力下其耐破坏时间 (timeto failure) 为至少 165 小时且其弹性模量为至多 900MPa。

[0006] EP-A-1425344 也公开了可用于热水管道的多模态聚乙烯树脂。其具有 0.925 ～ 0.950g/cc 的密度和 0.1 ～ 5dg/min 的 MI2。其包括密度为 0.910 ～ 0.935g/cc 且 MI2 至多为 1dg/min 的高分子量级分和密度为 0.945 ～ 0.965g/cc 且 MI2 为 2 ～ 200dg/min 的低分子量级分。

[0007] 家庭用水还输送消毒剂例如氯胺。由现有技术的聚乙烯树脂制备的管道的使用寿命由于氯胺的添加而显著降低。

[0008] 还已使用交联聚乙烯树脂来改善管道的性能。使用硅烷或者过氧化物以化学方式实现交联，或者通过辐照以物理方式实现交联。

[0009] WO2005/056657 公开了包含至少两种抗氧化剂添加剂的组合的高密度聚乙烯树脂在制备用于输送含有氯气的水的管道中的用途。

[0010] 因此需要这样的聚乙烯管道，其能够输送含有这样的侵蚀性化合物的热水或冷水并且无需加入抗氧化剂的特定组合。

[0011] 本发明的一个目的是制备适合用于输送含有氯胺的热水或冷水的聚乙烯管道树脂。

[0012] 本发明的另一目的是制备具有良好力学性能的聚乙烯管道树脂。

[0013] 本发明的另一目的是制备可容易地进行加工的聚乙烯管道树脂。

[0014] 这些目的中的任意一个通过本发明至少部分地实现。

[0015] 因此，本发明公开了如下管道在输送含有氯胺的水中的用途，所述管道特征在于其是由通过一种或多种单中心催化剂体系制造的聚乙烯树脂制备的。

[0016] 本发明的管道优选地由在单一反应器中通过两种或更多种单中心催化剂体系制造的或者在两个串联连接的反应器中通过一种单中心催化剂体系制造的双模态或多模态聚乙烯树脂制备，其中所述单中心催化剂体系的至少一种为包括式 R″ $(Ind)_2MQ_2$ 的双茚基

或双四氢茚基催化剂组分的茂金属催化剂体系，其中 Ind 为取代或未取代的茚基或四氢茚基，R″ 为赋予所述络合物立体刚性的结构桥，M 是元素周期表第 4 族的金属且 Q 是卤素或具有 1 ～ 20 个碳原子的烃基。

[0017] 一种或多种单中心催化剂体系优选为茂金属催化剂体系，且更优选地包括由如下通式所述的桥接的双茚基或双四氢茚基催化剂组分：

[0018] $R''(Ind)_2MQ_2$

[0019] 其中 Ind 为取代或未取代的茚基或四氢茚基，R″ 为赋予所述络合物立体刚性的结构桥，M 是元素周期表第 4 族的金属且 Q 是卤素或具有 1 ～ 20 个碳原子的烃基。

[0020] 如果 Ind 为茚基，则其优选为未取代的或者在 4 位上被大的取代基所取代和在 2 位上被小的取代基所取代。大的取代基至少和叔丁基一样大。小的取代基优选为甲基。

[0021] 如果 Ind 为四氢茚基，则其优选为未取代的。

[0022] M 优选为 Ti 或 Zr，更优选为 Zr。

[0023] 各 Q 优选地选自具有至多 6 个碳原子的芳基、烷基、链烯基、烷芳基或芳烷基，或者卤素。更优选地，全部两个 Q 均相同并且为氯。

[0024] 结构桥 R″ 选自 C_1-C_4 亚烷基、二烷基锗或二烷基硅或二烷基硅氧烷、或者烷基膦或胺基，该桥是取代的或未取代的。优选地，其为亚乙基、异亚丙基、二甲基甲硅烷基或二苯基。

[0025] 最优选的催化剂组分为亚乙基双四氢茚基二氯化锆。本发明中所使用的茂金属催化剂组分可通过任何已知的方法制备。在 J.Organomet.Chem.288,63-67(1985) 中描述了优选的制备方法。

[0026] 所述催化剂体系还包括具有离子化作用的活化剂和任选的惰性载体。所述活化剂优选地选自铝氧烷或含硼的化合物和所述惰性载体优选地选自无机氧化物，更优选为二氧化硅。或者，所述活化剂为氟化的活化用载体。

[0027] 可用于本发明中的聚乙烯树脂为单模态、双模态或者多模态的，并且通过本领域中已知的任何方法进行制备，限制条件是所述催化剂体系包括至少一种单中心组分。其密度优选为 0.915 ～ 0.965g/cc。

[0028] 在根据本发明的更优选实施方式中，所述聚乙烯树脂为在两个或更多个串联连接的环流反应器中制备的双模态或多模态树脂。其包括高分子量 (HMW)、低密度的级分和低分子量 (LMW)、高密度的级分。

[0029] 所述高分子量、低密度的级分具有至少 0.908g/cc、优选至少 0.912g/cc 且至多 0.928g/cc、更优选至多 0.926g/cc 的密度。最优选地，其为约 0.922g/cc。其具有至少 2dg/min、更优选至少 5dg/min 且最优选至少 7dg/min 和至多 12dg/min、更优选至多 10dg/min 的高负荷熔体指数 HLMI。最优选地，其为 8 ～ 9dg/min。熔体指数 MI2 为 0.05 ～ 2dg/min、更优选为 0.1 ～ 0.5dg/min 且最优选为约 0.2dg/min。

[0030] 所述低分子量、高密度的级分具有至少 0.930g/cc、更优选至少 0.940g/cc 且至多 0.975g/cm^3、更优选至多 0.962g/cc 的密度。最优选地，其为约 0.945 ～ 0.955g/cc。其具有至少 0.5dg/min、更优选至少 1dg/min 且至多 10dg/min、更优选至多 6dg/min 的熔体指数 MI2。最优选地，其为 2 ～ 3dg/min。

[0031] 最终的树脂包含 50 ～ 60 重量%、优选 50 ～ 55 重量%、更优选 52 ～ 53 重量%的

HMW 级分和 40 ～ 50 重量%、优选 45 ～ 50 重量%、最优选 47 ～ 48 重量%的 LMW 级分。其具有 2 ～ 5 的宽的或多模态的分子量分布、0.930 ～ 0.949g/cc 的密度、和 0.3 ～ 1dg/min 的熔体指数 MI2。根据本发明的最优选的聚乙烯树脂具有约 0.935g/cc 的密度、0.6dg/min 的熔体指数 MI2 和约 3 的多分散性。

[0032] 分子量分布通过由重均分子量 Mw 与数均分子量 Mn 之比 Mw/Mn 所定义的多分散指数 D 进行充分描述，Mw 和 Mn 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。

[0033] 密度根据标准测试 ASTM 1505 方法在 23℃的温度下进行测量。熔体指数和高负荷熔体指数是通过标准测试 ASTM D 1238 方法在 190℃的温度下分别在 2.16kg 和 21.6kg 的负载下测量的。

[0034] 因此，根据本发明的聚乙烯树脂可通过任何合适的方法进行制备。它们可通过将单独制备的高密度聚乙烯级分和低密度聚乙烯级分进行物理共混而制备，或者它们可通过在催化剂混合物的存在下使乙烯聚合而制备。优选地，所述高密度级分和所述低密度级分是在使用相同催化剂体系的两个串联连接的环流反应器中制造的。在这种情况下，所述 LMW、高密度的级分优选地在第一反应器中制备，使得所述 HMW、低密度的级分是在所述高密度级分的存在下制备的。优选地，在级联聚合方法的全部两个步骤中使用相同的催化剂体系以制造所述高分子量级分和低分子量级分的化学共混物。所述催化剂体系可用于均相的溶液聚合方法中、或者非均相的淤浆方法中、或者气相方法中。优选地，使用淤浆方法。最优选的聚合方法是在两个串联连接的淤浆环流反应器中进行的。

[0035] 在优选的布置中，使含有烯烃单体的第一级联反应区的产物在第二级联反应区中与第二共反应物和催化剂体系接触，以在第二反应区中制造第二聚烯烃并将其与第一聚烯烃混合。所述第一反应区和第二反应区适宜地为互联反应器例如互联的环流反应器。还可在所述第二反应区中引入新鲜的烯烃单体和所述第一反应器的产物。

[0036] 因为第二聚烯烃是在第一聚烯烃的存在下制造的，所以得到多模态或者至少双模态的分子量分布。

[0037] 在本发明的一个实施方式中，第一共反应物为氢气以制造 LMW 级分，和第二共反应物为共聚单体以制造 HMW 级分。典型的共聚单体包括己烯、丁烯、辛烯或甲基戊烯，优选为己烯。

[0038] 在替代实施方式中，所述第一共反应物为共聚单体，优选为己烯。因为本发明的茂金属催化剂组分呈现出良好的共聚单体响应以及良好的氢气响应，因此，在该实施方式中，基本上所有的共聚单体在第一反应器中被消耗。在所述第二反应器中发生均聚，并且很少受到或者未受到来自所述共聚单体的干扰。

[0039] 各反应器的温度可为 60℃～ 110℃、优选为 70℃～ 90℃。

[0040] 本发明还提供这样的聚乙烯树脂在制造用于输送冷水或热水、特别是含有氯胺的热水的管道中的用途。

[0041] 与已知的管道树脂相比，当将根据本发明的具有这样的特定组成、分子量和密度的聚乙烯树脂用作管道树脂时，所述树脂在保持或改善力学行为的同时可导致加工性能的显著改善。

[0042] 具体地说，根据本发明的聚乙烯树脂具有至少等于、通常高于现有管道树脂的抗冲击性和抗缓慢开裂性。

[0043] 本发明的树脂具有优异的流变行为。

[0044] 根据本发明的树脂的特征在于高剪切变稀行为。这意味着所述树脂在用于制造注射成型管道或管道配件时的良好注射成型能力。

[0045] 通常，所述管道是通过挤出或通过注射成型、优选地通过在挤出机中的挤出而制造的。由本发明的多模态聚乙烯树脂制得的管道可为单层管或者为包括其它树脂的其它层的多层管的一部分。

[0046] 在根据本发明的另一实施方式中，所述管道为这样的多层管，其包括至少一个通过本领域中已知的任何方法制备的聚乙烯管道树脂的层和至少一个使用单中心催化剂体系制备的聚乙烯树脂的其它层，其中所述其它聚乙烯树脂可为或可不为管道树脂。

[0047] 还可将所述管道树脂例如与蓝色或黑色颜料配混。

[0048] 本发明的管道在用于输送含有氯胺的热水或冷水时提供优异的耐腐蚀性。水温为 0 ～ 90℃且水中氯胺的量为从最小可检测量（通常为 0.1mg/L）到最高至每升水 4mg 的现有容许上限，通常其为 0.3 ～ 0.6mg/L。必须注意到，本发明的管道可承受比家庭用水所容许的 4mg/L 上限高的氯胺百分比。

实施例

[0049] 已经将三种不同的树脂成型为管道，对所述管道进行输送含有氯胺的水的测试。

[0050] 使用亚乙基双四氢茚基二氯化锆催化剂组分在双淤浆环流反应器中制备根据本发明的树脂 R1。密度为 0.935g/cc 且熔体流动指数 MI2 为 0.7dg/min。

[0051] 其添加有黑色颜料，导致密度为 0.945g/cc。

[0052] 树脂 R2 为 Total Petrochemicals 以名称 XS 10B 出售的商用树脂。其使用齐格勒 - 纳塔催化剂体系制备。

[0053] 树脂 R3 为 Total Petrochemicals 以名称 3802B 出售的商用树脂。其使用基于铬的催化剂体系制备。

[0054] 树脂 R2 和 R3 也添加有与树脂 R1 相同量的黑色颜料。

[0055] 根据 JANALAB 的标准程序在如下条件下对这些管道进行测试：

[0056] -pH：6.8

[0057] - 氯胺：4ppm

[0058] - 流体温度：80℃

[0059] - 应力：1.9MPa

[0060] - 流速：0.1USGPM

[0061] 耐破坏时间的结果总结在表 I 中。

[0062] 表 I

[0063]

树脂	平均耐破坏时间 (h)
R1	＞ 10000
R2	7500

R3	3500

[0064] 从表 I 中可以看出，根据本发明的树脂与使用齐格勒－纳塔或铬催化剂体系制备的那些相比具有更长的耐受时间。