



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2010138860/04, 25.05.2009**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**25.05.2009**

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
**02.06.2008 EP 08010009.2**(43) Дата публикации заявки: **20.07.2012** Бюл. № 20(45) Опубликовано: **20.01.2013** Бюл. № 2(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 2005/095509 A1, 13.10.2005. WO 2007/134837 A1, 29.11.2007. WO 2008/040504 A1, 10.04.2008. EP 1909014 A, 09.04. 2008. RU 2272819 C2, 27.03.2006. EP 1909013 A, 09.04.2008. EP 1462464 A, 29.09.2004. WO 00/22040 A1, 20.04.2000. WO 00/01765 A1, 13.01.2000.**(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **11.01.2011**(86) Заявка РСТ:  
**EP 2009/056303 (25.05.2009)**(87) Публикация заявки РСТ:  
**WO 2009/147021 (10.12.2009)**Адрес для переписки:  
**191002, Санкт-Петербург, а/я 5, ООО  
"Ляпунов и партнеры"**

(72) Автор(ы):

**БЕККМАН Матс (SE),  
ЭК Карл-Густав (SE),  
ПАККАНЕН Аннели (FI),  
ПАЛЬМЛЁФ Магнус (SE)**

(73) Патентообладатель(и):

**БОРЕАЛИС АГ (AT)****(54) МУЛЬТИМОДАЛЬНЫЙ СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕНА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, ТРУБЫ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ НЕГО, И ПРИМЕНЕНИЕ ТАКИХ ТРУБ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к мультимодальному сополимеру этилена и одного или более чем одного альфа-олефина, пригодного для изготовления труб. Мультимодальный сополимер этилена имеет плотность от 924 до 960 кг/м<sup>3</sup>, индекс расплава СТР<sub>5</sub> (скорость течения расплава) от 0,5 до 6,0 г/10 мин, индекс расплава СТР<sub>2</sub> от 0,1 до 2,0 г/10 мин и индекс уменьшения вязкости при

сдвиге ИУВС<sub>2,7/210</sub> от 2 до 50. Причем мультимодальный сополимер этилена содержит максимум 100 м.д. по массе летучих соединений. Мультимодальный сополимер этилена получают в две стадии путем полимеризации в присутствии катализатора с единым центром полимеризации этилена, водорода и одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода. Низкомолекулярный компонент (А)

полимера этилена получают в первой зоне полимеризации, а высокомолекулярный компонент сополимера этилена (Б) - во второй зоне полимеризации. Первую стадию полимеризации и вторую стадию полимеризации можно проводить в любом порядке, при этом последующую стадию проводят в присутствии полимера, полученного на предшествующей стадии. Компоненты (А) и (Б) присутствуют в

мультимодальном сополимере этилена в количествах от 30 до 70 мас.% и от 70 до 3 мас.% соответственно от общего количества компонентов (А) и (Б). Компонент (А) имеет средневесовую молекулярную массу от 5000 до 100000 г/моль и плотность от 945 до 975 кг/м<sup>3</sup>, компонент (Б) имеет средневесовую молекулярную массу от 100000 до 1000000 г/моль и плотность от 890 до 935 кг/м<sup>3</sup>. 4 н. и 11 з.п. ф-лы, 1 табл., 2 пр.

RU 2 4 7 2 8 1 7 C 2

RU 2 4 7 2 8 1 7 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C08L 23/04* (2006.01)*C08L 23/08* (2006.01)*C08F 297/08* (2006.01)*F16L 9/12* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010138860/04, 25.05.2009**(24) Effective date for property rights:  
**25.05.2009**

Priority:

(30) Convention priority:  
**02.06.2008 EP 08010009.2**(43) Application published: **20.07.2012 Bull. 20**(45) Date of publication: **20.01.2013 Bull. 2**(85) Commencement of national phase: **11.01.2011**(86) PCT application:  
**EP 2009/056303 (25.05.2009)**(87) PCT publication:  
**WO 2009/147021 (10.12.2009)**

Mail address:

**191002, Sankt-Peterburg, a/ja 5, OOO "Ljapunov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**BEKKMAN Mats (SE),  
EhK Karl-Gustav (SE),  
PAKKANEN Anneli (FI),  
PAL'MLEF Magnus (SE)**

(73) Proprietor(s):

**BOREALIS AG (AT)****(54) MULTIMODAL ETHYLENE COPOLYMER, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, TUBES MADE THEREFROM AND USE OF SAID TUBES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: multimodal ethylene copolymer has density of 924-960 kg/m<sup>3</sup>, melt flow index STR<sub>5</sub> of 0.5-6.0 g/10 min, melt flow index STR<sub>2</sub> of 0.1-2.0 g/10 min and shear thinning index IUVS<sub>2.7/210</sub> of 2-50. The multimodal ethylene copolymer contains at most 100 ppm by weight of volatile compounds. The multimodal ethylene copolymer is obtained in two steps by polymerisation in the presence of a catalyst with a single polymerisation centre of ethylene, hydrogen and one or more alpha-olefin having 4-10 carbon atoms. A low-molecular weight component (A) of the ethylene polymer is obtained in a first polymerisation zone

and a high-molecular weight component of the ethylene copolymer (B) is obtained in a second polymerisation zone. The first and second polymerisation steps can be carried out in any order and the next step is carried out in the presence of a polymer obtained at the previous step. Components (A) and (B) are present in the multimodal ethylene copolymer in amount of 30-70 wt % and 70-30 wt %, respectively, of the total amount of components (A) and (B). Component (A) has weight-average molecular weight of 5000-100000 g/mol and density of 945-975 kg/m<sup>3</sup>, and component (B) has weight-average molecular weight of 100000-1000000 g/mol and density of 890-935 kg/m<sup>3</sup>.

EFFECT: improved properties of the compound.

15 cl, 1 tbl, 3 ex

### Цель изобретения

Настоящее изобретение направлено на полимерные композиции для изготовления труб. В частности, настоящее изобретение направлено на полимерные композиции для изготовления труб, обладающих хорошими механическими свойствами, улучшенной однородностью, сниженным содержанием летучих веществ и которые полезны для транспортировки жидкостей под давлением. Кроме того, настоящее изобретение направлено на трубы, изготовленные из полимерных композиций, и относится к способам их изготовления.

### Предшествующий уровень техники

Трубы, изготовленные из полиэтилена, стали часто используемыми при транспортировке воды или газа, например, в домах и городских водопроводах. Полиэтилены, обладающие высокой или средней плотностью, часто используют в таких трубах благодаря хорошим механическим свойствам и способности выдерживать давление. В частности, становятся востребованными трубы, изготовленные из мультимодального полиэтилена, обладающего плотностью от примерно 947 до 953 кг/м<sup>3</sup>. Такие трубы и полимерные композиции, пригодные для их изготовления, раскрыты, среди прочего, в WO-A-00/01765, WO-A-00/22040, EP-A-739937, EP-A-1141118, EP-A-1041113, EP-A-1330490, EP-A-1328580 и EP-A-1425344. В совместно поданной европейской патентной заявке №06020872.5 раскрыты гибкие устойчивые к давлению трубы, изготовленные из бимодального полиэтилена и обладающие плотностью от 940 до 947 кг/м<sup>3</sup>.

Однако недостатком таких труб является то, что трубы, изготовленные из ПЭВП (полиэтилен высокой плотности) материалов, не являются настолько гибкими, чтобы их можно было свернуть в виток, что предпочтительно при некоторых применениях. Гибкие трубы изготовлены из линейного полиэтилена низкой плотности, и они раскрыты, среди прочего, в EP-A-1574549. В совместно поданной европейской патентной заявке 06024952.1 раскрыты гибкие трубы категории PE63, обладающие плотностью ниже 940 кг/м<sup>3</sup>. Однако такие трубы часто не обладают достаточными механическими свойствами, которые требуются для труб, применяемых для транспортировки воды или газа при высоком давлении. В частности, такие трубы не квалифицируют для категории PE80 или PE100.

### Краткое описание изобретения

Недостатки композиций и труб предшествующего уровня техники решены за счет настоящих полимерных композиций и труб, изготовленных из них. В частности, эти полимерные композиции являются гибкими настолько, что трубы, изготовленные из них, можно легко сгибать и скручивать в витки. Кроме того, эти полимерные композиции имеют сниженное содержание летучих соединений, которые могут вызывать плохой запах. Впоследствии летучие соединения могут мигрировать из трубы в воду, транспортируемую через них, вызывая проблемы со вкусом и/или запахом в воде. Кроме того, полимерные композиции обладают приемлемой однородностью, объединенной с хорошими механическими свойствами, и полученные в результате трубы удовлетворяют требованиям классификации PE80 или PE100, не обладая избыточным количеством неоднородностей, таких как белые пятна.

Как видно из одного аспекта, в настоящем изобретении предложены полимерные композиции, содержащие мультимодальный сополимер этилена и одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода, где мультимодальный сополимер обладает плотностью от 924 до 960 кг/м<sup>3</sup>, СТР<sub>5</sub> (скорость течения расплава) от 0,4 до 6,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,5 до 2,0 г/10

мин, ИУВС<sub>2,7/210</sub> (индекс уменьшения вязкости при сдвиге) от 1 до 30, и композиция содержит максимум 100 м.д. по массе летучих соединений.

Как видно из еще одного другого аспекта, в настоящем изобретении предложены трубы, изготовленные из полимерных композиций, содержащих мультимодальный сополимер этилена и одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода, где мультимодальный сополимер обладает плотностью от 924 до 960 кг/м<sup>3</sup>, СТР<sub>5</sub> от 0,4 до 6,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,5 до 2,0 г/10 мин, ИУВС<sub>2,7/210</sub> от 1 до 30, и композиция содержит максимум 100 м.д. по массе летучих соединений.

Как видно из еще одного другого аспекта, в настоящем изобретении предложен способ изготовления труб, включающий стадии:

(i) полимеризацию на первой стадии полимеризации в первой зоне полимеризации в присутствии катализатора с единым центром полимеризации этилена, водорода и необязательно одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода, с образованием низкомолекулярного компонента (А), имеющего средневесовую молекулярную массу от 5000 до 100000 г/моль и плотность от 945 до 977 кг/м<sup>3</sup>;

(ii) полимеризация на второй стадии полимеризации во второй зоне полимеризации в присутствии катализатора с единым центром полимеризации этилена, одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода, и необязательно водорода с образованием высокомолекулярного компонента (Б), имеющего средневесовую молекулярную массу от 100000 до 1000000 г/моль и плотность от 890 до 935 кг/м<sup>3</sup>;

где первую стадию полимеризации и вторую стадию полимеризации можно проводить в любом порядке, и последующую стадию проводят в присутствии полимера, полученного на предшествующей стадии, и компоненты (А) и (Б) присутствуют в количествах от 30 до 70% и от 70 до 30% соответственно от общего количества компонентов (А) и (Б), и где мультимодальный сополимер этилена имеет плотность от 924 до 960 кг/м<sup>3</sup>, СТР<sub>5</sub> от 0,4 до 6,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,5 до 2,0 г/10 мин, ИУВС<sub>2,7/210</sub> от 1 до 30, и композиция, содержащая мультимодальный сополимер этилена, имеет содержание летучих соединений максимум 100 м.д. по массе.

Как видно из следующего аспекта, в настоящем изобретении предложено применение композиции, содержащей мультимодальный сополимер этилена и одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода, где мультимодальный сополимер обладает плотностью от 924 до 960 кг/м<sup>3</sup>, СТР<sub>5</sub> от 0,4 до 6,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,5 до 2,0 г/10 мин, ИУВС<sub>2,7/210</sub> от 1 до 30, и композиция содержит максимум 100 м.д. по массе летучих соединений для изготовления труб.

Подробное описание

Далее изобретение, его предпочтительные воплощения и его преимущества описаны более подробно.

Мультимодальный полимер этилена

Мультимодальный сополимер этилена представляет собой сополимер этилена и по меньшей мере одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода. Он обладает плотностью от 924 до 960 кг/м<sup>3</sup>. Кроме того, он обладает индексом расплава СТР<sub>5</sub> от 0,4 до 6,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,5 до 2,0 г/10 мин и более предпочтительно от 0,6 до 1,4 г/10 мин. Кроме того, он обычно имеет индекс расплава

СТР<sub>2</sub> от 0,1 до 2,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,2 до 1,0 г/10 мин и более предпочтительно от 0,2 до 0,45 г/10 мин. Кроме того, он обладает индексом уменьшения вязкости при сдвиге ИУВС<sub>2,7/210</sub> от 1 до 30, предпочтительно от 2 до 20 и более предпочтительно от 3 до 15.

Мультимодальный сополимер этилена предпочтительно имеет средневесовую молекулярную массу от 75000 г/моль до 250000 г/моль, более предпочтительно от 100000 г/моль до 250000 г/моль и, в частности, от 120000 г/моль до 220000 г/моль. Кроме того, он предпочтительно имеет среднечисловую молекулярную массу от 15000 г/моль до 40000 г/моль и более предпочтительно от 18000 до 30000 г/моль. Кроме того, он предпочтительно имеет отношение Mw/Mn (средневесовой молекулярной массы к среднечисловой) от 4 до 15, более предпочтительно от 4 до 10.

Предпочтительно мультимодальный сополимер этилена содержит низкомолекулярный компонент полимера этилена (А) и высокомолекулярный компонент сополимера этилена (Б). В частности, композиция предпочтительно содержит от 30 до 70% низкомолекулярного полимера (А) и более предпочтительно от 35 до 50%. Кроме того, композиция предпочтительно содержит от 70 до 30 мас.% сополимера (Б) и более предпочтительно от 65 до 50%. Процентные содержания вычисляются исходя от общей массы компонентов (А) и (Б). Компоненты (А) и (Б) более подробно описаны ниже.

Низкомолекулярный полимерный компонент (А) представляет собой гомополимер этилена или сополимер этилена и одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода. Он предпочтительно имеет средневесовую молекулярную массу Mw от 5000 до 100000, более предпочтительно от 10000 до 100000 г/моль, даже более предпочтительно от 15000 до 80000 г/моль и, в частности, от 15000 до 50000 г/моль. Предпочтительно он имеет индекс расплава СТР<sub>2</sub> от 20 до 1500 г/10 мин. Кроме того, он предпочтительно имеет узкое молекулярно-массовое распределение с отношением средневесовой молекулярной массы к среднечисловой молекулярной массе от 2 до 5, более предпочтительно от 2 до 4 и, в частности, от 2 до 3,5. Кроме того, он предпочтительно имеет плотность от 945 до 977 кг/м<sup>3</sup>. Особенно предпочтительно низкомолекулярный полимер этилена (А) представляет собой гомополимер этилена.

Высокомолекулярный полимерный компонент (Б) представляет собой сополимер этилена и одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода. Он предпочтительно имеет средневесовую молекулярную массу Mw от 100000 до 1000000 г/моль и более предпочтительно от 150000 до 500000 г/моль. Предпочтительно он имеет индекс расплава СТР<sub>2</sub> от 0,01 до 0,3 г/10 мин. Кроме того, он предпочтительно имеет узкое молекулярно-массовое распределение с отношением средневесовой молекулярной массы к среднечисловой молекулярной массе от 2 до 3,5. Кроме того, он предпочтительно имеет плотность от 890 до 935 кг/м<sup>3</sup>, более предпочтительно от 900 до 929 кг/м<sup>3</sup>.

Под гомополимером этилена подразумевают полимер, который в основном состоит из звеньев этилена. Поскольку фракции, используемые в способе, могут иметь небольшое количество других полимеризуемых веществ в виде примесей, гомополимер может содержать незначительное количество звеньев, отличных от этилена. Содержание таких звеньев должно быть ниже, чем 0,2% моль/моль, предпочтительно менее чем 0,1% моль/моль.

Под сополимером этилена и одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода, подразумевают сополимер, который имеет

большинство звеньев этилена и по существу состоит из звеньев, образованных из этилена и альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода. Поскольку потоки процесса могут иметь небольшое количество других полимеризуемых молекул в виде примесей, сополимер может содержать малое количество звеньев, иных, чем этилен и альфа-олефин, имеющий от 4 до 10 атомов углерода. Содержание таких звеньев должно быть ниже, чем 0,2 мольных %, предпочтительно менее чем 0,1 мольный %.

Низкомолекулярный полимерный компонент (А) и высокомолекулярный полимерный компонент (Б) могут также представлять собой смеси двух или более чем двух различных полимерных фракций при условии, что как каждая фракция, так и смесь соответствует приведенным выше требованиям для конкретного компонента.

Мультимодальный сополимер этилена может также содержать незначительное количество другого полимера, такого как преполимер. Количество таких полимеров не должно превышать 5 мас.%, предпочтительно 2 мас.% мультимодального сополимера этилена.

В соответствии с одним воплощением изобретения мультимодальный сополимер этилена имеет индекс расплава  $СТР_5$  от 0,5 до 2,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,6 до 1,4 г/10 мин. Он имеет плотность от 925 до 935 кг/м<sup>3</sup>. Кроме того, он имеет индекс расплава  $СТР_2$  от 0,1 до 1,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,2 до 0,45 г/10 мин. Он также имеет индекс уменьшения вязкости при сдвиге  $ИУВС_{2,7/210}$  от 1 до 30, предпочтительно от 5 до 30.

В соответствии с другим воплощением изобретения мультимодальный сополимер этилена имеет индекс расплава  $СТР_5$  от 1,0 до 6,0 г/10 мин, предпочтительно от 1,4 до 6,0 г/10 мин. Он имеет плотность от 925 до 935 кг/м<sup>3</sup>. Кроме того, он имеет индекс расплава  $СТР_2$  от 0,4 до 2,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,5 до 2,0 г/10 мин. Он также имеет индекс уменьшения вязкости при сдвиге  $ИУВС_{2,7/210}$  от 2 до 30, предпочтительно от 3 до 15.

#### Процесс полимеризации

Мультимодальный сополимер этилена обычно получают в многостадийном процессе полимеризации в присутствии катализатора с единым центром полимеризации.

В многостадийном процессе полимеризации этилен и альфа-олефины, имеющие от 4 до 10 атомов углерода, полимеризуют в процессе, включающем по меньшей мере две стадии полимеризации. Каждую стадию полимеризации можно проводить в отдельном реакторе, но также их можно проводить по меньшей мере в двух различных зонах полимеризации в одном реакторе. Предпочтительно многостадийный процесс полимеризации проводят в двух каскадных стадиях полимеризации.

#### Катализатор

Полимеризацию обычно проводят в присутствии катализатора с единым центром полимеризации. Предпочтительно катализатор с единым центром полимеризации представляет собой металлоценовый катализатор. Такие катализаторы содержат соединение переходного металла, которое содержит циклопентадиенильный, инденильный или флуоренильный лиганд. Предпочтительно катализатор содержит два циклопентадиенильных, инденильных или флуоренильных лиганда, которые могут быть связаны мостиковой группой, предпочтительно содержащей атом(ы) кремния и/или углерода. Кроме того, лиганды могут иметь заместители, такие как алкильные группы, арильные группы, арилалкильные группы, алкиларилные группы, силильные группы, силоксигруппы, алкоксигруппы и тому подобное. Подходящие металлоценовые соединения известны из уровня техники и раскрыты,

среди прочего, в WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 и EP-A-1739103.

В частности, металлоценовое соединение должно быть способно к образованию полиэтилена с достаточно высокой молекулярной массой. В частности, обнаружено, что металлоценовые соединения, содержащие гафний в качестве переходного металла, или металлоценовые соединения, содержащие лиганд инденильного или тетрагидроинденильного типа, часто обладают желаемыми характеристиками.

Одним из примеров подходящих металлоценовых соединений является группа металлоценовых соединений, содержащих цирконий, титан или гафний в качестве атома переходного металла и один или более чем один лиганд, имеющий инденильную структуру, несущую заместитель силокси, таких как [этиленбис(3,7-ди(три-изопропилсилокси)инден-1-ил)]циркония дихлорид (как рацемический, так и мезо), [этиленбис(4,7-ди(три-изопропилсилокси)инден-1-ил)]циркония дихлорид (как рацемический, так и мезо), [этиленбис(5-трет-бутилдиметилсилокси)инден-1-ил)]циркония дихлорид (как рацемический, так и мезо), бис(5-трет-бутилдиметилсилокси)инден-1-ил)]циркония дихлорид, [диметилсилилененбис(5-трет-бутилдиметилсилокси)инден-1-ил)]циркония дихлорид (как рацемический, так и мезо), (N-трет-бутиламидо)(диметил)( $\eta^5$ -инден-4-илокси)силантитана дихлорид и [этиленбис(2-(трет-бутилдиметилсилокси)инден-1-ил)]циркония дихлорид (как рацемический, так и мезо).

Другим примером является группа металлоценовых соединений, содержащих гафний в качестве атома переходного металла и несущих лиганд циклопентаденильного типа, таких как бис(н-бутилциклопентаденил)гафния дихлорид, бис(н-бутилциклопентаденил)дибензилгафний, диметилсилилененбис(н-бутилциклопентаденил)гафния дихлорид (как рацемический, так и мезо) и бис[1,2,4-три(этил)циклопентаденил]гафния дихлорид.

Еще одним примером является группа металлоценовых соединений, несущих тетрагидроинденильный лиганд, таких как бис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)циркония дихлорид, бис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)гафния дихлорид, этиленбис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)циркония дихлорид, диметилсилиленбис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)циркония дихлорид.

Катализатор с единым центром полимеризации, как правило, также содержит активатор. Обычно используемыми активаторами являются алюмоксановые соединения, такие как метилалюмоксан (МАО), тетраизобутилалюмоксан (ТИБАО) или гексаизобутилалюмоксан (ГИБАО). Можно также использовать активаторы на основе бора, такие как раскрыты в US-A-2007/049711. Вышеупомянутые активаторы можно использовать отдельно либо их можно объединять, например, с алкилами алюминия, такими как триэтилалюминий или триизобутилалюминий.

Катализатор может быть нанесен на подложку. Подложка может представлять собой любую подложку в виде частиц, включая неорганическую оксидную подложку, такую как диоксид кремния, оксид алюминия или оксид титана или полимерную подложку, такую как полимер, содержащий стирол или дивинилбензол. Когда используют катализатор, нанесенный на подложку, катализатор необходимо готовить таким образом, чтобы активность катализатора не ухудшалась. Тогда остатки катализатора, остающиеся в продукте, не влияют отрицательно на вкусовые и ароматические свойства готового полимера, и однородность полимера не подвергается негативному воздействию.

Катализатор может также содержать металлоценовое соединение на отвержденном

алюмоксане, или может представлять собой твердый катализатор, полученный в соответствии с технологией эмульсионного отверждения. Такие катализаторы раскрыты среди прочего в EP-A-1539775 или WO-A-03/051934. Неожиданно обнаружено, что при использовании такого катализатора полученный в результате

5 мультимодальный полимер обладает улучшенной однородностью, на что указывает уменьшенное число и размер белых пятен, так что полимерная композиция обладает низким разрядом однородности в соответствии с ИСО 18553 и улучшенными вкусовыми и/или ароматическими свойствами.

10 В соответствии с особенно предпочтительным воплощением катализатор содержит металлоорганическое соединение переходного металла группы 3-10 периодической таблицы (ИЮПАК) либо актиноида или лантаноида в форме твердых частиц катализатора, и его получают способом, включающим следующие стадии:

- 15
- приготовление раствора одного или нескольких компонентов катализатора;
  - диспергирование указанного раствора в растворителе, не смешиваемом с ним, с образованием эмульсии, в которой один или несколько компонентов катализатора присутствуют в виде капель дисперсной фазы; и
  - отверждение указанной дисперсной фазы для преобразования указанных капель в
- 20 твердые частицы и необязательно выделение указанных частиц с получением указанного катализатора.

#### Полимеризация

Мультимодальный сополимер этилена может быть получен в любом подходящем процессе полимеризации, известном в данной области техники. В зону полимеризации

25 также вводят этилен, необязательно инертный разбавитель и необязательно водород и/или сомономер. Низкомолекулярный компонент полимера этилена получают в первой зоне полимеризации, а высокомолекулярный компонент сополимера этилена получают во второй зоне полимеризации. Первая зона полимеризации и вторая зона полимеризации могут быть соединены в любом порядке, то есть первая зона полимеризации может предшествовать второй зоне полимеризации либо вторая зона полимеризации может предшествовать первой зоне полимеризации или же зоны полимеризации могут быть соединены параллельно. Однако предпочтительно использовать зоны полимеризации в каскадном режиме. Зоны полимеризации могут

30 работать в суспензии, растворе или газофазном состоянии либо в их комбинациях. Подходящие конфигурации реакторов раскрыты среди прочего в WO-A-92/12182, EP-A-369436, EP-A-503791, EP-A-881237 и WO-A-96/18662. Примеры процессов, где зоны полимеризации организованы внутри одной системы реакторов, раскрыты в WO-A-99/03902, EP-A-782587 и EP-A-1633466.

40 Часто предпочтительно удалять реагенты предшествующей стадии полимеризации из полимера перед введением его в последующую стадию полимеризации. Это предпочтительно осуществлять при переводе полимера с одной стадии полимеризации на другую. Подходящие способы раскрыты среди прочего в EP-A-1415999 и WO-A-00/26258.

Полимеризацию в зоне полимеризации можно проводить в суспензии. Тогда полимерные частицы, образующиеся при полимеризации, вместе с катализатором, фрагментированным и диспергированным в частицах, суспендируют в жидком углеводороде. Суспензию перемешивают, чтобы обеспечить переход реагентов из

50 жидкости в частицы.

Полимеризация обычно идет в инертном разбавителе, как правило, в углеводородном разбавителе, таком как метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан,

пентаны, гексаны, гептаны, октаны и тому подобные, или в их смесях.

Предпочтительно разбавитель представляет собой низкокипящий углеводород, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, или смесь таких углеводородов. Особенно предпочтительным разбавителем является пропан, возможно содержащий

5 незначительное количество метана, этана и/или бутана.

Содержание этилена в жидкой фазе суспензии может составлять от 2 до примерно 50 мольных %, предпочтительно от примерно 3 до примерно 20 мольных % и, в частности, от примерно 5 до примерно 15 мольных %. Преимущество наличия

10 высокой концентрации этилена заключается в том, что производительность катализатора повышается, но недостатком является то, что необходимо подвергать рециклингу большее количество этилена, чем в случае более низкой концентрации.

Температура при суспензионной полимеризации типично составляет от 50 до 115°C, предпочтительно от 60 до 110°C и, в частности, от 70 до 100°C. Давление составляет

15 от 1 до 150 бар, предпочтительно от 10 до 100 бар.

Суспензионную полимеризацию можно проводить в любом известном реакторе, используемом для суспензионной полимеризации. Такие реакторы включают проточный реактор с мешалкой и петлевой реактор. Особенно предпочтительно

20 проводить полимеризацию в петлевом реакторе. В таких реакторах суспензия циркулирует с высокой скоростью вдоль по замкнутой трубе за счет использования циркуляционного насоса. Петлевые реакторы общеизвестны в данной области техники, и их примеры приведены, например, в US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 и US-A-5391654.

Иногда обладает преимуществом проведение суспензионной полимеризации выше критической температуры и давления жидкой смеси. Такая операция описана в US-A-5391654.

При такой операции температура обычно составляет от 85 до 110°C, предпочтительно от 90 до 105°C, и давление составляет от 40 до 150 бар, предпочтительно от 50 до 100 бар.

30

Суспензию можно извлекать из реактора либо непрерывно, либо периодически. Предпочтительным путем периодического извлечения является использование осаждающих колонок, где суспензии дают возможность концентрироваться перед

35 извлечением партии концентрированной суспензии из реактора. Использование осаждающих колонок описано среди прочего в US-A-3374211, US-A-3242150 и EP-A-1310295. Непрерывное извлечение раскрыто среди прочего в EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 и WO-A-2007/025640. Непрерывное извлечение

40 предпочтительно комбинируют с подходящим способом концентрирования, как раскрыто в EP-A-1310295 и EP-A-1591460.

Если низкомолекулярный полимер этилена получают на стадии суспензионной полимеризации, водород добавляют в суспензионный реактор таким образом, чтобы молярное отношение водорода к этилену в реакционной фазе составляло от 0,1 до 1,0

45 моль/кмоль и предпочтительно от 0,2 до 0,7 моль/кмоль. Затем на стадии суспензионной полимеризации можно также вводить сомономер, так чтобы молярное отношение сомономера к этилену в реакционной фазе не превышало 150 моль/кмоль и предпочтительно не превышало 50 моль/кмоль. Особенно предпочтительно не

50 вводить сомономер на стадии суспензионной полимеризации.

Если высокомолекулярный полимер этилена получают на стадии суспензионной полимеризации, водород добавляют в суспензионный реактор таким образом, чтобы молярное отношение водорода к этилену в реакционной фазе составляло максимум 0,1

моль/кмоль, предпочтительно от 0,01 до 0,07 моль/кмоль. Особенно предпочтительно водород не вводят на стадии суспензионной полимеризации. Сомономер вводят на стадии суспензионной полимеризации таким образом, чтобы молярное отношение сомономера к этилену составляло от 50 до 200 моль/кмоль, предпочтительно от 70 до 120 моль/кмоль.

Полимеризацию можно также проводить в газовой фазе. В газофазном реакторе с псевдооживленным слоем олефин полимеризуют в присутствии катализатора полимеризации в газовом потоке, движущемся вверх. Реактор, как правило, содержит псевдооживленный слой, содержащий частицы растущего полимера, содержащий активный катализатор, расположенный над газораспределительной решеткой.

Полимерный слой подвергают псевдооживлению с помощью газа флюидизации, содержащего олефиновый мономер, возможный(е) сомономер(ы), возможные регуляторы роста цепи или передатчики кинетической цепи, такие как водород, и возможный промежуточный газ. Газ флюидизации вводят во входную камеру на дне реактора. Чтобы убедиться, что газовый поток равномерно распределен по площади поперечного сечения входной камеры, входная труба может быть оборудована делящим поток элементом, как известно из уровня техники, например US-A-4933149 и EP-A-684871.

Из входной камеры газовый поток проходит вверх через газораспределительную решетку в псевдооживленный слой. Назначением газораспределительной решетки является равномерное распределение газового потока по площади поперечного сечения слоя. Иногда газораспределительная решетка может быть устроена так, чтобы направлять перемещение газового потока вдоль стенок реактора, как раскрыто в WO-A-2005/087361. Другие типы газораспределительных решеток раскрыты среди прочего в US-A-4578879, EP-A-600414 и EP-A-721798. Обзор приведен в статье Geldart and Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, Vol.42, 1985.

Газ флюидизации проходит через псевдооживленный слой. Поверхностная скорость газа флюидизации должна быть выше, чем минимальная скорость флюидизации частиц, содержащихся в псевдооживленном слое, поскольку иначе флюидизация не будет происходить. С другой стороны, скорость газа должна быть ниже, чем начальная скорость пневматического транспорта, поскольку иначе весь слой будет захватываться газом флюидизации. Минимальную скорость флюидизации и начальную скорость пневматического транспорта можно вычислить, когда известны характеристики частиц, путем использования обычной инженерной практики. Обзор приведен среди прочего в статье Geldart: Gas Fluidization Technology, J.Wiley & Sons, 1986.

Когда газ флюидизации контактирует со слоем, содержащим активный катализатор, реактивные компоненты газа, такие как мономеры и передатчики кинетической цепи, взаимодействуют в присутствии катализатора с получением полимерного продукта. В то же время газ нагревается за счет теплоты реакции.

Не прореагировавший газ флюидизации удаляют через верх реактора и охлаждают в теплообменнике для удаления теплоты реакции. Газ охлаждают до температуры, которая является более низкой, чем температура слоя, чтобы предотвратить нагревание слоя в связи с реакцией. Возможно охлаждение газа до температуры, когда часть газа конденсируется. Когда капли жидкости попадают в зону реакции, они испаряются. Далее теплота испарения вносит вклад в удаление теплоты реакции. Этот вид операции называют конденсационным режимом, и его варианты раскрыты среди

прочего в WO-A-2007/025640, US-A-4543399, EP-A-699213 и WO-A-94/25495. Возможно также добавлять конденсирующие агенты в поток рециркулирующего газа, как раскрыто в EP-A-696293. Конденсирующие агенты представляют собой неполимеризуемые компоненты, такие как н-пентан, изопентан, н-бутан или изобутен, которые по меньшей мере частично конденсируются в охладителе.

Затем газ сжимают и подвергают рециркуляции во входную камеру реактора. Перед поступлением в реактор в поток газа флюидизации вводят свежие реагенты для компенсации потерь, вызванных реакцией и извлечением продукта. Анализ состава газа флюидизации и введение газообразных компонентов для поддержания постоянства состава общеизвестны. Действительный состав определяется желаемыми свойствами продукта и катализатором, используемым при полимеризации.

Катализатор можно вводить в реактор различными путями - либо непрерывно, либо периодически. Такие способы раскрыты среди прочего в WO-A-01/05845 и EP-A-499759. Когда газофазный реактор является частью каскада реакторов, катализатор обычно диспергируют внутри полимерных частиц из предшествующей стадии полимеризации. Полимерные частицы можно вводить в газофазный реактор, как описано в EP-A-1415999 и WO-A-00/26258.

Полимерный продукт можно извлекать из газофазного реактора либо непрерывно, либо периодически. Можно также использовать комбинации этих способов. Непрерывное извлечение раскрыто среди прочего в WO-A-00/29452. Периодическое извлечение раскрыто среди прочего в US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 и EP-A-579426.

Верхняя часть газофазного реактора может включать так называемую зону возврата. В такой зоне диаметр реактора увеличен, чтобы снизить скорость газа и дать возможность частицам, которые выносятся из слоя газом флюидизации, осесть обратно в слой.

Уровень слоя можно наблюдать различными способами, известными в данной области техники. Например, разность давления между дном реактора и удельной высотой слоя можно регистрировать по всей длине реактора, и уровень слоя можно вычислить на основании значений разности давления. Такое вычисление дает возможность определить уровень, усредненный по времени. Возможно также использование ультразвуковых датчиков или радиоактивных датчиков. Этими способами можно получить примерные уровни, которые можно, конечно, затем усреднить по времени с получением уровня слоя, усредненного по времени.

При необходимости в газофазный реактор можно также вводить антистатический агент. Подходящие антистатические агенты и способы их применения раскрыты среди прочего в US-A-5026795, US-A-4803251, US-A-4532311, US-A-4855370 и EP-A-560035. Обычно они представляют собой часто используемые соединения и включают среди прочего воду, кетоны, альдегиды и спирты.

Реактор может также включать механическое устройство для перемешивания для дополнительного облегчения перемешивания внутрисевдоожигенного слоя. Пример подходящей конструкции мешалки приведен в EP-A-707513.

Если низкомолекулярный полимер этилена получают на газофазной стадии полимеризации, в газофазный реактор добавляют водород, так чтобы молярное отношение водорода к этилену составляло от 0,5 до 1,5 моль/кмоль и предпочтительно от 0,7 до 1,3 моль/кмоль. Затем на газофазной стадии полимеризации можно также вводить сомономер, так чтобы молярное отношение сомономера к этилену не превышало 20 моль/кмоль и предпочтительно не превышало 15

моль/кмоль. Особенно предпочтительно не вводить сомономер на газофазной стадии полимеризации.

Если высокомолекулярный полимер этилена получают на газофазной стадии полимеризации, то в газофазный реактор добавляют водород, так чтобы молярное отношение водорода к этилену составляло максимум 0,4 моль/кмоль, предпочтительно максимум 0,3 моль/кмоль. Особенно предпочтительно не вводить водород на газофазной стадии полимеризации. Сомономер вводят на газофазной стадии полимеризации, так чтобы молярное отношение сомономера к этилену составляло от 5 до 50 моль/кмоль.

#### Обработка порошка

Когда порошок извлекают из полимеризационной секции, его дегазируют и смешивают с желаемыми добавками. Дегазацию предпочтительно проводят путем продувания полимера газом при повышенной температуре.

Одним из предпочтительных способов продувания полимера является пропускание непрерывного потока полимерного порошка через сосуд, через который одновременно пропускают поток газа. Поток газа может быть либо встречным потоком, либо параллельным потоком для потока полимера, предпочтительно встречным потоком. Время пребывания полимера в таком сосуде может составлять от 10 минут до 5 часов, предпочтительно от примерно 30 минут до примерно 2 часов. Газ, используемый при продувании, может представлять собой этилен, азот, водяной пар, воздух и тому подобное. Особенно хорошие результаты получены за счет использования азота в качестве газа для продувания, который предпочтительно содержит небольшое количество водяного пара, такое как от 100 м.д. до 5 мас.%, предпочтительно от 100 м.д. до 1%.

Температура, при которой приводят в контакт полимер и газ, может находиться в интервале от 30 до 100°C, предпочтительно от 40 до 90°C. Температура должна быть ниже, чем температура плавления мультимодального сополимера этилена. С другой стороны, температура должна быть достаточно высокой, чтобы осуществить испарение летучих соединений и их миграцию из полимера в газовый поток.

Подходящий газовый поток в вышеописанном способе составляет от 0,01 до 5 тонн газа на одну тонну полимера.

Можно также использовать другие подходящие способы обработки. Таким образом, партию полимера можно продувать в сосуде под газовым потоком в течение подходящего периода времени.

#### Полимерная композиция

В дополнение к мультимодальному сополимеру этилена полимерная композиция содержит добавки, наполнители и активирующие вещества, известные в данной области техники. Она может содержать дополнительные полимеры, такие как полимеры-носители дополнительных маточных смесей. Предпочтительно полимерная композиция содержит по меньшей мере 50 мас.% мультимодального сополимера этилена, предпочтительно от 80 до 100 мас.% и более предпочтительно от 85 до 100 мас.% от общей массы композиции.

Подходящими антиоксидантами и стабилизаторами являются, например, стерически затрудненные фенолы, фосфаты или фосфониты, серосодержащие антиоксиданты, акцепторы алкильных радикалов, ароматические амины, затрудненные аминные стабилизаторы и смеси, содержащие соединения из двух или более чем двух вышеупомянутых групп.

Примерами стерически затрудненных фенолов являются среди прочего 2,6-ди-трет-

бутил-4-метилфенол (продаваемый, например, фирмой Degussa под торговым названием Ionol CP), пентаэритритил-тетракис(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат (продаваемый, например, фирмой Ciba Specialty Chemicals под торговым названием Irganox 1010), октадецил-3-3(3'5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат (продаваемый, например, фирмой Ciba Specialty Chemicals под торговым названием Irganox 1076) и 2,5,7,8-тетраметил-2(4',8',12'-триметилтридецил)хроман-6-ол (продаваемый, например, фирмой BASF под торговым названием Альфа-Токоферол).

Примерами фосфатов и фосфонитов являются трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит (продаваемый, например, фирмой Ciba Specialty Chemicals под торговым названием Irgafos 168), тетракис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-дифенилендифосфонит (продаваемый, например, фирмой Ciba Specialty Chemicals под торговым названием Irgafos P-EPQ) и трис-(нонилфенил)фосфат (продаваемый, например, фирмой Dover Chemical под торговым названием Doverphos HiPure 4).

Примерами серосодержащих антиоксидантов являются дилаурилтиодипропионат (продаваемый, например, фирмой Ciba Specialty Chemicals под торговым названием Irganox PS 800) и дистеарилтиодипропионат (продаваемый, например, фирмой Chemtura под торговым названием Lowinox DSTDB).

Примерами азотсодержащих антиоксидантов являются 4,4'-бис(1,1'-диметилбензил)дифениламин (продаваемый, например, фирмой Chemtura под торговым названием Naugard 445), полимер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (продаваемый, например, фирмой Chemtura под торговым названием Naugard EL-17), пара-(пара-толуолсульфониламидо)-дифениламин (продаваемый, например, фирмой Chemtura под торговым названием Naugard SA) и N,N'-дифенил-пара-фенилендиамин (продаваемый, например, фирмой Chemtura под торговым названием Naugard J).

В продаже также имеются смеси антиоксидантов и стабилизаторов процесса, такие как Irganox B225, Irganox B215 и Irganox B561, продаваемые фирмой Ciba-Geigy.

Подходящими акцепторами кислот являются, например, стеараты металлов, такие как стеарат кальция и стеарат цинка. Их используют в количествах, общеизвестных в данной области техники, типично от 500 м.д. до 10000 м.д. и предпочтительно от 500 до 5000 м.д.

Углеродная сажа является часто используемым пигментом, который также действует как УФ-защитное средство. Как правило, углеродную сажу используют в количестве от 0,5 до 5 мас.%, предпочтительно от 1,5 до 3,0 мас.%. Предпочтительно углеродную сажу добавляют в виде маточной смеси, где ее предварительно смешивают с полимером, предпочтительно полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП), в определенном количестве. Подходящими маточными смесями являются среди прочего HD4394, продаваемая фирмой Cabot Corporation, и PPM1805 от Poly Plast Muller. В качестве экрана УФ-защитного средства можно также использовать диоксид титана.

Полимерная композиция, содержащая мультимодальный сополимер этилена, предпочтительно имеет низкий уровень летучих соединений. Таким образом, уровень летучих соединений, измеренный для гранул, изготовленных из композиции, составляет максимум 100 м.д. по массе, предпочтительно максимум 75 м.д. по массе и более предпочтительно максимум 50 м.д. по массе. Характерные значения, измеренные для гранулированного материала, могут составлять от 1 до 30 м.д. по массе.

Кроме того, композиция, содержащая мультимодальный сополимер этилена, предпочтительно обладает приемлемой однородностью. Таким образом, она предпочтительно имеет оценку в соответствии с ИСО 18553 менее 6, более предпочтительно максимум 5 и, в частности, максимум 4,5. Как известно специалистам в данной области техники, минимальная оценка составляет 0 для полностью однородного материала.

#### Гомогенизация и гранулирование

Композицию, содержащую мультимодальный сополимер этилена, гомогенизируют и гранулируют, используя способ, известный в данной области техники.

Предпочтительно используют двухшнековый экструдер. Такие экструдеры известны в данной области техники и их можно разделить на двухшнековые экструдеры с вращением в одном направлении, как описано в WO-A-98/15591, и двухшнековые экструдеры с встречным вращением, как описано в EP-A-1600276. В двухшнековом экструдере с вращением в одном направлении шнеки вращаются в одном направлении, тогда как в двухшнековом экструдере с встречным вращением они вращаются в противоположных направлениях. Обзор приведен, например, в кн. Rauwendaal: Polymer Extrusion (Hanser, 1986), главы 10.3-10.5, с.460-489. Особенно предпочтительно используют двухшнековый экструдер с противоположным вращением.

Чтобы обеспечить достаточную однородность полимерной композиции во время экструзии, удельное потребление энергии (УПЭ) должно находиться на достаточно высоком уровне. С другой стороны, оно не должно быть избыточным, поскольку иначе произойдет распад полимера. Добавки также должны частично распадаться за счет слишком высокого потребления энергии, и продукты распада полимера и добавок могут вызвать неприятный запах и/или вкус в полимере. Требуемый уровень УПЭ некоторым образом зависит от конфигурации и конструкции шнека.

Подходящие уровни удельного потребления энергии (УПЭ) составляют от 200 до 300 кВтч/тонна, предпочтительно от 210 до 290 кВтч/тонна. Особенно хорошие результаты получают, когда УПЭ находится в вышеописанном интервале, и используют двухшнековый экструдер с встречным вращением, имеющий конструкцию шнека в соответствии с EP-A-1600276.

#### Труба и изготовление трубы

Трубы в соответствии с настоящим изобретением изготавливают в соответствии со способами, известными из уровня техники, из полимерной композиции, как описано выше. Таким образом, в соответствии с одним предпочтительным способом полимерную композицию экструдировать через мундштук с кольцеобразным соплом до желаемого внутреннего диаметра, после чего полимерную композицию охлаждают.

Экструдер для труб предпочтительно работает при относительно низкой температуре и поэтому следует избегать избыточного выделения тепла.

Предпочтительны экструдеры, имеющие высокое отношение длины к диаметру L/D более чем 15, предпочтительно по меньшей мере 20 и, в частности, по меньшей мере 25. Современные экструдеры типично имеют отношение L/D от примерно 30 до 35.

Полимерный расплав экструдировать через мундштук с кольцеобразным соплом, который может быть устроен в конфигурации либо с концевой подачей, либо с боковой подачей. Мундштуки с боковой подачей часто устанавливают так, чтобы их ось была параллельна оси экструдера, что требует разворота на девяносто градусов при соединении с экструдером. Преимущество мундштуков с боковой подачей состоит

в том, что шпиндель может вытягиваться через мундштук, что дает возможность, например, легкого доступа для трубопровода охлаждающей воды к шпинделю.

После того как расплав пластика выходит из мундштука, его калибруют для коррекции диаметра. При одном способе экструдат направляют в металлическую трубу (калибровочную муфту). Внутри экструдата прилагают повышенное давление, так что пластик прессуется против стенки трубы. Трубу охлаждают путем использования кожуха или путем пропускания через нее холодной воды.

В соответствии с другим способом к концу шпинделя присоединяют удлиняющий элемент с водяным охлаждением. Этот удлиняющий элемент термически изолируют от шпинделя и охлаждают водой, циркулирующей через шпиндель мундштука. Экструдат выходит над шпинделем, который определяет форму трубы и удерживает ее в форме во время охлаждения. Холодную воду пропускают над наружной поверхностью трубы для охлаждения.

В соответствии еще с одним способом экструдат, выходящий из мундштука, направляют в трубу, имеющую перфорированную секцию в центре. Через эту перфорацию создают легкий вакуум для удерживания трубы против стенок обжимной камеры.

После обжима трубу охлаждают, как правило, в водяной бане, имеющей длину примерно 5 метров или более.

Трубы в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно удовлетворяют требованиям стандарта PE80, как определено в EN 12201 и EN 1555, оцениваемым в соответствии с ИСО 9080 или же ИСО 4427.

Трубы в соответствии с настоящим изобретением особенно подходят для транспортировки воды или газа под давлением. В частности, они пригодны для транспортировки питьевой воды. Никакие соединения, производящие неприятный запах или вкус в воде, не мигрируют из трубы в воду.

Примеры

Методики

Индекс расплава

Скорость течения расплава (СТР) определяют в соответствии с ИСО 1133 и указывают в г/10 мин.

СТР является показателем вязкости расплава полимера. СТР определяют при 190°C для ПЭ. Нагрузку, при которой определяют скорость течения расплава, обычно указывают в нижнем индексе, например, СТР<sub>2</sub> измеряют при нагрузке 2,16 кг (условие D), СТР<sub>5</sub> измеряют при нагрузке 5 кг (условие T) либо СТР<sub>21</sub> измеряют при нагрузке 21,6 кг (условие G).

Количественное значение ОСП (отношение скорости потока) является показателем молекулярно-массового распределения и означает отношение скоростей течения при различных нагрузках. Таким образом, ОСП<sub>21/2</sub> означает значение СТР<sub>21</sub>/СТР<sub>2</sub>.

Плотность

Плотность полимера измеряли в соответствии с ИСО 1183/1872-2 В.

Для цели данного изобретения плотность смеси можно вычислить на основании плотностей компонентов согласно следующей формуле:

$$\rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

где  $\rho_b$  представляет собой плотность смеси,

$W_i$  представляет собой массовую долю компонента "i" в смеси, и  $\rho_i$  представляет собой плотность компонента "i".

## Молекулярная масса

Mw, Mn и MWD измеряют с помощью гелипроникающей хроматографии (ГПХ) в соответствии с приведенным ниже способом.

Средневесовую молекулярную массу Mw и молекулярно-массовое распределение (MWD=Mw/Mn, где Mn представляет собой среднечисловую молекулярную массу и Mw представляет собой средневесовую молекулярную массу) измеряют в соответствии с ИСО 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99. Прибор Waters GPCV2000, оборудованный рефрактометрическим детектором и интерактивным вискозиметром, использовали с колонками 2xGMHXL-НТ и 1xG7000HXL-НТ TSK-геля от фирмы Tosoh Bioscience и 1,2,4-трихлорбензолом (ТХБ, стабилизирован 250 мг/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом) в качестве растворителя при 140°C и при постоянной скорости потока 1 мл/мин. На анализ впрыскивали 209,5 мкл раствора образца. Набор колонок калибровали, используя универсальную калибровку (согласно ИСО 16014-2:2003) по меньшей мере с 15 стандартами полистирола (ПС) узкого MWD в диапазоне от 1 кг/моль до 12000 кг/моль. Константы Марка-Хувинка использовали, как приведено в ASTM D 6474-99. Все образцы готовили путем растворения 0,5-4,0 мг полимера в 4 мл (при 140°C) стабилизированного ТСВ (такого же, как подвижная фаза) и держали в течение максимум 3 часов при минимальной температуре 160°C при непрерывном мягком перемешивании перед дозированием в приборе ГПХ.

Как известно в данной области техники, средневесовую молекулярную массу смеси можно вычислить, если известны молекулярные массы компонентов, в соответствии с:

$$Mw_b = \sum_i w_i \cdot Mw_i$$

где Mw<sub>b</sub> представляет собой средневесовую молекулярную массу смеси, w<sub>i</sub> представляет собой массовую долю компонента "i" в смеси и Mw<sub>i</sub> представляет собой средневесовую молекулярную массу компонента "i".

Среднечисловую молекулярную массу можно вычислить, используя правило смешивания:

$$\frac{1}{Mn_b} = \sum_i \frac{w_i}{Mn_i}$$

где Mn<sub>b</sub> представляет собой среднечисловую молекулярную массу смеси, w<sub>i</sub> представляет собой массовую долю компонента "i" в смеси и Mn<sub>i</sub> представляет собой среднечисловую молекулярную массу компонента "i".

## Однородность

Однородность образцов полимера, содержащего углеродную сажу, определяли путем использования оптического микроскопа в соответствии со способом ИСО 18553, как описано ниже.

Заданное количество полимеров Примеров смешивали с 5,75% маточной смеси углеродной сажи HE0880 в смесителе Brabender 350 E с вращающим элементом при температуре 190°C в течение 10 минут. Скорость шнека составляла 20 об/мин. Затем материал переносили в прессовальное формующее устройство для изготовления пластин толщиной примерно 3 мм (примерно 5x5 см). Условия формования: 200°C в течение 10 минут при низком давлении и в течение 5 минут при 114 бар и охлаждении при 15°C/мин. Гранулы диаметром примерно 6 мм штамповали из пластин, а затем брали на оценку однородности.

Получали образец композиции (содержащей пигмент) и из различных частей образца делали по меньшей мере 6 микротомных срезов. Каждый срез имел толщину примерно 12 мкм (если использовали углеродную сажу; для других пигментов

толщина может составлять от 15 до 35 мкм). Диаметр микротомных срезов составляет от 3 до 5 мкм. Срезы оценивают при увеличении 100. Определяют диаметры неоднородностей (непигментированных областей или "белых пятен") и дают оценку в соответствии со схемой оценки ИСО 18553. Чем ниже оценка, тем более однородным является материал.

Уровень геля

Гели определяли на 0,3 мм листе, как описано ниже.

Заданное количество полимера Примеров перемешивали в смесителе Brabender 350 Е с вращающим элементом при температуре 190°C в течение 10 минут. Скорость шнека составляла 20 об/мин. Затем материалы переносили в прессовальное формовочное устройство для получения листов толщиной примерно 0,3 мм (примерно 20×20 см). Условия формования: 200°C в течение 5 минут при низком давлении и в течение 5 минут при 114 бар и охлаждение при 15°C/мин.

Пластины осматривали на предмет гелей на стеклянном столе, освещенном снизу. Стол имеет размер 0,5×0,3 м и оборудован тремя флуоресцентными лампами, каждая из них 15 Вт, и нагревательной лампой дневного света. Лампы были покрыты непрозрачной стеклянной пластиной. Гели делили на следующие классы в соответствии с размером:

Класс 1: Больше или равно 0,7 мм

Класс 2: 0,4-0,7 мм.

Содержание летучих веществ

Суммарное испускание полимеров определяли, используя многоступенчатое извлечение методом газовой экстракции в соответствии с нижеописанным способом. Если не упомянуто иное, все указанные данные относятся к этому способу.

Способ измерения летучих соединений осуществляют следующим образом: Летучие компоненты, как описано выше, определяли путем использования газового хроматографа и метода анализа паровой фазы над жидкостью. Оборудование представляло собой газовый хроматограф Hewlett Packard с неполярной колонкой размерами 25 м × 0,32 мм × 2,5 мкм (длина × диаметр × размер материала набивки), заполненной DB-1 (100% диметилполисилоксан). Использовали пламенно-ионизационный детектор с водородом в качестве горючего газа. Гелий при 10 psi (68,94757 кПа) использовали в качестве газа-носителя со скоростью потока 3 мл/мин. После впрыскивания образца температуру печи поддерживали при 50°C в течение 3 минут, после чего ее повышали со скоростью 12°C/мин до достижения 200°C. Затем печь поддерживали при этой температуре в течение 4 минут, после чего анализ был завершен.

Калибровку проводили следующим образом: готовили по меньшей мере три и предпочтительно от пяти до десяти стандартных образцов, содержащих от 0,1 до 100 г н-октана, растворенного в 1 литре додекана. Концентрация октана в стандартных образцах должна находиться в тех же пределах, что и содержание летучих веществ в анализируемых образцах. 4 мкл каждого раствора впрыскивали в 20 мл инъекционный баллон, который термостатировали до 120°C и анализировали. Калибровочный коэффициент  $R_f$  для площади под пиком н-октана (А) против количества н-октана в растворе в мкг (С), таким образом получали как  $R_f = C/A$ .

Анализ проводили следующим образом: образец полимера (примерно 2 грамма) помещали в 20 мл инъекционный баллон, который термостатировали до 120°C и держали при этой температуре в течение одного часа. Затем образец газа из инъекционного баллона впрыскивали в ГХ. Перед анализом проводили слепой

пробег, где впрыскивание проводили из пустой колбы. Затем испускание углеводорода E вычисляли следующим образом:

$$E = AT - Rf / W - 1000000$$

где

E представляет собой испускание углеводорода в мкг летучих соединений на грамм образца,

AT представляет собой суммарную площадь под пиками образцов в единицах площади,

Rf представляет собой калибровочный коэффициент для н-октана в мкг на единицу площади, и

W представляет собой массу образца в граммах.

Реология

Реологические параметры, такие как индекс уменьшения вязкости при сдвиге ИУВС и вязкость, определяют, используя реометр, предпочтительно реометр Anton Paar Physica MCR 300, на образцах, формованных прессованием, в атмосфере азота при 190°C, используя пластины диаметром 25 мм и геометрию пластин со щелью 1,8 мм в соответствии с ASTM 1440-95. Эксперименты по пульсирующему сдвигу проводили в пределах линейного диапазона вязкости напряжения при частотах от 0,05 до 300 рад/с (ISO 6721-1). Снимали пять точек измерения на декаду. Способ подробно описан в WO 00/22040.

Значения динамического модуля упругости ( $G'$ ), модуля потерь ( $G''$ ), суммарного модуля ( $G^*$ ) и комплексной вязкости ( $\eta^*$ ) были получены как функция частоты ( $\omega$ ).  $\eta^*_{100}$  используют как сокращение для комплексной вязкости при частоте 100 рад/с.

Индекс уменьшения вязкости при сдвиге (ИУВС), который коррелирует с MWD и независим от Mw, вычисляли в соответствии с Heino ("Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppala, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11th (1992), 1, 360-362, и "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995).

Значение ИУВС получают путем вычисления комплексных вязкостей при заданных значениях суммарного модуля и вычисления отношения двух вязкостей. Например, используя значения суммарного модуля 2,7 кПа и 210 кПа, затем получают  $\eta^*(2,7 \text{ кПа})$  и  $\eta^*(210 \text{ кПа})$  при постоянных значениях суммарного модуля 2,7 кПа и 210 кПа соответственно. Затем индекс уменьшения вязкости при сдвиге ИУВС<sub>2,7/210</sub> определяют как отношение двух вязкостей  $\eta^*(2,7 \text{ кПа})$  и  $\eta^*(210 \text{ кПа})$ , то есть  $\eta^*(2,7)/\eta^*(210)$ .

Не всегда удобно на практике непосредственно измерять комплексную вязкость при низком значении частоты. Это значение можно экстраполировать путем проведения измерений вниз до частоты 0,126 рад/с, строя график комплексной вязкости от частоты в логарифмической шкале, проводя наилучшую эмпирическую прямую по пяти точкам, соответствующим самым низким значениям частоты и считывая значение вязкости с этой прямой.

Пример 1

Получение катализатора

Получение комплекса

Катализаторный комплекс, используемый в примере полимеризации, представлял собой бис(н-бутилциклопентадиенил)гафния дибензил  $(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  и его получали в соответствии с "Получением катализатора, Пример 2" WO 2005/002744,

начиная с бис(н-бутилциклопентадиенил)гафния дихлорида (поставляемого фирмой Witco).

#### Активированная катал изаторная система

Катализатор был получен в соответствии с Примером 4 WO-A-03/051934, за исключением того, что 98,4 мг бис(н-бутилциклопентадиенил)гафния дибензила, полученного, как описано выше, использовали в качестве металлоценового соединения вместо 80,3 мг с бис(н-бутилциклопентадиенил)гафния дихлорида.

#### Многостадийная полимеризация

Петлевой реактор объемом 50 дм<sup>3</sup> работал в качестве реактора предварительной полимеризации при 80°C и давлении 63 бар. В реактор вводили 50 кг/ч разбавителя пропана, 2 кг/ч этилена, 1,8 г/ч водорода и 33 г/ч 1-бутена. Кроме того, катализатор полимеризации, полученный, как описано выше, вводили в реактор со скоростью 15 г/ч.

Суспензию непрерывно извлекали и направляли в следующий петлевой реактор объемом 500 дм<sup>3</sup>, работающий при 85°C и давлении 58 бар. В реактор дополнительно вводили 97 кг/ч разбавителя пропана, 42 кг/ч этилена и 13 г/ч газовой смеси, содержащей 25 об.% водорода в азоте. Дополнительный сомономер не вводили в реактор. Скорость полимеризации составляла 34 кг/ч, и условия в реакторе были такими, как показано в таблице 1.

Суспензию полимера извлекали из петлевого реактора и переносили в испарительный сосуд, работающий при давлении 3 бар и температуре 70°C, где углеводороды в значительной степени удаляли из полимера. Затем полимер вводили в газофазный реактор, работающий при температуре 80°C и давлении 20 бар. Дополнительно в реактор вводили 82 кг/ч этилена, 1,3 кг/ч 1-гексена и 7 г/ч водорода. Условия приведены в таблице 1.

Полученный в результате полимер продували азотом (примерно 50 кг/ч) в течение одного часа, стабилизировали 3000 м.д. Irganox B225 и 1500 м.д. Са-стеарата, а затем экструдировали с получением гранул в двухшнековом экструдере с встречным вращением CIM90P (производимым фирмой Japan Steel Works), так что производительность составляла 220 кг/ч и скорость шнека составляла 349 об/мин.

#### Пример 2

Методику Примера 1 повторяли за исключением того, что рабочие условия были несколько изменены. Данные представлены в таблице 1.

#### Сравнительный пример

В 50 дм<sup>3</sup> петлевой реактор, работающий при температуре 60°C и давлении 63 бар, в качестве реактора предварительной полимеризации вводили этилен (1,2 кг/ч), разбавитель пропан, водород и катализатор полимеризации. Твердый катализаторный компонент представлял собой имеющийся в продаже продукт, изготавливаемый и продаваемый фирмой Engelhard Corporation в Пасадене, США, под торговым названием Lynx 200 (в настоящее время поставляемый фирмой BASF). Твердый компонент использовали вместе с сокатализатором триэтилалюминием, так что молярное отношение Al/Ti составляло от 30 до 100. Полученный в результате гомополимер этилена имел СТР<sub>5</sub> 3,5 г/10 мин.

Суспензию из петлевого реактора переносили во второй петлевой реактор, имеющий объем 500 дм<sup>3</sup>, работающий при 85°C и 57 бар, в который вводили дополнительно этилен, пропан и водород. Сомономер не вводили в петлевой реактор. Полученную в результате суспензию извлекали из реактора в испарительный сосуд, где полимер отделяли от основной фракции углеводородов при 70°C и 3 бар. Полимер

направляли в газофазный реактор, работающий при 85°C и 20 бар, где дополнительно вводили этилен, сомономер 1-бутен и водород. Готовый полимер смешивали с добавками и экструдировали. Данные представлены в таблице 1.

|    |                                                                                                      |         |         |         |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|
| 5  | Таблица 1                                                                                            |         |         |         |
|    | Экспериментальные условия и данные                                                                   |         |         |         |
|    | Пример                                                                                               | 1       | 2       | СП      |
|    | Реактор предварительной полимеризации                                                                |         |         |         |
|    | Подача этилена, кг/ч                                                                                 | 2,0     | 2,0     | Н.О.    |
| 10 | Подача бутена, г/ч                                                                                   | 33      | 33      | Н.О.    |
|    | Подача водорода, г/ч                                                                                 | 1,8     | 1,5     | Н.О.    |
|    | Подача катализатора, г/ч                                                                             | 15      | 15      | Н.О.    |
|    | Петлевой реактор                                                                                     |         |         |         |
|    | H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> , моль/кмоль                                                          | 0,18    | 0,17    | 947     |
| 15 | Содержание этилена, мольных %                                                                        | 11,9    | 12,7    | 5,6     |
|    | Производительность, кг/ч                                                                             | 33      | 33      | 22      |
|    | СТР <sub>2</sub> полимера, г/10 мин                                                                  | 11      | 13      | 442     |
|    | Mw полимера                                                                                          | 68400   | 68000   |         |
|    | Плотность полимера, кг/м <sup>3</sup>                                                                | 961     | 961     | 975     |
| 20 | Газофазный реактор                                                                                   |         |         |         |
|    | H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> , моль/кмоль                                                          | 0,10    | 0,08    | 48      |
|    | C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> , моль/кмоль                                                          | 0,0     | 0,0     | 218     |
|    | C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> , моль/кмоль                                                          | 3,2     | 2,4     | 0       |
|    | Содержание этилена, мольных %                                                                        | 54      | 57      | 18      |
| 25 | Производительность, кг/ч                                                                             | 35      | 37      | 28      |
|    | Доля фракции, преполимер/LMW (низкомолекулярный компонент)/HMW (высокомолекулярный компонент), %/%/% | 3/48/49 | 3/48/49 | 2/44/54 |
|    | Вычисленная плотность, кг/м <sup>3</sup>                                                             | 927     | 928     | 912     |
|    | Экструдер                                                                                            |         |         |         |
|    | Производительность, кг/ч                                                                             | 220     | 220     | 221     |
| 30 | УПЭ, кВтч/тонна                                                                                      | 265     | 270     | 280     |
|    | Температура расплава, °C                                                                             | 225     | 230     | 226     |
|    | Готовый полимер                                                                                      |         |         |         |
|    | СТР <sub>5</sub> полимера, г/10 мин                                                                  | 0,65    | 0,98    | 0,91    |
|    | СТР <sub>21</sub> полимера, г/10 мин                                                                 | 7,4     | 9,4     | 25      |
| 35 | Плотность полимера, кг/м <sup>3</sup>                                                                | 944,8   | 944,3   | 941,0   |
|    | ИУВС <sub>2,7/210</sub>                                                                              | Н.О.    | 7,6     | 33      |
|    | η <sub>2,7</sub> , Па·с                                                                              | Н.О.    | 28700   | 52000   |
|    | Mw (средневесовая молекулярная масса)                                                                | 181000  | 193000  | Н.О.    |
|    | Mn (среднечисловая молекулярная масса)                                                               | 37500   | 38800   | Н.О.    |
| 40 | Mw/Mn                                                                                                | 4,8     | 5       | Н.О.    |
|    | Летучие вещества, мг/кг                                                                              | 4       | 5       | 120     |
|    | Однородность, ИСО 18553                                                                              | 5,6     | Н.О.    | Н.О.    |
|    | Гели в классе 1, п                                                                                   | 0       |         | 0       |
|    | Гели в классе 2, п                                                                                   | 0       |         | 0       |
| 45 | Н.О. Не определяли                                                                                   |         |         |         |

### Формула изобретения

1. Мультимодальный сополимер этилена и одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода, для изготовления труб, где мультимодальный сополимер имеет плотность от 924 до 960 кг/м<sup>3</sup>, СТР<sub>5</sub> (скорость течения расплава) от 0,4 до 6,0 г/10 мин, определяемую согласно ИСО 1133 при 190°C и нагрузке 5 кг (условие Т), ИУВС<sub>2,7/210</sub> (индекс уменьшения вязкости при сдвиге)

от 2 до 20, определяемый как соотношение двух вязкостей  $\eta$  2,7 кПа и  $\eta$  210 кПа, определяемое в соответствии с ASTM 1440-95, и мультимодальный сополимер содержит максимум 100 м.д. по массе летучих соединений.

2. Мультимодальный сополимер по п.1, имеющий индекс расплава  $СТР_5$  от 0,5 до 2,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,6 до 1,4 г/10 мин и индекс расплава  $СТР_2$  от 0,1 до 2,0 г/10 мин, определяемый согласно ИСО 1133 при 190°C и нагрузке 2,16 кг (условие D) предпочтительно от 0,2 до 1,0 и, в частности от 0,2 до 0,45 г/10 мин.

3. Мультимодальный сополимер по п.1, представляющий собой сополимер этилена и одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 6 до 8 атомов углерода.

4. Мультимодальный сополимер по п.1, имеющий однородность менее чем 6, измеренную в соответствии с ИСО 18553.

5. Мультимодальный сополимер этилена по п.1, содержащий:

(А) от 30 до 70 мас.% от общего количества компонентов (А) и (Б) низкомолекулярного полимера этилена, выбранного из гомополимера этилена и сополимера этилена и одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода, и имеющего средневесовую молекулярную массу от 5000 до 100000 г/моль и плотность от 945 до 977 кг/м<sup>3</sup>;

и (Б) от 30 до 70 мас.% от общего количества компонентов (А) и (Б) высокомолекулярного сополимера этилена и одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода и имеющего средневесовую молекулярную массу от 100000 до 1000000 г/моль и плотность от 890 до 935 кг/м<sup>3</sup>.

6. Мультимодальный сополимер этилена по п.5, где низкомолекулярный полимер этилена (А) представляет собой гомополимер этилена.

7. Мультимодальный сополимер этилена по п.5, где высокомолекулярный сополимер представляет собой сополимер этилена и одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 6 до 8 атомов углерода.

8. Способ получения мультимодального сополимера по п.5, включающий стадии:

(i) полимеризации на первой стадии полимеризации в первой зоне полимеризации в присутствии катализатора с единым центром полимеризации, этилена, водорода и необязательно одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода, с образованием низкомолекулярного компонента (А), имеющего средневесовую молекулярную массу от 5000 до 100000 г/моль и плотность от 945 до 977 кг/м<sup>3</sup>;

(ii) полимеризации на второй стадии полимеризации во второй зоне полимеризации в присутствии катализатора с единым центром полимеризации, этилена, одного или более чем одного альфа-олефина, имеющего от 4 до 10 атомов углерода, и необязательно водорода с образованием высокомолекулярного компонента (Б), имеющего средневесовую молекулярную массу от 100000 до 1000000 г/моль и плотность от 890 до 935 кг/м<sup>3</sup>;

где первую стадию полимеризации и вторую стадию полимеризации можно проводить в любом порядке, и последующую стадию проводят в присутствии полимера, полученного на предшествующей стадии, и компоненты (А) и (Б) присутствуют в количествах от 30 до 70% и от 70 до 30% соответственно от общего количества компонентов (А) и (Б).

9. Способ по п.8, где указанный катализатор представляет собой катализатор с единым центром полимеризации, содержащий металлоценовое соединение и активаторное соединение.

10. Способ по п.9, где активаторное соединение представляет собой алюминоксид,

предпочтительно метилалюмоксан.

11. Способ по п.9, где металлоценовое соединение выбрано из группы, состоящей из [этиленбис(3,7-ди(триизопропилсилокси)инден-1-ил)]циркония дихлорида, [этиленбис(4,7-ди(триизопропилсилокси)инден-1-ил)]циркония дихлорида, [этиленбис(5-трет-бутилдиметилсилокси)инден-1-ил)]циркония дихлорида, бис(5-трет-бутилдиметилсилокси)инден-1-ил)]циркония дихлорида, [диметилсилилененбис(5-трет-бутилдиметилсилокси)инден-1-ил)]циркония дихлорида, (N-трет-бутиламидо)(диметил)(η<sup>5</sup>-инден-4-илокси)силантитана дихлорида, [этиленбис(2-(трет-бутилдиметилсилокси)инден-1-ил)]циркония дихлорида, бис(н-бутилциклопентадиенил)гафния дихлорида, бис(н-бутилциклопентадиенил)дибензилгафния, диметилсилилененбис(н-бутилциклопентадиенил)гафния дихлорида, бис[1,2,4-три(этил)циклопентадиенил]гафния дихлорида, бис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)циркония дихлорида, бис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)гафния дихлорида, этиленбис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)циркония дихлорида и диметилсилилененбис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)циркония дихлорида.

12. Труба, содержащая мультимодальный сополимер по п.1.

13. Труба по п.12, содержащая от 85 до 100% указанного мультимодального сополимера этилена.

14. Применение труб по п.12 для транспортировки воды или газа под давлением.

15. Применение по п.14 для транспортировки питьевой воды.