

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **033932**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2019.12.11**

(51) Int. Cl. **B29D 22/00** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201691947**

(22) Дата подачи заявки  
**2015.04.09**

---

(54) **ИЗДЕЛИЕ, ПОЛУЧЕННОЕ ЛИТЬЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ С РАЗДУВОМ И  
ОРИЕНТИРОВАНИЕМ**

---

(31) **14/250,002**

(56) **US-A1-20110174413**

(32) **2014.04.10**

**US-B1-6362270**

(33) **US**

**US-B1-6300415**

(43) **2017.02.28**

**US-B2-8642701**

(86) **PCT/US2015/025191**

(87) **WO 2015/157563 2015.10.15**

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

(72) Изобретатель:  
**Сун Люйи, Мклеод Мишель, Ашбаугх  
Джон, Ли Фенгкуи, Даниелс Леланд  
(US)**

(74) Представитель:  
**Явкина Е.В. (RU)**

---

(57) Заявлено ISBM-изделие, содержащее полиэтилен высокой плотности (HDPE), имеющий MI2 от 0.4 до 0.7 дг/мин при измерении при 190°C/2.16 кг по ASTM D-1238; плотность от 0.940 до 0.959 г/см<sup>3</sup> при измерении по ASTM D792, пиковую молекулярную массу при измерении по GPC более 40000 г/моль и вязкость при нулевом сдвиге между 15000 и 250000 Па·с.

**B1**

**033932**

**033932**

**B1**

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Варианты осуществления настоящего изобретения относятся в основном к полимерам, приспособленным для литья под давлением с раздувом и ориентированием. В частности, варианты осуществления настоящего изобретения относятся к полимерам этилена для использования при литье под давлением с раздувом и ориентированием.

### **Уровень техники**

Несколько техник обработки полимера используют растяжение в твердом состоянии для образования конечных продуктов. Примеры, не имеющие ограничительного характера, включают в себя термоформование, вытягивание ленты, вытягивание моноволокна, пленка с ориентацией в направлении вытягивания (MDO), двуосно-ориентированная пленка (такая как посредством двойного раздува и растягивания на раме), экструзия в твердом состоянии и литье под давлением с раздувом и ориентированием. Традиционно эти процессы деформируют первоначальное изделие при температуре ниже его температуры плавления с приданием ему конечной формы.

Литье под давлением с раздувом и ориентированием (ISBM) - это подкласс растяжения в твердом состоянии. ISBM может устранить обрезку выпрессовок и повторное измельчение, которое используется при традиционном формовании с раздувом (EBM). ISBM часто производит резьбу на бутылке лучше, поскольку при этом формование осуществляется с этапом литья под давлением. Этап растяжения в твердом состоянии может создать жесткую бутылку с исключительными свойствами по предельной нагрузке и улучшить иные физические свойства, что могло бы позволить уменьшение толщины/облегчение веса. В дополнение можно улучшить гладкость поверхности изделий, сделанных посредством ISBM, таким образом улучшив возможности по печати и качество отпечатков. В дополнение гладкая поверхность обеспечивает надлежащее приклеивание этикеток к таким литым изделиям как бутылки. Поскольку бутылки, созданные посредством ISBM, растягиваются в твердом состоянии, необходимость в прочности расплава может быть уменьшена или устранена. Смола, не очень подходящая для традиционного EBM, может хорошо подходить для ISBM.

Коммерческие линии с ISBM могут производить тысячи бутылок в час. Для осуществления таких показателей смолы, обычно используемые при ISBM, имеют отличные технологические свойства. Прочие характеристики смолы могут включать в себя растяжимость в готовом виде и малое количество отказов на этапах растяжения и раздува.

### **Раскрытие изобретения**

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения описано изделие, произведенное посредством ISBM, при этом такое изделие получено литьем под давлением с раздувом и ориентированием (ISBM-изделие) и содержит полиэтилен высокой плотности (HDPE), имеющий MI2 от 0.4 до 0.7 дг/мин при измерении при 190°C/2.16 кг по ASTM D-1238; плотность от 0.940 до 0.959 г/см<sup>3</sup> при измерении по ASTM D792, пиковую молекулярную массу при измерении по GPC более 40000 г/моль и вязкость при нулевом сдвиге между 15000 и 250000 Па·с.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения представлен способ формования изделия посредством литья под давлением с раздувом и ориентированием, содержащий предоставление HDPE, имеющего MI2 от 0.4 до 0.7 дг/мин при измерении при 190°C/2.16 кг по ASTM D-1238; плотность от 0.940 до 0.959 г/см<sup>3</sup> при измерении по ASTM D792, пиковую молекулярную массу при измерении по GPC более 40000 г/моль и вязкость при нулевом сдвиге между 15000 и 250000 Па·с; литье под давлением HDPE в преформу; и растягивание с раздувом преформы в изделие. Способ имеет показатель отказов менее 10%, предпочтительно менее 2%.

### **Краткое описание чертежа**

Чертеж иллюстрирует силу предельной нагрузки против плотности полиэтилена бутылок, произведенных посредством ISBM, в том виде, как это описано в примере.

### **Осуществление изобретения**

Ниже представлено подробное описание изобретения. Настоящее раскрытие изобретения включает в себя конкретные варианты осуществления, версии и примеры, но такое раскрытие изобретения не ограничивается этими вариантами осуществления, версиями или примерами, которые включены в него для того, чтобы позволить специалисту в данной области техники понять и использовать данное раскрытие изобретения при сочетании информации по этому изобретению и доступа к информации и технологии.

Ниже показаны различные термины в том виде, как это используется здесь. Что касается термина, используемого здесь, но не определенного ниже, такому термину должно быть дано самое широкое определение, которое специалисты в области техники, относящейся к предмету заявки, дают такому термину и как это отражается в печатных публикациях и выданных патентах. В дополнение, если специально не оговорено иное, все соединения, описанные здесь, могут быть подвергнуты замене или отмене такой замены, и такой список соединений включает в себя их производные.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения описаны полимеры, подходящие для ISBM. В одном или нескольких вариантах осуществления, таких как при необходимости малого показателя отказов и большой силы предельной нагрузки, может использоваться полиэтилен высокой

плотности (HDPE) с конкретными характеристиками. HDPE для этих вариантов осуществления может иметь MI2 от 0.4 до 0.7 дг/мин при измерении при 190°C/2.16 кг. Плотность HDPE для таких вариантов осуществления может быть от 0.940 до 0.959 г/см<sup>3</sup>, 0.953 до 0.959 г/см<sup>3</sup> или 0.958 до 0.959 г/см<sup>3</sup> при измерении по ASTM D792. Пиковая молекулярная масса (M<sub>p</sub>) может быть больше чем 40000 г/моль или больше чем 50000 г/моль при измерении по GPC. Средняя по весу молекулярная масса (M<sub>w</sub>) может быть между 130000 и 170000 при измерении по GPC. В некоторых вариантах осуществления полидисперсность (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) может быть между 5 и 15 или между 8 и 14. Вязкость при нулевом сдвиге может быть между 15000 и 250000 Па·с, от 30000 до 250000 Па·с или от 35000 до 70000 Па·с. Время релаксации (секунды) может быть между 0.015 и 0.060. Показатель отказов предметов, сделанных при помощи ISBM из таких смол, может быть менее чем ≤10%. Примеры таких смол включают в себя, но не ограничиваясь таковыми, Total 7208, 9458 и BDM1 08-12.

Реологическая ширина - это функция распределения времени релаксации смолы, которая, в свою очередь, есть функция молекулярной архитектуры смолы. Параметр ширины определяется экспериментально, основываясь на правиле Кокса-Мерца при подгонке кривых потока, при выработке с использованием экспериментов вязко-эластичного динамического качания частоты колебаний, с использованием модифицированной модели Карро-Яшиды (CY)

$$\eta = \eta_B [1 + (\lambda \dot{\gamma})^\alpha]^{(n-1/\alpha)}$$

где

$\eta$  - это вязкость (Па·с);

$\dot{\gamma}$  - это скорость сдвига (1/с);

$\alpha$  - это параметр реологической ширины (параметр модели CY для описания ширины области перехода между ньютоновским и неньютоновским поведением);

$\lambda$  - это время релаксации, с (параметр модели CY для описания местоположения во времени области перехода);

$\eta_B$  - это вязкость при нулевом сдвиге (Па·с) (параметр модели CY для задания ньютоновского плато);

$n$  - это константа степенного закона (параметр модели CY для задания конечного наклона области с высокой скоростью сдвига).

Для упрощения использования модели константе  $n$  степенного закона было назначено постоянное значение ( $n=0$ ). Эксперименты осуществлялись с использованием геометрии параллельных пластин и напряжений в пределах линейного вязкоэластичного режима в частотном диапазоне от 0.1 до 316.2 с<sup>-1</sup>. Раскачивание частоты осуществлялось при трех температурах (170, 200 и 230°C), и данные сдвигались для образования мастер-кривой для 190°C с использованием известных способов высокотемпературной суперпозиции. Вязкость при нулевом сдвиге для HDPE-смол может быть между 1000 и 50000 Па·с, 2000 и 25000 Па·с или 2500 и 12500 Па·с.

Изделия, сделанные из таких смол, могут иметь глянец под углом 45°, больший чем или равный 50 или больше чем 60 при измерении по ASTM D523, и белесоватость, меньше чем или равную 25% или меньше чем 15% при измерении по ASTM 1003. Примеры таких смол включают в себя, но не ограничиваясь таковыми, Total 6410, 6420 и 6450.

#### Применение продукта

В одном варианте осуществления полимеры используются при литье под давлением с раздувом и ориентированием (ISBM). ISBM можно использовать для производства тонкостенных прозрачных бутылок. Такие процессы обычно известны специалистам в данной области техники. Например, процессы ISBM могут включать в себя литье полимера под давлением в преформу и последующее растяжение с раздувом преформы в изделие.

#### Пример

Сравнивали несколько полиэтиленовых смол по их поведению при ISBM-обработке. Все смолы HDPE были продуктами Total Petrochemical и все были произведены в коммерческих реакторах. Смолы полиэтилена высокой плотности представлены в табл. 1.

Таблица 1

	2285	5502	6410	6420	6450	7208	9458	BDM1 08-12
Молекулярный вес								
Mn (г/моль)	12 465	17 280	2 1586	1 9499	1 5676	19 880	1 2220	1 1443
Mw (г/моль)	24 8318	12 2938	1 16368	1 06197	8 3193	16 8782	1 60817	1 34377
Mz (г/моль)	14 97771	93 8573	5 30298	4 98305	4 05893	14 20493	9 67767	7 72083
Mr (г/моль)	22 573.2	35 727	6 1291	5 6170	4 4054	65 948	5 9958	5 9231
D=Mw/ Mn	19 .93	7. 12	5 .41	5 .48	5 .31	8. 54	1 3.14	1 1.74
D'=Mz/ Mw	6. 03	7. 57	4 .55	4 .68	4 .87	8. 16	5 .96	5 .74
Плотность (г/см <sup>3</sup> )								
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	0. 951	0. 955	0 .961	0 .961	0 .962	0. 959	0 .958	0 .958
Индексы расплава								
MI2 (дг/мин)	0. 08	0. 35	1 .2	2	5	0. 5	0 .45	0 .64
MI5 (дг/мин)	32	---	---	---	---	1. 75	1 .8	2 .55
HLM1 (дг/мин)	11	30	3 3	5 5	---	22	3 6.5	4 7
SR2 (HLM1/MI2)	13 7.5	85 .7	2 7.5	2 7.5	---	44 .0	8 1.1	7 3.4
Реология: Параметры модели Карро-Яшиды								
Вязкость при нулевом сдвиге (Па•сек)	45 7846	64 70000	1 0977	6 214	2 668	62 674	6 6455	3 6649
Время релаксации (сек.)	0. 390	0. 123	0 .007	0 .005	0 .002	0. 019	0 .057	0 .037
Реологическая ширина	0. 225	0. 099	0 .337	0 .352	0 .368	0. 216	0 .241	0 .260
Степенной закон	0. 0	0. 0	0 .0	0 .0	0 .0	0. 0	0 .0	0 .0
Энергия активации для потока (кДж/моль)	31 .86	29 .79	2 7.15	2 6.39	2 6.37	25 .59	2 7.23	2 6.93

Молекулярный вес в табл. 1 измерялся по GPC; плотность измерялась по D792. MI2, MI5 и HLM1 измеряли по ASTM D-1238, 190°C/2.16 кг. HLM1 задавали как индекс расплава при повышенном напряжении сдвига.

Пригодность для обработки смол, перечисленных в табл. 1, ранжировалась в соответствии со следующей шкалой:

- ранг=1 - только <20% преформ успешно создало бутылку;
- ранг=2 - от ≥20% до <90% преформ успешно создало бутылку;
- ранг=3 - от ≥90% до <98% преформ успешно создало бутылку;
- ранг=4 - ≥98% преформ успешно создало бутылку.

На основании этой системы ранжирования полиэтилены высокой плотности получили следующие рейтинги:

- 1= 2285, 5502;
- 2= 6410, 6420, 6450;
- 3= 7208, 9458, BDM1 08-12.

Различные образцы HDPE имели ясные различия в поведении при растяжении. Total 7208, 9458 и BDM1 08-12 показали лучшее поведение при растяжении по сравнению с Total 6410, 6420, 2285 и 5502.

Прочности бутылок при максимальной нагрузке были сведены в таблицу при измерении нагрузки в ньютонах:

- 6410 - 162±14 Ньютонов;

6420 - 159±14 Ньютонов;  
 6450 - 194 Ньютонов (проверялась только одна бутылка);  
 7208 - 178±4 Ньютонов;  
 9458 - 189±7 Ньютонов;  
 BDM1 08-12 - 176±6 Ньютонов.

Прочность при максимальной нагрузке представляет информацию о свойствах при разрушении конечного ISBM-изделия при разрушающем тестировании. Проверки прочности при максимальной нагрузке осуществлялись посредством помещения ISBM-изделия на нижнюю платформу (вертикально) и медленного ее подъема против верхней платформы для измерения соответствующего уровня нагрузки ISBM-изделий.

Бутылки, выполненные из Total 7208, 9458, и BDM1 08-12, имели более высокую прочность при максимальной нагрузке, чем Total 6410 и 6420, при том что Total 6410 и 6420 более плотные. В дополнение бутылки из бимодальной смолы Total 9458 продемонстрировали более высокую прочность при максимальной нагрузке, чем унимодальные сорта с той же плотностью. Таким образом, бимодальные сорта полиэтилена повышают возможности по обработке и прочность бутылки при максимальной нагрузке. Чертеж показывает сравнение прочности при максимальной нагрузке и плотности для каждого проверенного образца.

Бутылки, выполненные из Total 6410 и 6420, и бутылки из 6450 имеют самые лучшие оптические свойства из проверенных смол HDPE. В частности, Total 6420 имеет исключительную белесоватость и глянец в сравнении с Total 7208, 9458 или BDM1 08-12.

Таблица 2. Значения белесоватости и глянца для ISBM-бутылок

Материал	Белесоватость (%)	Глянец (45°)
6410	42.0±1.2	50.2±5.0
6420	13.1±1.7	65.9±2.8
6450	19.6±12.1	50.0±4.8
7208	38.2±3.4	36.7±5.0
9458	47.4±2.1	31.4±3.6
BDM1 08-12	26.9±3.6	43.2±4.8

При том, что вышеуказанное относится к вариантам осуществления настоящего изобретения, иные и дополнительные варианты осуществления можно вывести без отступления от основного объема настоящего изобретения, а объем настоящего изобретения определяется формулой изобретения, приведенной ниже.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Изделие, полученное литьем под давлением с раздувом и ориентированием (ISBM-изделие), содержащее полиэтилен высокой плотности (HDPE), имеющий MI2 от 0.4 до 0.7 дг/мин при измерении при 190°C/2.16 кг по ASTM D-1238; плотность от 0.940 до 0.959 г/см<sup>3</sup> при измерении по ASTM D792, пиковую молекулярную массу при измерении по GPC более 40000 г/моль и вязкость при нулевом сдвиге между 15000 и 250000 Па·с.

2. Изделие по п.1, отличающееся тем, что HDPE имеет плотность от 0.953 до 0.959 г/см<sup>3</sup> при измерении по ASTM D792.

3. Изделие по п.1, отличающееся тем, что HDPE имеет пиковую молекулярную массу более 50000 г/моль.

4. Изделие по п.1, отличающееся тем, что HDPE имеет вязкость при нулевом сдвиге между 35000 и 70000 Па·с.

5. Изделие по п.1, отличающееся тем, что HDPE является бимодальным.

6. Изделие по п.1, отличающееся тем, что HDPE имеет Mw между 130000 и 170000.

7. Изделие по п.1, отличающееся тем, что плотность HDPE составляет от 0.958 до 0.959 г/см<sup>3</sup>.

8. Изделие по п.1, отличающееся тем, что время релаксации HDPE находится между 0.015 и 0.060.

9. Способ формования изделия посредством литья под давлением с раздувом и ориентированием, содержащий

предоставление HDPE, имеющего MI2 от 0.4 до 0.7 дг/мин при измерении при 190°C/2.16 кг по ASTM D-1238; плотность от 0.940 до 0.959 г/см<sup>3</sup> при измерении по ASTM D792, пиковую молекулярную массу при измерении по GPC более 40000 г/моль и вязкость при нулевом сдвиге между 15000 и 250000 Па·с; литье под давлением HDPE в преформу; и растягивание с раздувом преформы в изделие.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что способ имеет показатель отказов 10% или менее.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что способ имеет показатель отказов менее 2%.

12. Изделие, полученное литьем под давлением с раздувом и ориентированием (ISBM-изделие), содержащее

полиэтилен высокой плотности (HDPE), имеющий MI2 от 0.4 до 0.7 дг/мин при измерении при 190°C/2.16 кг по ASTM D-1238; плотность от 0.958 до 0.959 г/см<sup>3</sup> при измерении по ASTM D792, пико-

вую молекулярную массу при измерении по GPC более 40000 г/моль и время релаксации между 0.015 и 0.060.

