



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002110817/04, 09.09.2000

(24) Дата начала действия патента: 09.09.2000

(30) Приоритет: 24.09.1999 DE 19945980.0

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2003

(45) Опубликовано: 27.03.2005 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: GB 2056996 A, 25.03.1981. EP 01293120
A, 27.12.1984. US 5422400 A, 06.06.1995. RU
97121347 A1, 27.08.1999. EP 0905151 A1,
31.03.1999.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 24.04.2002

(86) Заявка РСТ:
EP 00/08817 (09.09.2000)

(87) Публикация РСТ:
WO 01/23446 (05.04.2001)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и Партнеры",
пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

БЕРТХОЛЬД Йоахим (DE),

БЕМ Людвиг (DE),

ЭНДЕРЛЕ Йоханнес-Фридрих (DE),

ШУББАХ Райнхард (DE)

(73) Патентообладатель(ли):

БАЗЕЛЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE)

(54) ПОЛИЭТИЛЕНОВАЯ ФОРМОВОЧНАЯ МАССА С УЛУЧШЕННЫМ СООТНОШЕНИЕМ
СТОЙКОСТИ К РАСТРЕСКИВАНИЮ И ЖЕСТКОСТИ И СТЕПЕНЬЮ РАЗДУВАНИЯ, СПОСОБ ЕЕ
ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полиэтиленовой
формовочной массе с мультимодальным
молекулярно-массовым распределением,
предназначенной для изготовления полых изделий,
таких как баки для горючего, канистры, бочки или
бутылки путем экструзии, и к способу ее получения.
Формовочная масса имеет плотность не менее
0,940 г/см³; содержит низкомолекулярный
гомополимер этилена, обладающий индексом
вязкости от 40 до 150 см³/г, в количестве от 30 до
60 мас.%, высокомолекулярный сополимер этилена
и другого олефина с 4 до 10 С-атомами,

обладающий индексом вязкости от 150 до 800
см³/г, в количестве от 30 до 65 мас.% и
ультравысокомолекулярный гомополимер этилена,
обладающий индексом вязкости ИВ_С в области от
900 до 3000 см³/г, в количестве от 1 до 30 вес.%.
Способ получения формовочной массы
осуществляют каскадной суспензионной
полимеризацией. Формовочная масса согласно
изобретению обладает высокой степенью раздува
расплава, более лучшим соотношением жесткости
к устойчивости и растрескиванию. 3 н.п. ф-лы, 2
табл.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 249 018** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 L 23/06, 23/16, C 08 F**
110/02, 2/00, B 29 D 22/00

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2002110817/04, 09.09.2000**

(24) Effective date for property rights: **09.09.2000**

(30) Priority: **24.09.1999 DE 19945980.0**

(43) Application published: **27.12.2003**

(45) Date of publication: **27.03.2005 Bull. 9**

(85) Commencement of national phase: **24.04.2002**

(86) PCT application:
EP 00/08817 (09.09.2000)

(87) PCT publication:
WO 01/23446 (05.04.2001)

Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

BERTKhOL'D Joakhim (DE),
BEM Ljudvig (DE),
EhNDERLE Jokhannes-Fridrikh (DE),
ShUBBAKh Rajnkhard (DE)

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)

(54) **POLYETHYLENE MOLDING MASS WITH IMPROVED BALANCE BETWEEN FISSURING RESISTANCE, HARDNESS, AND DEGREE OF BLOWING, METHOD OF PREPARING SUCH MASS, AND APPLICATION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: invention relates to polyethylene molding mass with multimodule molecular weight distribution intended to manufacture hollow articles such as gas tanks, canisters, barrels, and bottles using extrusion. Molding mass has density at least 0.940 g/cm³, contains low-molecular polyethylene with viscosity index 40-150 cm³/g in amount 30 to 60%, high-molecular copolymer of ethylene with

another C4-C10-olefin with viscosity index 150-800 cm³/g in amount 30 to 65%, and ultrahigh-molecular polyethylene with viscosity index in the region 900-3000 cm³/g in amount 1 to 30%. Molding mass is prepared by cascade-based suspension polymerization.

EFFECT: increased degree of blowing and improved balance between hardness and fissuring resistance.

3 cl, 2 tbl, 5 ex

Изобретение относится к полиэтиленовой формовочной массе с мультимодальным молекулярно-массовым распределением и к способу получения этой формовочной массы в присутствии каталитической системы из катализатора Циглера и сокатализатора посредством многоступенчатой последовательности реакций, состоящей из следующих
5 друг за другом жидкофазных полимеризаций, и к полым изделиям, изготовленным из формовочной массы с помощью экструзионного формования с раздувом.

Полиэтилен в большом объеме используется для получения прессованных изделий и емкостей, так как он является материалом с малым собственным весом, обладающим, несмотря на это, особенно высокой механической прочностью, высокой коррозионной
10 устойчивостью по отношению к влаге и воде в комбинации с кислородом воздуха и абсолютно надежной долгосрочной прочностью, и так как полиэтилен характеризуется хорошей химической стойкостью и особенно легко может быть переработан в бутылки, канистры и баки для горючего в автомобилях.

В заявке EP-A-603935 уже описана формовочная масса на основе полиэтилена, обладающая бимодальным молекулярно-массовым распределением и пригодная, в том
15 числе, также для изготовления труб.

Сырье с еще более широким молекулярно-массовым распределением описано в US-PS 5338589 и получают его посредством высокоактивного катализатора, известного из WO 91/18934, в котором алкоколят магния используется в виде гелеобразной суспензии.

Неожиданно было показано, что использование этого материала в прессованных изделиях, особенно в трубах, позволяет одновременно улучшать свойства, обычно находящиеся в
20 обратно-пропорциональной зависимости в частично кристаллических термопластах: жесткость и склонность к ползучести, с одной стороны, и устойчивость к растрескиванию и вязкость, с другой стороны.

Известные бимодальные продукты отличаются особенно хорошей перерабатываемостью при одновременном повышенном соотношении растрескивание - жесткость. Эта комбинация свойств имеет особенное значение при изготовлении полых
25 изделий из пластмасс, таких как бутылки, канистры и баки для горючего в автомобилях. Но кроме этой комбинации свойств для изготовления полых изделий из пластмасс необходима как можно более высокая степень раздувания расплава пластмассы, так как степень
30 раздувания при экструзионном формовании с раздувом непосредственно ответственна за возможность оптимально регулировать толщину стенок, образование сварочного шва и способность к свариванию при изготовлении в производстве.

Известно, что пластмассы с высокой степенью раздувания можно производить с так
35 называемыми катализаторами Филлипса, которые являются катализаторами полимеризации на основе соединений хрома. Но полученные таким образом пластмассы обладают недостаточным соотношением растрескивание - жесткость по сравнению с известными пластмассами с бимодальным молекулярно-массовым распределением.

Из заявки EP-A-0797599 известен способ, согласно которому получают полиэтилен даже
40 с тримодальным молекулярно-массовым распределением путем последовательных газофазной и жидкофазной полимеризаций. Хотя этот полиэтилен уже очень хорошо подходит для изготовления полых изделий в установках для экструзионного формования с раздувом, однако в отношении переработки его следует усовершенствовать из-за низкой степени раздувания расплава пластмассы.

Задача данного изобретения состояла в разработке полиэтиленовой формовочной
45 массы, которая по сравнению ко всем известным материалам обладает еще более лучшим соотношением жесткости и устойчивости к растрескиванию и которая, кроме того, обладает высокой степенью раздувания расплава, позволяющей при изготовлении полых изделий путем экструзионного формования с раздувом не только оптимально регулировать толщину
50 стенок, но и одновременно обеспечивает исключительное образование сварных швов и распределение толщины стенок.

Поставленная задача решается посредством формовочной массы упомянутого вначале рода, отличительные признаки которой состоят в том, что она содержит от 30 до 60 вес. %

низкомолекулярного гомополимера этилена А, от 65 до 30 вес.% высокомолекулярного сополимера В из этилена и другого олефина с 4 до 10 С-атомами и от 1 до 30 вес.% ультравысокомолекулярного гомо- или сополимера этилена С, причем все процентные данные приведены в расчете на общий вес формовочной массы.

5 Далее, изобретение касается также способа получения этой формовочной массы путем каскадной суспензионной полимеризации и полых изделий из этой формовочной массы с исключительными механическими прочностными свойствами.

Полиэтиленовая формовочная масса согласно изобретению обладает плотностью при температуре 23°C в области $\geq 0,940$ г/см³ и широким тримодальным молекулярно-массовым распределением. Высокомолекулярный сополимер В содержит малую долю вплоть до 5 вес.% других звеньев олефинового мономера с 4 до 10 С-атомами. Примерами таких сомономеров являются 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-октен или 4-метилпентен-1. Ультравысокомолекулярный гомо- или сополимер этилена С может, в случае необходимости, содержать также один или несколько вышеназванных сомономеров в количестве от 0 до 10 вес.%.
15

Далее, формовочная масса согласно изобретению характеризуется индексом расплава согласно ISO 1133, выраженного в виде $IP_{190/5}$ ($MFI_{190/5}$) в области от 0,01 до 10 дг/мин и коэффициентом вязкости $KB_{\text{общ.}}$ (VZ_{ges}), измеренным по ISO/R 1191 в декалине при температуре 135°C в области от 190 до 700 см³/г, предпочтительно от 250 до 500 см³/г.
20

Тримодальность может быть описана как мера положения центра тяжести трех отдельных молекулярно-массовых распределений с помощью коэффициентов вязкости KB по ISO/R 1191 полимеров, полученных в следующих друг за другом ступенях полимеризации. При этом принимают во внимание следующую ширину полос полимеров, полученных на отдельных ступенях полимеризации:

25 Коэффициент вязкости KB_1 , измеренный для полимера после первой ступени полимеризации, идентичен коэффициенту вязкости KB_A низкомолекулярного полиэтилена А и находится в области от 40 до 180 см³/г.

KB_B высокомолекулярного полиэтилена В, полученного на второй ступени полимеризации, может быть рассчитан по следующей математической формуле:
30

$$KB_B = \frac{KB_2 - w_1 \cdot KB_1}{1 - w_1},$$

причем w_1 обозначает весовую долю низкомолекулярного полиэтилена, полученного на первой ступени, измеренную в вес.%, в расчете на общий вес полиэтилена с бимодальным молекулярно-массовым распределением, полученного на обеих первых ступенях, и KB_2 обозначает коэффициент вязкости полимера, измеренной после второй ступени полимеризации. Значение, рассчитанное для KB_B , обычно находится в области от 150 до 800 см³/г.
35

KB_C для ультравысокомолекулярного гомо- или сополимера С, полученного на третьей ступени полимеризации, рассчитывается по следующей математической формуле:
40

$$KB_C = \frac{KB_3 - w_2 \cdot KB_2}{1 - w_2},$$

причем w_2 обозначает весовую долю полиэтилена с бимодальным молекулярно-массовым распределением, полученного на обеих первых ступенях, измеренную в вес.% в расчете на общий вес полиэтилена с тримодальным молекулярно-массовым распределением, полученного на всех трех ступенях, и KB_3 обозначает коэффициент вязкости, измеренной для полимера после третьей ступени полимеризации и который идентичен вышеупомянутому $KB_{\text{общ.}}$.
45

50 Значение, рассчитанное для KB_C , согласно изобретению находится в области от 900 до 3000 см³/г.

Полиэтилен получают посредством полимеризации мономеров в суспензии при температурах в области от 20 до 120°C, давлении в области от 2 до 60 бар и в присутствии

высокоактивного катализатора Циглера, состоящего из соединения переходного металла и алюминийорганического соединения. Полимеризацию проводят трехступенчато, то есть в три следующие друг за другом ступени, причем молекулярная масса по мере надобности регулируется с помощью добавляемого водорода.

- 5 Продолжительная активность катализатора полимеризации, необходимая для вышеописанного каскадного способа проведения, обеспечивается посредством специально разработанного катализатора Циглера. Мерой пригодности этого катализатора является его экстремально высокая реакционная способность в отношении водорода и высокая активность, не изменяющаяся в течение длительного промежутка времени от 1 до 8 часов.
- 10 Конкретными примерами подходящих катализаторов такого рода являются продукты взаимодействия алколюлятов магния с соединениями переходных металлов титана, циркония или ванадия и металлоорганического соединения металла I, II или III групп периодической системы элементов, приведенные в заявках EP-A-0532551, EP-A-0068257 и EP-A-0401776.

- 15 Полиэтиленовая формовочная масса согласно изобретению может содержать наряду с полиэтиленом еще другие добавки. Такими добавками являются, например, термостабилизаторы, антиоксиданты, УФ-абсорберы, светостабилизаторы, дезактиваторы металлов, соединения, разрушающие пероксиды, основные составители в количествах от 0 до 10 вес.%, предпочтительно от 0 до 5 вес.%, а также наполнители,
- 20 усилители, пластификаторы, мягчители, эмульгаторы, пигменты, оптические отбеливатели, огнезащитные средства, антистатики, порообразователи или их комбинации в общих количествах от 0 до 50 вес.%, в расчете на общий вес смеси.

- Формовочная масса согласно изобретению особенно хорошо пригодна для изготовления полых изделий, таких как канистры для горючего, химически стойкие бочки, канистры,
- 25 бочки и бутылки, поскольку полиэтиленовая формовочная масса, прежде всего, пластифицируется в экструдере при температурах в области от 200 до 250 °C и затем с помощью сопла выдавливается в пресс-форму для раздува и там охлаждается.

- Для переработки в полые изделия могут использоваться как обычные одношнековые экструдеры с гладкой зоной загрузки, так и высокопроизводительные экструдеры с тонко
- 30 фальцованным цилиндром и эффективной зоной загрузки. Традиционно шнеки представляют собой декомпрессионные шнеки с длиной от 25 до 30 D (D=диаметр). Декомпрессионные шнеки имеют зону выгрузки, в которой выравниваются температурные различия в расплаве и должны сокращаться релаксационные напряжения, возникающие в результате сдвига.

- 35 ПРИМЕР 1 (согласно изобретению)

- Полимеризацию этилена проводили обычным способом в серии из трех расположенных друг за другом реакторах. В первый реактор загружали катализатор Циглера, достаточное количество суспендирующего агента, этилен и водород. Количество этилена и водорода регулировалось таким образом, что на девять объемных частей этилена приходилась одна
- 40 объемная часть водорода.

Катализатором был катализатор Циглера, описанный в примере 2 заявки WO 91/18934, который включал компонент а катализатора с операционным номером 2.2 и который добавляли вместе с сокатализатором из металлоорганического соединения металла I, II или III групп Периодической системы элементов.

- 45 В первый реактор непрерывно дозировали катализатор с сокатализатором и триэтиламин в соотношении 1:10 (моль/моль).

Полимеризацию в первом реакторе проводили при температуре 76°C и давлении 0,78 МПа в течение 3,3 час при содержании водорода в газовом объеме от 67 до 68 об. %.

- Затем суспензию из первого реактора переводили во второй реактор, в котором
- 50 количество водорода в газовом объеме сокращалось на 5 объемных частей, и вводился C₄-мономер в количестве 5 объемных частей. Сокращение количества водорода осуществлялось через промежуточное понижение давления H₂.

Полимеризацию во втором реакторе проводили при температуре 84°C и давлении 0,5

МПа в течение 54 мин.

Суспензию из второго реактора переводили в третий реактор после дальнейшего промежуточного понижения давления H_2 , с помощью которого устанавливалось количество водорода в газовом объеме третьего реактора ≤ 5 об. %.

5 Полимеризацию в третьем реакторе проводили при температуре 47°C и давлении $\leq 0,23$ МПа в течение 30 мин.

Полимерная суспензия, после третьего реактора, после отделения суспендирующего агента и высушивания гранулировалась.

10 Коэффициенты вязкости и массовые доли w_A , w_B и w_C полимера А, В и С, характеризующие полиэтиленовую формовочную массу, полученную по примеру 1, вместе с соответствующими данными формовочных масс, полученных по следующим примерам 2-4, представлены в приведенной далее таблице 1.

ПРИМЕР 2 (согласно изобретению)

Осуществляли пример 1 со следующими изменениями.

15 Полимеризацию в первом реакторе проводили при температуре 82°C и давлении 0,89 МПа в течение 2,6 час при содержании водорода в газовом объеме реактора 68 об. %.

20 Затем суспензию из первого реактора переводили во второй реактор, в котором количество водорода в газовом объеме понижалось на 10 объемных частей, и в газовое пространство реактора вводился C_4 -сомономер в количестве 0,7 объемных частей. Понижение количества водорода опять осуществлялось через промежуточное понижение давления H_2 .

Полимеризацию во втором реакторе проводили при температуре 80°C и давлении 0,37 МПа в течение 66 мин.

25 Суспензию из второго реактора переводили в третий реактор и устанавливали количество водорода в газовом объеме третьего реактора 0,6 об. % и C_4 -сомономера на 0,8 об. %.

Полимеризацию в третьем реакторе проводили при температуре 80°C и давлении 0,15 МПа в течение 36 мин.

30 Коэффициенты вязкости и массовые доли w_A , w_B и w_C полимера А, В и С, характеризующие полиэтиленовую формовочную массу, полученную по примеру 2, вместе с соответствующими данными формовочных масс, полученных по другим примерам, представлены в приведенной далее таблице 1.

ПРИМЕР 3 (согласно изобретению)

Осуществляли пример 2 со следующими изменениями.

35 Полимеризацию в первом реакторе проводили при температуре 80°C и давлении 0,74 МПа в течение 2,1 час при содержании водорода в газовом объеме реактора 65 об. %.

40 Затем суспензию из первого реактора переводили во второй реактор, в котором количество водорода в газовом объеме реактора понижалось на 4,1 объемных частей, и в газовое пространство реактора вводился C_4 -сомономер в количестве 1,1 объемных частей. Понижение количества водорода опять осуществлялось через промежуточное понижение давления H_2 .

Полимеризацию во втором реакторе проводили при температуре 80°C и давлении 0,24 МПа в течение 54 мин.

45 Суспензию из второго реактора переводили в третий реактор и устанавливали количество водорода в газовом объеме третьего реактора 1,1 об. % и C_4 -сомономера - 0,8 об. %.

Полимеризацию в третьем реакторе проводили при температуре 60°C и давлении 0,12 МПа в течение 30 мин.

50 Коэффициенты вязкости и массовые доли w_A , w_B и w_C полимера А, В и С, характеризующие полиэтиленовую формовочную массу, полученную по примеру 3, вместе с соответствующими данными формовочных масс, полученных по другим примерам, представлены в приведенной далее таблице 1.

ПРИМЕР 4 (согласно изобретению)

Осуществляли пример 3 со следующими изменениями.

Полимеризацию в первом реакторе проводили при температуре 80°C и давлении 0,82 МПа в течение 2,2 час при содержании водорода в газовом объеме реактора 74 об. %.

Затем суспензию из первого реактора переводили во второй реактор, в котором количество водорода в газовом объеме реактора сокращалось на 4,0 объемные части, и в газовое пространство реактора вводился C₄-сомономер в количестве 1,3 объемных частей. Понижение количества водорода опять осуществлялось через промежуточное понижение давления H₂.

Полимеризацию во втором реакторе проводили при температуре 80°C и давлении 0,20 МПа в течение 54 мин.

Суспензию из второго реактора переводили в третий реактор и устанавливали количество водорода в газовом объеме третьего реактора 1,0 об.% и C₄-мономера на 1,0 об. %.

Полимеризацию в третьем реакторе проводили при температуре 60°C и давлении 0,08 МПа в течение 30 мин.

Коэффициенты вязкости и массовые доли w_A, w_B и w_C полимера A, B и C, характеризующие полиэтиленовую формовочную массу, полученную по примеру 4, вместе с соответствующими данными формовочных масс, полученных по другим примерам, представлены в приведенной далее таблице 1.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР

Осуществляли пример 1, однако с тем отличием, что полимеризацию прекращали после второй ступени реакции.

Полимеризацию в первом реакторе проводили при температуре 84°C и давлении 0,90 МПа в течение 4,2 час при содержании водорода в газовом объеме реактора 76 об. %.

Затем суспензию из первого реактора переводили во второй реактор, в котором количество водорода в газовом объеме реактора сокращалось на 3,0 объемных части, и в газовое пространство реактора вводился C₄-сомономер в количестве 1,9 объемных частей. Понижение количества водорода опять осуществлялось через промежуточное понижение давления H₂.

Полимеризацию во втором реакторе проводили при температуре 83°C и давлении 0,21 МПа в течение 80 мин.

При этом получали полиэтилен с бимодальным молекулярно-массовым распределением, что соответствовало уровню техники по заявке EP-A-603935.

ТАБЛИЦА 1					
Пример	1	2	3	4	Сравнит. пример
w _A	0,35	0,45	0,55	0,55	0,52
w _B	0,55	0,45	0,35	0,35	0,48
w _C	0,10	0,10	0,10	0,10	0
KB ₁ [см ³ /г]	80	80	100	60	55
ИР (2)	3,5	2,3	2,3	2,0	0,7
ИР(3)	1/2	0,7	0,55	0,56	-
ИР/5 [г/10']	1,07	0,55	0,30	0,36	0,4
ИР/21,6 [г/10']	17,9	11	9,5	13,8	13,4
Степень текучести (FRR) 21,6/5	17	20	31,6	36,3	33,6
KB _{общ} [см ³ /г]	306	325	392	373	329
Плотность [г/см ³]	0,954	0,952	0,953	0,954	0,954
ВР 0°C [кДж/м ²]	9,6	10,7	12,6	7,8	6
МПИ [Н/мм ²]	1270	1200	1240	1280	1275
СР-реомет-рическая, %	200	151	153	143	91
СРН [час]	3,7	16	54,2	54,1	39

Сокращения физических свойств в таблице 1 имеют следующие значения:

- МПИ (BKM) = модуль ползучести при изгибе, измеренный по ISO 54852-Z4 в Н/мм² в виде значения за одну минуту.

- СРН (SRB) = стойкость к растрескиванию при напряжении формовочной массы согласно изобретению, определяется по внутренней методике измерения. Эта лабораторная методика описана в публикации M.Fleissner, Kunststoffe 77 (1987), S. 45ff, где показано, что между определением медленного разрастания трещин в испытании на длительную прочность в надрезанных по кругу образцах в виде бруска и ломаными траекториями трещин в испытании на длительную прочность при сжатии по ISO 1167 существует связь. Сокращение времени вплоть до выхода из строя достигается посредством сокращения времени инициирования трещин с помощью надрезов (1,6 мм/лезвие бритвы) в этиленгликоле в качестве среды, требующейся для образования усталостных трещин при температуре 80°C и напряжении при разрыве 3,5 МПа. Изготовление образцов осуществляют таким образом, что из прессованного листа толщиной 10 мм отпиливают три образца для испытаний размером 10×10×90 мм. Образцы для испытаний в середине надрезаются по кругу лезвием бритвы в изготовленном специально для этого устройстве для надрезов (представлено на фиг.5 в публикации Fleissner). Глубина надреза составляет 1,6 мм.

- ВР (BZ) = вязкость при разрыве формовочной массы согласно изобретению, также определяется по внутренней методике на образцах в виде бруска с размерами 10×10×80 мм, выпиленными из прессованного листа толщиной 10 мм. В уже упомянутом устройстве для надрезов шесть таких испытуемых стержней надрезают лезвием бритвы в середине. Глубина надреза составляет 1,6 мм. Измерения проводились в соответствии с широко известным способом измерения по Шарли по ISO 179 для изменяемых образцов и изменяемой геометрии удара (интервал опоры). Все испытуемые образцы выдерживались при температуре измерения 0°C в течение от 2 до 3 часов. Затем испытуемый образец помещали на опору маятникового копра согласно ISO 179. Интервал опоры составлял 60 мм. Вызывают падение молотка силой 2 Дж, причем устанавливают угол падения 160°, длину маятника 225 мм и скорость удара 2,93 м/сек. Для определения количественной оценки измерения рассчитывают частное от деления израсходованной энергии удара и площади начального поперечного сечения надреза a_{FM} в мДж/мм². При этом только значения, полученные при полном и шарнирном разрушении, могут служить основой общих средних значений (смотри ISO 179).

СР (SR) = степень раздувания, измеряют в капиллярном реометре высокого давления при модуле сдвига 1440 1/сек в одном сопле с круглыми отверстиями 2/2 с коническим входом (угол=15°) при температуре 190°C.

Результаты измерений отчетливо показывают, что формовочная масса согласно изобретению всегда характеризуется лучшими прочностными свойствами и также лучше поддается переработке при производстве (см. табл.2).

ТАБЛИЦА 2 Для испытания полых изделий изготовили на Bektu BAE 3 500 мл круглые бутылки при следующих условиях и со следующими характеристиками					
Пример	1	2	3	4	Сравнит. Пример 1
Основной просвет	150	150	150	150	200
Число оборотов [об/мин]	17,7	17,7	17,7	17,7	-
Время раздува [сек]	15	14,0	12,0	11,2	12
Вес [г]	41,4	37,4	36,0	35,6	38
Толщина стенки [мм]	1/2	1,00	0,90	0,85	-
Толщина сварного шва [мм]	2,0	2,0	1,0	1,0	(0,5) (V-надрез)
Разрыв расплава [балл]	2	2	2	2	2
Сгустки [балл]	2	2	2	3	1
Примечание	матовый	матовый	матовый	матовый	матовый

Видно, что формовочная масса по сравнительному примеру образует тонкий сварной шов, который к тому же имеет V-образный надрез, являющийся слабым местом, которое может лопнуть под сжимающей нагрузкой.

Формула изобретения

1. Полиэтиленовая формовочная масса с мультимодальным молекулярно-массовым распределением, характеризующаяся общей плотностью, большей или равной $0,940 \text{ г/см}^3$, и индексом расплава, определенным при 190°C и нагрузке 5 кг, в области от 0,01 до 10 дг/мин, отличающаяся тем, что она содержит низкомолекулярный гомополимер этилена А, обладающий коэффициентом вязкости KV_A в области от 40 до $150 \text{ см}^3/\text{г}$, в количестве от 30 до 60 вес.%, высокомолекулярный сополимер В этилена и другого олефина с 4 до 10 С-атомами, обладающий коэффициентом вязкости KV_B в области от 150 до $800 \text{ см}^3/\text{г}$, в количестве от 30 до 65 вес.% и ультравысокомолекулярный гомо- или сополимер этилена С, обладающий коэффициентом вязкости KV_C в области от 900 до $3000 \text{ см}^3/\text{г}$, в количестве от 1 до 30 вес.%, при этом формовочная масса обладает исключительной перерабатываемостью до полых изделий, выраженной степенью раздувания в области от 100 до 300%.

2. Способ получения полиэтиленовой формовочной массы по п.1, при котором проводят полимеризацию мономеров в суспензии при температурах в области от 20 до 120°C , давлении в области от 2 до 60 бар и в присутствии высокоактивного катализатора Циглера, состоящего из соединения переходного металла и алюминийорганического соединения, отличающийся тем, что полимеризацию проводят трехступенчато, при этом молекулярная масса полиэтилена, получаемого на каждой ступени, по мере надобности регулируется с помощью водорода.

3. Способ изготовления полого изделия, такого как баки для горючего, канистры, бочки или бутылки, путем пластифицирования полиэтиленовой формовочной массы в экструдере с последующим выдавливанием формовочной массы с помощью сопла в форму для формования с раздувом и охлаждением, отличающийся тем, что полиэтиленовая формовочная масса по п.1 сначала пластифицируется в экструдере при температурах в области от 200 до 250°C и затем с помощью сопла выдавливаются в форму для формования с раздувом и там охлаждается.