



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0028252

(51)⁷ C08L 23/04; F16L 9/12; C08L 23/08;
C08K 3/04

(13) B

(21) 1-2016-02074

(22) 22/12/2014

(86) PCT/EP2014/003462 22/12/2014

(87) WO 2015/096900 A1 02/07/2015

(30) 13006049.4 23/12/2013 EP

(45) 25/05/2021 398

(43) 25/11/2016 344A

(73) 1. ABU DHABI POLYMERS COMPANY LIMITED (BOROUGE) (AE)

Sheikh Khalifa Energy Complex Corniche Road P.O. Box 6925 Abu Dhabi (AE)

2. BOREALIS AG (AT)

IZD Tower, Wagramerstraße 17-19, A-1220 Vienna (AT)

(72) TYNYS, Antti (AE); HARJUNTAUSTA, Jarmo (FI); ADHYATMA BHATTAR, Mohana, Murali (AE).

(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) CHẾ PHẨM POLYETYLEN VÀ VẬT DỤNG BAO GỒM CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyetylen bao gồm, nhựa nền (A) bao gồm copolyme của etylen và ít nhất một comonome được chọn từ các alpha olefin có từ ba đến mười hai nguyên tử cacbon, trong đó etylen copolyme bao gồm thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A - 1) và thành phần có trọng lượng phân tử cao (A - 2) với thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A - 1) có trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng thấp hơn thành phần có trọng lượng phân tử cao (A - 2), (B) cacbon đen theo lượng nằm trong khoảng từ 1,0 đến 10% theo trọng lượng dựa trên tổng lượng chế phẩm polyetylen, và (C) các chất phụ gia bổ sung tùy chọn ngoài cacbon đen. Sáng chế cũng đề cập đến vật dụng bao gồm chế phẩm nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyetylen, cụ thể là chế phẩm polyetylen dùng cho các ứng dụng ống. Sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất chế phẩm polyetylen nêu trên và vật dụng, cụ thể là ống, bao gồm chế phẩm polyetylen nêu trên.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các ống được cấu tạo từ các vật liệu polyme có nhiều mục đích sử dụng, như vận chuyển chất lưu, tức là vận chuyển các chất lỏng, bùn và khí, ví dụ như nước hoặc khí tự nhiên. Trong khi vận chuyển, chất lưu thường chịu áp suất. Hơn nữa, chất lưu được vận chuyển có thể có các nhiệt độ thay đổi, thường nằm trong khoảng từ 0°C đến 50°C. Các ống chịu áp suất này tốt hơn là được cấu tạo từ các chất dẻo polyolefin, các chất dẻo một kiểu hoặc hai kiểu thông thường như polyetylen có tỷ trọng trung bình (MDPE-medium density polyethylene; tỷ trọng: 930-942kg/m³) và polyetylen có tỷ trọng cao (HDPE-high density polyethylene; tỷ trọng: 942-965kg/m³).

Thuật ngữ “ống áp suất” được sử dụng trong bảng mô tả này dùng để chỉ ống mà, khi được sử dụng, được đưa vào áp suất dương, mà là áp suất bên trong ống cao hơn áp suất bên ngoài ống.

Các ống polyme thường được sản xuất bằng cách ép đùn, hoặc, đến một mức độ nhỏ, bằng cách đúc phun ép. Thiết bị thông thường dùng cho việc ép đùn các ống polyme bao gồm máy ép đùn, đầu khuôn đập, dụng cụ hiệu chuẩn, thiết bị làm lạnh, thiết bị kéo, và thiết bị dùng để cắt và/hoặc để cuộn ống lên.

Việc sản xuất các vật liệu để sử dụng trong các ống áp suất được thảo luận trong bài báo của Scheirs và các cộng sự (Scheirs, Böhm, Boot và Leever: PE100 Resins for Pipe Applications, TRIP Tập. 4, Số. 12 (1996) pp. 408-415). Các tác giả sáng chế đã thảo luận kỹ thuật sản xuất và các đặc tính của các vật liệu ống PE100. Họ chỉ ra tầm quan trọng của sự phân bố comonome thích hợp và sự phân bố trọng lượng phân tử để tối ưu sự phát triển vết nứt chậm và sự lan truyền vết nứt nhanh.

Trong khi các đặc tính của các ống polyme thông thường là đủ dùng cho nhiều mục đích, các đặc tính được tăng cường cũng có thể được mong muốn, chẳng hạn trong các ứng dụng đòi hỏi khả năng chịu áp suất cao, tức là các ống mà phải chịu áp suất chất lưu bên trong trong khoảng thời gian dài hoặc ngắn.

Một vấn đề khi sản xuất các ống đường kính lớn, cụ thể là từ vật liệu polyme đa kiểu, đó là khó duy trì tất cả các kích thước đồng đều trên toàn bộ ống. Điều này là do dòng trọng lực của polyme nóng chảy, làm nó chảy từ phần trên của ống xuống phần dưới (thường được gọi là "võng"). Do đó, độ dày thành ở phần trên của ống là nhỏ hơn phần dưới của ống. Vấn đề võng rõ rệt cụ thể đối với các ống đường kính lớn có thành dày, như các ống có độ dày thành ít nhất là 60mm.

Vấn đề võng được mô tả nêu trên đã được thảo luận trong đơn yêu cầu cấp patent Đức số DE 19604196 A1. Tài liệu này bộc lộ quy trình sản xuất để sản xuất ống polyetylen có thành dày, lỗ lớn. Ống được ép đùn thông qua khuôn tạo hình dạng vòng và được làm nguội trên cả hai bề mặt bên trong và bên ngoài. Việc làm nguội hai mặt này được cho là để loại trừ sự biến dạng của ống do dòng trọng lực gây ra của thể nóng chảy xuất hiện từ khuôn.

Công bố đơn quốc tế số WO 00/22040 thảo luận về việc cải thiện chế phẩm polyetylen để giải quyết vấn đề võng. Được cho rằng chế phẩm polyetylen hai kiểu có độ nhớt cao ở ứng suất trượt thấp là 747Pa cải thiện trạng thái võng của polyme nóng chảy.

Có nhu cầu về các chế phẩm polyetylen đặc biệt đối với các ứng dụng ống áp suất mà thể hiện trạng thái võng thấp để các ống đường kính lớn với các độ dày thành là ít nhất 60mm và cân bằng tối ưu các đặc tính về các đặc tính cơ học, khả năng chịu áp suất và khả năng gia công.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyetylen bao gồm, tốt hơn là gồm có, nhựa nền (A) bao gồm

copolyme của etylen và ít nhất một comonome được chọn từ các alpha-olefin có từ ba đến mười hai nguyên tử cacbon,

trong đó etylen copolyme bao gồm thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1) và thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2) với thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1) có trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng nhỏ hơn thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2),

(B) cacbon đen theo lượng nằm trong khoảng từ 1,0 đến 10% theo trọng lượng dựa trên tổng lượng chế phẩm polyetylen, và

(C) các chất phụ gia bổ sung tùy chọn ngoài cacbon đen;

trong đó nhựa nền (A) có tỷ trọng bằng hoặc lớn hơn 943kg/m^3 đến bằng hoặc nhỏ hơn 957kg/m^3 , được xác định theo bộ tiêu chuẩn ISO 1183, và

chế phẩm có tốc độ dòng nóng chảy MFR_5 (190°C , 5kg) bằng hoặc lớn hơn 0,12g/10 phút đến bằng hoặc nhỏ hơn 0,20g/10 phút, được xác định theo ISO 1133, chỉ số trượt dính mỏng $\text{SHI}_{2,7/210}$ nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 80 đến bằng hoặc nhỏ hơn 130 và độ nhớt ở ứng suất trượt không đổi là 747Pa, η_{747} nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 700kPas đến bằng hoặc nhỏ hơn 1200kPas.

Chế phẩm polyetylen theo sáng chế làm ngạc nhiên không chỉ thể hiện xu hướng võng thấp như có thể được thấy từ độ nhớt cao ở ứng suất trượt thấp là 747Pa, mà sự cân bằng các đặc tính được cải thiện về các đặc tính cơ học, như các đặc tính bền kéo, khả năng chịu áp suất trong thử nghiệm ống áp suất và khả năng gia công mà có thể được thấy trong các đặc tính lưu biến như chỉ số trượt dính mỏng cao hơn.

Sáng chế còn đề xuất chế phẩm polyetylen có thể thu được bằng quy trình nhiều giai đoạn, quy trình nhiều giai đoạn này bao gồm:

a) polyme hóa etylen trong sự có mặt của chất xúc tác Ziegler-Natta để thu được vật liệu trung gian;

b) chuyển vật liệu trung gian vào lò phản ứng pha khí:

(i) cấp comonome etylen và alpha-olefin có từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon vào lò phản ứng pha khí,

(ii) tiếp tục polyme hóa vật liệu trung gian

để thu được nhựa nền (A) mà bao gồm vật liệu trung gian được polyme hóa ở bước a) và vật liệu được polyme hóa ở bước b) mà có trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng cao làm vật liệu trung gian của bước a), trong đó nhựa nền (A) có tỷ trọng bằng hoặc lớn hơn 943kg/m^3 đến bằng hoặc nhỏ hơn 957kg/m^3 , được xác định theo bộ tiêu chuẩn ISO 1183,

c) ép đùn nhựa nền (A) với sự có mặt của cacbon đen (B) nằm trong khoảng từ 1 đến 10% theo trọng lượng, dựa trên lượng chế phẩm polyetylen, và chất phụ gia bổ sung tùy chọn (các chất phụ gia) (C), thành chế phẩm polyetylen có tốc độ dòng nóng chảy MFR_5 (190°C , 5kg) bằng hoặc lớn hơn 0,12 g/10 phút đến bằng hoặc nhỏ hơn 0,20g/10 phút, được xác định theo ISO 1133, chỉ số trượt dính mỏng $\text{SHI}_{2,7/210}$ nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 80 đến bằng hoặc nhỏ hơn 130 và độ nhớt ở ứng suất trượt không đổi là 747Pa , η_{747} nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 700kPas đến bằng hoặc nhỏ hơn 1200kPas .

Theo khía cạnh tiếp theo, sáng chế đề xuất vật dụng bao gồm chế phẩm polyetylen theo sáng chế.

Theo khía cạnh nữa, sáng chế đề cập đến việc sử dụng chế phẩm polyetylen theo sáng chế để sản xuất vật dụng.

Do đó, được ưu tiên là vật dụng đề cập đến ống hoặc đoạn nối ống, tốt hơn nữa là ống có độ dày thành lớn như ít nhất 60mm.

Mô tả chi tiết sáng chế

Định nghĩa

Chế phẩm polyetylen theo sáng chế đề chỉ polyme thu được từ ít nhất 50% mol các đơn vị etylen monome và các đơn vị comonome bổ sung.

Do đó, etylen homopolyme dùng để chỉ polyme gồm chủ yếu là các đơn vị etylen monome. Do các yêu cầu về việc polyme hóa quy mô lớn, có thể là etylen homopolyme chứa lượng nhỏ các đơn vị comonome, mà thường nhỏ hơn 0,1% mol, tốt hơn là nhỏ hơn 0,05% mol, tốt nhất là nhỏ hơn 0,01% mol etylen homopolyme.

Etylen copolyme dùng để chỉ polyme gồm có các đơn vị etylen monome và các đơn vị comonome với lượng nằm trong khoảng từ ít nhất 0,1% mol. Ở

copolyme ngẫu nhiên dùng etylen, các đơn vị comonome được phân bố một cách ngẫu nhiên trong chuỗi polyme.

Thuật ngữ ‘nhựa nền (A)’ dùng để chỉ thành phần polyme của chế phẩm.

Thuật ngữ ‘khác nhau’ dùng để chỉ thành phần polyme khác với thành phần polyme khác về ít nhất một đặc tính đo được. Các đặc tính thích hợp để phân biệt các thành phần polyme là trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng, tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ hoặc MFR₅, tỷ trọng hoặc hàm lượng comonome.

Tổng quát

Nhựa nền (A)

Nhựa nền (A) bao gồm copolyme của etylen và ít nhất một comonome được chọn từ các alpha-olefin có từ ba đến mười hai nguyên tử cacbon (trong bản mô tả này được gọi là etylen copolyme).

Tốt hơn là các alpha olefin comonome của etylen copolyme được chọn từ các alpha olefin có từ 4 đến 8 nguyên tử cacbon, như 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten và 1-octen. Đặc biệt được ưu tiên là 1- buten và 1-hexen. Được ưu tiên chủ yếu là 1-hexen.

Etylen copolyme có thể còn bao gồm các đơn vị comonome bổ sung khác với các alpha olefin comonome như các dien, các comonome có cực hoặc các comonome chứa silic. Tuy nhiên, được ưu tiên là etylen copolyme chỉ chứa các alpha olefin monome là các đơn vị comonome.

Etylen copolyme bao gồm thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1) và thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2). Thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1) khác với thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2) do có trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng thấp.

Tốt hơn là nhựa nền gồm có copolyme của etylen và ít nhất một comonome, tốt hơn nữa là một comonome, được chọn từ các alpha-olefin có từ ba đến mười hai nguyên tử cacbon.

Etylen copolyme có thể còn bao gồm thành phần polyme bổ sung (các thành phần polyme bổ sung) khác với thành phần có trọng lượng phân tử thấp

(A-1) và thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2). Thành phần polyme bổ sung (các thành phần polyme bổ sung) có thể được đưa vào etylen copolyme, nhựa nền hoặc chế phẩm polyetylen hoặc là bằng cách trộn nóng chảy hoặc bằng cách pha trộn trong giai đoạn phản ứng cộng của quy trình nhiều giai đoạn để sản xuất nhựa nền của chế phẩm polyetylen.

Các thành phần (A-1) và (A-2) khác về trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng của chúng ở chỗ thành phần (A-2) có trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng cao hơn là thành phần (A-1). Các sự khác nhau về trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng có thể được thấy từ tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 của thành phần (A-1) mà cao hơn tốc độ dòng nóng chảy MFR_5 của chế phẩm polyetylen.

MFR_2 (2,16kg, 190°C) của thành phần (A-1) là bằng hoặc lớn hơn 200g/10 phút, tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 220g/10 phút, tốt nhất là bằng hoặc lớn hơn 240g/10 phút.

Hơn nữa, MFR_2 (2,16kg, 190°C) của thành phần (A-1) là bằng hoặc nhỏ hơn 400g/10 phút, tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 390g/10 phút, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 380g/10 phút.

Thành phần (A-1) có thể là homopolyme hoặc copolyme của etylen.

Thành phần (A-1) theo một phương án có thể là copolyme của etylen với một hoặc nhiều alpha-olefin có từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon. Tốt hơn là các alpha olefin comonome được chọn từ các alpha olefin có từ 4 đến 8 nguyên tử cacbon, như 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten và 1-octen. Đặc biệt được ưu tiên là 1-buten và 1-hexen.

Etylen copolyme của thành phần (A-1) tốt hơn là có tỷ trọng bằng hoặc lớn hơn 955kg/m³ và bằng hoặc nhỏ hơn 965kg/m³, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 963kg/m³, và tốt nhất là bằng hoặc lớn hơn 961kg/m³.

Tuy nhiên, được ưu tiên là thành phần (A-1) là etylen homopolyme. Homopolyme tốt hơn là có tỷ trọng ít nhất là 970kg/m³ và tốt hơn là lớn hơn 970kg/m².

Hơn nữa, thành phần (A-1) tốt hơn là có mặt trong nhựa nền với lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 55% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 45 đến 54% theo trọng lượng, tốt nhất là 47 đến 53% theo trọng lượng, đối với nhựa nền.

Thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2) tốt hơn là copolyme của etylen và ít nhất một alpha-olefin comonome, tốt hơn là một alpha-olefin comonome, với từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon.

Do đó, alpha-olefin comonome (các alpha-olefin comonome) được sử dụng trong etylen/alpha-olefin copolyme của thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2) tốt hơn là khác với các alpha-olefin comonome được sử dụng trong etylen/alpha-olefin copolyme tùy chọn của thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1).

Tốt hơn là alpha olefin comonome (các alpha olefin comonome) của thành phần (A-2) được chọn từ các alpha olefin có từ 4 đến 8 nguyên tử cacbon, như 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten và 1-octen. Đặc biệt được ưu tiên là 1-buten và 1-hexen và được ưu tiên chủ yếu là 1-hexen.

Thành phần (A-2) có thể còn bao gồm các đơn vị comonome bổ sung khác với các alpha olefin comonome như các dien, các comonome có cực hoặc các comonome chứa silic. Tuy nhiên, được ưu tiên là thành phần (A-2) chỉ chứa các alpha olefin monome là comonome.

Được ưu tiên đặc biệt là thành phần (A-2) chứa hoặc là 1-buten và/hoặc 1-hexen là comonome. Được ưu tiên chủ yếu là 1-hexen là comonome đối với thành phần (A-2).

Hàm lượng của các đơn vị được thu được từ ít nhất một alpha olefin comonome có từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon trong thành phần (A-2) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 2,5% mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,0% mol.

Hơn nữa, thành phần (A-2) tốt hơn là có mặt trong nhựa nền theo lượng nằm trong khoảng từ 60 đến 45% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 55 đến 46% theo trọng lượng, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 53 đến 47% theo trọng lượng, đối với nhựa nền.

Tỷ lệ theo trọng lượng của thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1) với thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2) là nằm trong khoảng từ 40:60 đến 55:45, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 45:55 đến 54:46, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 47:53 đến 53:47.

Tùy chọn, etylen copolyme còn bao gồm phân đoạn tiền polyme. Phân đoạn tiền polyme tốt hơn là etylen homopolyme hoặc copolyme. Phân đoạn tiền polyme tùy chọn tốt hơn là có mặt theo lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 5% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là theo lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 3,5% theo trọng lượng và tốt nhất là theo lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,5% theo trọng lượng.

Về lượng các thành phần polyetylen khác nhau (A-1) và (A-2) trong etylen copolyme và các tỷ lệ theo trọng lượng của các thành phần (A-1) và (A-2) phân đoạn tiền polyme tùy chọn được tính theo lượng và trọng lượng của thành phần (A-1).

Theo một phương án của sáng chế, etylen copolyme chỉ gồm các thành phần (A-1) và (A-2) được định nghĩa nêu trên.

Theo phương án khác của sáng chế, etylen copolyme gồm có các thành phần (A-1) và (A-2) và phân đoạn tiền polyme như được định nghĩa ở trên.

Nhựa nền (A) tốt hơn là gồm có thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1), thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2) và tiền polyme tùy chọn là các thành phần polyme.

Nhựa nền (A) tốt hơn là có tỷ trọng bằng hoặc lớn hơn 945kg/m³, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 947kg/m³.

Nhựa nền (A) tốt hơn là có tỷ trọng bằng hoặc nhỏ hơn 955kg/m³, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 953kg/m³ và tốt nhất là bằng hoặc nhỏ hơn 952kg/m³.

Hàm lượng của các đơn vị thu được từ ít nhất một alpha olefin comonome có từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon trong nhựa nền (A) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2,0% mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,10 đến 1,5% mol, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,20 đến 1,0% mol.

Nhựa nền (A) tốt hơn là có mặt trong chế phẩm polyetylen theo lượng lớn hơn 80% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là theo lượng nằm trong khoảng từ 85 đến 99% theo trọng lượng, tốt nhất là theo lượng nằm trong khoảng từ 90 đến 98% theo trọng lượng, dựa trên tổng lượng chế phẩm polyetylen (100% theo trọng lượng).

Chế phẩm polyetylen

Ngoài nhựa nền, chế phẩm polyme có thể bao gồm và tốt hơn là bao gồm các chất phụ gia thông thường (C) để sử dụng với các polyolefin, như các chất làm ổn định (ví dụ như các chất chống oxy hóa), các chất chống muối kim loại và/hoặc các chất làm ổn định UV, các chất khử tĩnh điện và các chất hữu dụng (như các chất hỗ trợ gia công). Tốt hơn là, lượng các chất phụ gia (C) này là 10% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 8% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 5% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn chế phẩm (100% theo trọng lượng).

Được ưu tiên hơn nữa, lượng các chất phụ gia (C) khác với cacbon đen nằm trong khoảng từ 0% đến 1% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,001% đến 0,8% theo trọng lượng.

Chế phẩm polyetylen bao gồm cacbon đen (B) theo lượng nằm trong khoảng từ 1,0 đến 10% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 9,0% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 8,0% theo trọng lượng, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 7,0% theo trọng lượng, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 5,0% theo trọng lượng, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 4,5% theo trọng lượng và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 4,0% theo trọng lượng, dựa trên tổng lượng chế phẩm.

Cacbon đen (B) có thể được bổ sung vào chế phẩm polyme như vậy (nguyên chất) hoặc ở dạng lô chính (CBMB- Carbon Black Master Batch), trong đó cacbon đen, và các chất phụ gia bổ sung tùy chọn (C) như được định nghĩa ở trên, được chứa ở dạng cô đặc trong polyme làm chất mang.

Polyme làm chất mang tùy chọn của hạt màu cacbon đen không được tính vào lượng các thành phần polyme có mặt trong chế phẩm polyetylen. Nói cách

khác, phải được hiểu rằng cacbon đen (B) và chất phụ gia tùy chọn (các chất phụ gia) (C) có thể được bổ sung vào chế phẩm polyme ở dạng hạt màu, tức là cùng với polyme làm chất mang. Trong trường hợp này, polyme làm chất mang không được xem là thành phần polyme (các thành phần polyme), nhưng được tính vào lượng (% theo trọng lượng) cacbon đen (B) hoặc, lần lượt, vào lượng (% theo trọng lượng) chất phụ gia (các chất phụ gia) (C).

Lượng polyme làm chất mang tùy chọn của hạt màu cacbon đen nằm trong khoảng từ 0 đến 5% theo trọng lượng dựa trên tổng lượng chế phẩm polyme (100% theo trọng lượng).

Chế phẩm polyetylen theo sáng chế có tốc độ dòng nóng chảy MFR_5 (190°C, 5kg) bằng hoặc lớn hơn 0,12g/10 phút, tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,13g/10 phút, và tốt nhất là bằng hoặc lớn hơn 0,14g/10 phút.

Hơn nữa, chế phẩm polyetylen có tốc độ dòng nóng chảy MFR_5 (190°C, 5kg) bằng hoặc nhỏ hơn 0,20g/10 phút, tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 0,19g/10 phút.

Chế phẩm polyetylen theo sáng chế tốt hơn là có tốc độ dòng nóng chảy MFR_{21} (190°C, 21,6kg) bằng hoặc lớn hơn 5,6g/10 phút, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 5,9g/10 phút.

Hơn nữa, chế phẩm polyetylen tốt hơn là có tốc độ dòng nóng chảy MFR_{21} (190°C, 21,6kg) bằng hoặc nhỏ hơn 7,0g/10 phút, tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 6,5 g/10 phút, và tốt nhất là bằng hoặc nhỏ hơn 6,4 g/10 phút.

MFR_2 (190°C, 2,16kg), MFR_5 (190°C, 5kg) và MFR_{21} (190°C, 21,6kg) được xác định theo ISO 1133.

Chế phẩm polyetylen theo sáng chế tốt hơn là có tỷ trọng bằng hoặc lớn hơn 956 đến 964kg/m³, được xác định theo bộ tiêu chuẩn ISO 1183-1:2004,

Chế phẩm polyetylen có chỉ số trượt dính mỏng $SHI_{2,7/210}$ nằm trong khoảng từ 80 đến 130, tốt hơn nữa là chỉ số trượt dính mỏng $SHI_{2,7/210}$ nằm trong khoảng từ 90 đến 125, và tốt nhất là chỉ số trượt dính mỏng $SHI_{2,7/210}$ nằm trong khoảng từ 95 đến 120.

Chế phẩm polyetylen tốt hơn là có chỉ số trượt dính mỏng $SHI_{5/200}$ nằm trong khoảng từ 50 đến 100, tốt hơn nữa là chỉ số trượt dính mỏng $SHI_{5/200}$ 55 đến 90, và tốt nhất là chỉ số trượt dính mỏng $SHI_{5/200}$ nằm trong khoảng từ 60 đến 80.

Các chỉ số trượt dính mỏng $SHI_{2,7/210}$ và $SHI_{5/200}$ là số đo lưu biến thể hiện độ rộng của polyme. Do đó, SHI có thể bị biến tính ví dụ như do thay đổi các lượng tương đối của vật liệu có trọng lượng phân tử cao và thấp (thông qua việc phân chia của các lò phản ứng) và/hoặc do thay đổi các trọng lượng phân tử của vật liệu có trọng lượng phân tử cao và thấp tương ứng, ví dụ do sự thay đổi của việc cấp chất chuyển mạch, là hiển nhiên đối với chuyên gia trong lĩnh vực chuyên ngành.

Chế phẩm polyetylen có độ nhớt η_{747} bằng hoặc lớn hơn 700kPas, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 750kPas.

Độ nhớt η_{747} của chế phẩm polyetylen tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 1200 kPas, tốt nhất là bằng hoặc nhỏ hơn 1000kPas.

Độ nhớt η_{747} được đo ở ứng suất trượt không đổi, rất thấp là 747Pa và tỷ lệ nghịch với dòng trọng lực của chế phẩm polyetylen. Tức là η_{747} càng cao thì độ võng của chế phẩm polyetylen càng thấp. Ở đây, η_{747} cao hơn thể hiện sự có mặt của các mạch polyme có trọng lượng phân tử cao và trọng lượng phân tử M_z cao hơn và M_w cũng cao hơn.

Chế phẩm polyetylen theo sáng chế tốt hơn là có độ nhớt phức hợp ở 0,05rad/giây η^* nằm trong khoảng từ 170 000 Pa.s đến 300 000 Pa.s, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 200 000 Pa.s đến 275 000 Pa.s, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 220 000 Pa.s đến 250 000 Pa.s.

Chế phẩm polyetylen theo sáng chế tốt hơn là có độ nhớt phức hợp ở 300 rad/giây η^* nằm trong khoảng từ 1050 Pa.s đến 1500 Pa.s, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1080 Pa.s đến 1250 Pa.s, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1100 Pa.s đến 1200 Pa.s.

Chế phẩm polyetylen theo sáng chế tốt hơn là có trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng, M_w , nằm trong khoảng từ 250 đến 360kg/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 260 đến 340kg/mol.

Chế phẩm polyetylen theo sáng chế tốt hơn là có trị số M_z nằm trong khoảng từ 1600 đến 2500kg/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1700 đến 2200kg/mol thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1750 đến 2150kg/mol. M_z thể hiện phân (lượng) và M_w của phân đoạn có trọng lượng phân tử rất cao.

Hơn nữa, chế phẩm polyetylen tốt hơn là có sự phân bố trọng lượng phân tử, là tỷ số của trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng với trọng lượng phân tử trung bình số, M_w/M_n , ít nhất là nằm trong khoảng từ 25, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 50, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 45, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 32 đến 42.

Chế phẩm polyetylen theo sáng chế với sự cân bằng đặc tính riêng giữa tỷ trọng, MFR, độ nhớt ở ứng suất trượt thấp và chỉ số trượt dính mỏng không chỉ cung cấp trạng thái võng thấp mà còn các đặc tính cơ học rất có lợi, ví dụ như cho các ứng dụng ống (được diễn tả ví dụ như môđun kéo), và khả năng gia công các đặc tính, khi chế phẩm polyetylen được gia công thành các vật dụng, tốt hơn là các ống, cũng như sức chịu Áp suất bên trong mong muốn khi được thử nghiệm bằng cách sử dụng các mẫu ống của chế phẩm polyetylen.

Chế phẩm theo sáng chế có môđun kéo, được xác định theo ISO 527-2:1993 ở nhiệt độ 23°C là bằng hoặc nhỏ hơn 1250MPa, tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 1200MPa, và tốt nhất là bằng hoặc nhỏ hơn 1100MPa. Giới hạn dưới của môđun kéo ở nhiệt độ 23°C thường không nhỏ hơn 800MPa, tốt hơn là không nhỏ hơn 950MPa.

Theo khía cạnh tiếp theo, sáng chế đề cập đến chế phẩm polyetylen có thể thu được bằng quy trình nhiều giai đoạn, quy trình nhiều giai đoạn bao gồm:

- a) polyme hóa etylen trong sự có mặt của chất xúc tác Ziegler-Natta để thu được vật liệu trung gian,
- b) chuyển vật liệu trung gian vào lò phản ứng pha khí

(i) cấp etylen và alpha-olefin comonome có từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon vào lò phản ứng pha khí

(ii) tiếp tục polyme hóa vật liệu trung gian

để thu được nhựa nền (A) mà bao gồm vật liệu trung gian được polyme hóa ở bước a) và vật liệu được polyme hóa ở bước b) mà có trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng cao hơn là vật liệu trung gian của bước a), trong đó nhựa nền (A) có tỷ trọng bằng hoặc lớn hơn 943kg/m^3 đến bằng hoặc nhỏ hơn 957kg/m^3 , được xác định theo bộ tiêu chuẩn ISO 1183,

c) ép đùn nhựa nền (A) với sự có mặt của cacbon đen (B) từ 1 đến 10% theo trọng lượng, dựa trên lượng chế phẩm polyetylen, và chất phụ gia bổ sung tùy chọn (các chất phụ gia) (C), thành chế phẩm polyetylen có tốc độ dòng nóng chảy MFR₅ (190°C, 5kg) bằng hoặc lớn hơn 0,12g/10 phút đến bằng hoặc nhỏ hơn 0,20g/10 phút, được xác định theo ISO 1133 (loại II), chỉ số trượt dính mỏng SHI_{2,7/210} nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 80 đến bằng hoặc nhỏ hơn 130 và độ nhớt ở ứng suất trượt không đổi là 747Pa, η_{747} nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 700kPas đến bằng hoặc nhỏ hơn 1200kPas.

Nhựa nền (A) và chế phẩm polyetylen có thể thu được bằng quy trình nhiều giai đoạn được mô tả ở trên tốt hơn nữa được xác định bằng các đặc tính của nhựa nền (A) và chế phẩm polyetylen được mô tả ở trên hoặc theo các điểm yêu cầu bảo hộ.

Tốt nhất là chế phẩm polyetylen gồm có nhựa nền (A), cacbon đen (B) và các chất phụ gia bổ sung tùy chọn khác với cacbon đen (C).

Vật dụng

Theo một khía cạnh nữa của sáng chế, sáng chế đề cập đến vật dụng bao gồm, tốt hơn là gồm có, chế phẩm polyetylen như được mô tả ở trên hoặc theo các điểm yêu cầu bảo hộ dưới đây.

Do đó, theo phương án được ưu tiên của sáng chế, vật dụng là ống hoặc đoạn ống nối bao gồm, tốt hơn là gồm có, chế phẩm polyetylen như được mô tả ở trên hoặc theo các điểm yêu cầu bảo hộ dưới đây. Tốt nhất là, vật dụng là ống, cụ thể là ống với độ dày thành ít nhất là 60mm.

Quy trình

Các chế phẩm polyetylen theo sáng chế thường được sản xuất bằng quy trình nhiều giai đoạn, tức là quy trình mà thực hiện sử dụng ít nhất hai lò phản ứng, một lò phản ứng để sản xuất thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1) và lò phản ứng thứ hai để sản xuất thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2). Các lò phản ứng này có thể được sử dụng song song, trong đó trường hợp các thành phần phải được trộn sau khi sản xuất. Phổ biến hơn, các lò phản ứng được sử dụng hàng loạt, sao cho các sản phẩm của một lò phản ứng được sử dụng làm vật liệu ban đầu trong lò phản ứng tiếp theo, ví dụ một thành phần được tạo ra trong lò phản ứng thứ nhất và thành phần thứ hai được tạo ra trong lò phản ứng thứ hai trong sự có mặt của thành phần thứ nhất. Theo cách này, hai thành phần được trộn nhuyễn hơn, vì một thành phần được tạo ra với sự có mặt của thành phần khác.

Các phản ứng polyme hóa được sử dụng trong mỗi giai đoạn có thể bao gồm các phản ứng polyme hóa etylen homo thông thường hoặc phản ứng copolyme hóa, ví dụ như sự polyme hóa pha khí, pha bùn, pha lỏng, sử dụng các lò phản ứng thông thường, ví dụ như các lò phản ứng tuần hoàn, các lò phản ứng pha khí, các lò phản ứng lô, v.v..

Sự polyme hóa có thể được thực hiện liên tục hoặc theo từng lô, tốt hơn là sự polyme hóa được thực hiện liên tục.

Các quy trình hai giai đoạn đã biết chẳng hạn như các quy trình pha lỏng-pha lỏng, quy trình pha khí-pha khí và quy trình pha lỏng-pha khí. Cũng đã biết rằng các quy trình hai giai đoạn này có thể còn được kết hợp với một hoặc nhiều bước polyme hóa cộng được chọn từ các quy trình polyme hóa pha khí, pha bùn hoặc pha lỏng.

Các chế phẩm polyetylen đa kiểu theo sáng chế tốt hơn là được tạo ra trong quy trình nhiều giai đoạn, mà các polyme có trọng lượng phân tử thấp và trọng lượng phân tử cao (các thành phần A-1 và A-2) được tạo ra trong các bước polyme hóa khác nhau, theo thứ tự bất kỳ.

Thành phần polyme (=tỷ trọng tương đối thấp) có trọng lượng phân tử cao (HMW-high trọng lượng phân tử) (A-2) có thể được điều chế ở bước polyme hóa

thứ nhất và thành phần polyme (=tỷ trọng tương đối cao) có trọng lượng phân tử thấp (LMW- low weigh molecule) (A-1) ở bước polyme hóa thứ hai. Điều này có thể được gọi là kiểu đảo ngược. Ngoài ra, thành phần polyme có trọng lượng phân tử thấp (A-1) có thể được điều chế ở bước polyme hóa thứ nhất và thành phần polyme có trọng lượng phân tử cao (A-2) ở bước polyme hóa thứ. Điều này có thể được gọi là kiểu thông thường và được ưu tiên.

Quy trình hai giai đoạn, ví dụ có thể là quy trình pha bùn-bùn hoặc pha khí-pha khí, cụ thể tốt hơn là quy trình pha bùn-khí. Tùy chọn, quy trình theo sáng chế có thể bao gồm một hoặc hai bước polyme hóa cộng.

Các giai đoạn pha khí và bùn có thể được thực hiện bằng cách sử dụng các lò phản ứng thông thường đã biết bất kỳ trong lĩnh vực kỹ thuật. Sự polyme hóa pha bùn có thể được thực hiện, ví dụ, trong lò phản ứng thùng khuấy liên tục; lò phản ứng thùng khuấy vận hành theo lô hoặc lò phản ứng tuần hoàn. Tốt hơn là sự polyme hóa pha bùn được thực hiện trong lò phản ứng tuần hoàn. Trong các lò phản ứng này, bùn được luân chuyển với vận tốc cao dọc theo ống kín bằng cách sử dụng máy bơm tuần hoàn. Các lò phản ứng tuần hoàn thường được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật và các ví dụ được đưa ra, chẳng hạn, trong US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 và US-A-5391654.

Thuật ngữ lò phản ứng pha khí bao gồm lò phản ứng tầng sôi hỗn hợp bất kỳ, lò phản ứng tầng sôi nhanh hoặc lò phản ứng tầng lắng hoặc các lò phản ứng pha khí có hai vùng riêng biệt, chẳng hạn một tầng sôi kết hợp với một vùng tầng lắng. Tốt hơn là, lò phản ứng pha khí cho bước polyme hóa thứ hai là lò phản ứng tầng sôi.

Các quy trình pha bùn-khí cũng đã được biết và được mô tả trong lĩnh vực kỹ thuật trước đó.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, thành phần (A-1) có trọng lượng phân tử thấp (LMW) được tạo ra trước và thành phần (A-2) có trọng lượng phân tử cao (HMW) được tạo ra với sự có mặt của LMW thành phần (A-1). Trong trường hợp này, thành phần LMW là thành phần polyetylen thứ nhất (A-1) và thành phần HMW là thành phần polyetylen thứ hai (A-2).

Các chất xúc tác polyme hóa cho việc sản xuất nhựa nền có thể bao gồm các chất xúc tác phối hợp của kim loại chuyển tiếp, như Ziegler-Natta (ZN), metanloxe, không phải metanloxe, các chất xúc tác Cr v.v.... Chất xúc tác có thể được mang, ví dụ như các chất mang thông thường bao gồm silic oxit, Các chất mang chứa Al và các chất mang dựa trên magiê diclorua. Tốt hơn là, chất xúc tác là chất xúc tác ZN, tốt hơn nữa là chất xúc tác ZN giá mang không silic oxit, và tốt nhất là chất xúc tác ZN dựa trên $MgCl_2$.

Chất xúc tác Ziegler-Natta tốt hơn nữa là bao gồm hợp chất kim loại nhóm 4 (nhóm đánh số theo hệ thống IUPAC mới), tốt hơn là titan, magiê diclorua và nhôm.

Chất xúc tác có thể có sẵn trên thị trường hoặc được sản xuất theo hoặc tương tự với tài liệu kỹ thuật. Đối với việc sản xuất chất xúc tác ưu tiên dùng được theo sáng chế, tham khảo WO 2004/055068 và WO 2004/055069 của Borealis và EP 0 810 235. Toàn bộ nội dung của các tài liệu được kết hợp trong bản mô tả này bằng cách viện dẫn, cụ thể là đề cập đến các phương án thông thường và tất cả phương án được ưu tiên về các chất xúc tác được mô tả trong đó cũng như các phương pháp sản xuất các chất xúc tác. Cụ thể là các chất xúc tác Ziegler-Natta được ưu tiên được mô tả trong EP 0 810 235.

Thành phẩm thu được gồm có hỗn hợp các polyme được trộn nhuyễn từ các lò phản ứng, các đường cong phân bố trọng lượng phân tử khác nhau của các polyme này với nhau tạo thành đường cong phân bố trọng lượng phân tử có cực đại rộng hoặc một số cực đại, tức là thành phẩm là hỗn hợp polyme đa kiểu.

Được ưu tiên là chế phẩm polyetylen đa kiểu theo sáng chế là hỗn hợp polyetylen kiểu kép gồm có các thành phần polyme (A-1) và (A-2), tùy chọn còn bao gồm phân đoạn tiền polyme hóa nhỏ. Cũng được ưu tiên là hỗn hợp polyme kiểu kép đã được tạo ra bằng cách polyme hóa như được mô tả ở trên theo các điều kiện polyme hóa khác nhau trong hai hoặc nhiều lò phản ứng polyme hóa được nối hàng loạt. Nhờ tính dẻo đối với các điều kiện phản ứng do đó thu được, được ưu tiên nhất là sự polyme hóa được thực hiện trong sự kết hợp lò phản ứng tuần hoàn/lò phản ứng pha khí.

Tốt hơn là, các điều kiện polyme hóa trong phương pháp hai giai đoạn được ưu tiên được chọn sau cho polyme có trọng lượng phân tử tương đối thấp không có hàm lượng comonome được tạo ra trong một giai đoạn, tốt hơn là giai đoạn thứ nhất, nhờ hàm lượng chất chuyển mạch cao (khí hydro), trong khi polyme phân tử cao có hàm lượng comonome được tạo ra trong giai đoạn khác, tốt hơn là giai đoạn thứ hai. Tuy nhiên, thứ tự của các giai đoạn này có thể được đảo lại.

Theo phương án polyme hóa được ưu tiên, trong lò phản ứng tuần hoàn sau đó là lò phản ứng pha khí, nhiệt độ polyme hóa trong lò phản ứng tuần hoàn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 85 đến 115°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 90 đến 105°C, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 92 đến 100°C, và nhiệt độ trong lò phản ứng pha khí tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70 đến 105°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 75 đến 100°C, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 82 đến 97°C. Áp suất trong lò phản ứng tuần hoàn thường nằm trong khoảng từ 1 đến 150bar, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 100bar và áp suất trong lò phản ứng pha khí thường ít nhất là 10bar, tốt hơn ít nhất là 15bar nhưng thường không lớn hơn 30bar, tốt hơn là không lớn hơn 25bar.

Việc polyme hóa trong lò phản ứng pha bùn thường diễn ra trong chất pha loãng trơ, thường là chất pha loãng hydrocarbon mà được chọn từ nhóm bao gồm các hydrocarbon từ C₃ đến C₈, như metan, etan, propan, n-butan, isobutan, các hexan như n-hexan, các heptan, các octan v.v... hoặc các hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, chất pha loãng là hydrocarbon có nhiệt độ sôi thấp có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc hỗn hợp của các hydrocarbon này. Chất pha loãng được ưu tiên cụ thể là propan, có thể chứa các lượng nhỏ metan, etan và/hoặc butan. Chất pha loãng trơ có thể giống nhau hoặc khác nhau ở các bước polyme hóa khác nhau.

Hàm lượng etylen trong pha chất lưu hoặc bùn trong lò phản ứng pha bùn có thể nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50% theo mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 20% theo mol, và cụ thể là nằm trong khoảng từ 2 đến 10% theo mol.

Theo phương án được ưu tiên về lò phản ứng pha khí, việc polyme hóa diễn ra trong lò phản ứng pha khí tầng sôi nơi olefin được polyme hóa trong sự

có mặt của chất xúc tác polyme hóa trong dòng khí di chuyển hướng lên trên. Lò phản ứng thường chứa tầng sôi bao gồm các hạt polyme đang phát triển chứa chất xúc tác hoạt tính được bố trí ở trên lưới tạo tầng sôi. Tầng polyme được hóa lỏng với sự hỗ trợ của khí tầng sôi bao gồm olefin monome, comonome (các comonome) cuối cùng, các chất điều khiển sự phát triển mạch cuối cùng hoặc các chất chuyển mạch, như hydro, và khí trơ cuối cùng.

Ngoài ra, chất khử tĩnh điện (các chất khử tĩnh điện) cũng có thể được đưa vào lò phản ứng pha khí nếu cần. Các chất khử tĩnh điện thích hợp và các phương pháp sử dụng các chất khử tĩnh điện này được bộc lộ, trong số các chất khử tĩnh điện khác, trong US-A-5,026,795, US-A-4,803,251, US-A-4,532,311, US-A-4,855,370 và EP-A-560 035. Chúng thường là hợp chất có cực và bao gồm nước, các keton, các aldehyt ancol trong số khác.

Chất chuyển mạch, tốt hơn là hydrogen, được bổ sung theo yêu cầu vào các lò phản ứng, và tốt hơn là từ 500 đến 1200mol H₂/kmol etylen được bổ sung vào lò phản ứng, khi thành phần LMW (A-1) được tạo ra trong lò phản ứng này, và từ 0 đến 100mol H₂/kmol etylen được bổ sung vào lò phản ứng pha khí khi lò phản ứng này đang tạo ra thành phần HMW (A-2).

Quy trình polyme hóa có thể còn bao gồm bước tiền polyme hóa mà trước các bước polyme hóa. Mục đích của bước tiền polyme hóa là để polyme hóa lượng nhỏ polyme vào chất xúc tác ở nhiệt độ thấp và/hoặc nồng độ monome thấp. Nhờ tiền polyme hóa, có thể cải thiện đặc tính của chất xúc tác trong thể bùn và/hoặc làm biến tính các đặc tính của polyme cuối cùng. Bước tiền polyme hóa có thể được tiến hành trong pha bùn hoặc pha khí. Tốt hơn là, bước tiền polyme hóa được tiến hành trong thể bùn.

Do đó, bước tiền polyme hóa có thể được tiến hành trong lò phản ứng tuần hoàn. Bước tiền polyme hóa sau đó tốt hơn là được tiến hành trong chất pha loãng trơ, thường là chất pha loãng hydrocarbon như metan, etan, propan, n-butan, isobutan, các pentan, các hexan, các heptan, các octan v.v., hoặc các hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, chất pha loãng là hydrocarbon có nhiệt độ sôi thấp có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc hỗn hợp của các hydrocarbon này. Chất pha loãng được ưu tiên nhất là propan.

Nhiệt độ ở bước tiền polyme hóa thường nằm trong khoảng từ 0°C đến 90°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20°C đến 80°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40°C đến 70°C.

Áp suất là không giới hạn và thường nằm trong khoảng từ 1bar đến 150bar, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10bar đến 100bar.

Lượng monome là sao cho thường nằm trong khoảng từ 0,1gam đến 1000gam monome cho mỗi một gam thành phần chất xúc tác rắn được polyme hóa ở bước tiền polyme hóa. Như với các chuyên gia trong lĩnh vực chuyên ngành đã biết, các chất xúc tác hạt được thu hồi từ lò phản ứng tiền polyme hóa liên tục tất cả không chứa cùng lượng tiền polyme. Thay vào đó, mỗi hạt có lượng đặc trưng riêng của chúng mà phụ thuộc vào thời gian ổn định của hạt đó trong lò phản ứng tiền polyme hóa. Vì một số hạt còn lại trong lò phản ứng trong khoảng thời gian tương đối dài và một số hạt còn lại trong lò phản ứng trong khoảng thời gian tương đối ngắn, sau đó ngoài lượng tiền polyme trên các hạt khác nhau là khác nhau và một số hạt riêng lẻ có thể chứa theo lượng tiền polyme mà nằm ngoài các giới hạn nêu trên. Tuy nhiên, lượng tiền polyme trung bình trên chất xúc tác thường nằm trong các giới hạn cụ thể nêu trên.

Ngoài etylen monome, có thể sử dụng một hoặc nhiều alpha-olefin comonome ở bước tiền polyme hóa nếu muốn. Các comonome thích hợp là, ví dụ, 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-octen và các hỗn hợp của chúng.

Tuy nhiên, được ưu tiên là ở bước tiền polyme hóa, phân đoạn tiền polyme etylen homopolyme được polyme hóa.

Trọng lượng phân tử của tiền polyme có thể được kiểm soát bằng hydro như đã được biết đến trong lĩnh vực chuyên ngành. Hơn nữa, các chất phụ gia khử tĩnh điện có thể được sử dụng để tránh các hạt không bám dính vào nhau hoặc vào các thành của lò phản ứng, như được bộc lộ trong WO-A-96/19503 và WO-A-96/32420.

Tốt hơn là, tất cả các thành phần chất xúc tác được đưa vào bước tiền polyme hóa. Tuy nhiên, thành phần chất xúc tác rắn và chất đồng xúc tác có thể được cấp riêng biệt, có thể là chỉ một phần chất đồng xúc tác được đưa vào giai đoạn tiền polyme và phần còn lại được đưa vào giai đoạn polyme hóa tiếp theo.

Cũng trong các trường hợp này, việc đưa càng nhiều chất đồng xúc tác vào giai đoạn tiền polyme là cần thiết để đạt được phản ứng polyme hóa đủ.

Các điều kiện polyme hóa cũng như các dòng cấp và thời gian ổn định trong các lò phản ứng tốt hơn là được điều chỉnh như vậy để tạo ra nhựa nền (A) như được mô tả ở trên hoặc theo các điểm yêu cầu bảo hộ dưới đây.

Cacbon đen (B), và các chất phụ gia tùy chọn (C) hoặc các thành phần polyme khác, được bổ sung vào chế phẩm trong bước pha trộn theo lượng như được mô tả ở trên. Tốt hơn là, chế phẩm polyetylen theo sáng chế thu được từ lò phản ứng được trộn trong máy ép đùn cùng với cacbon đen (B) và các chất phụ gia tùy chọn (C) theo phương pháp đã biết trong lĩnh vực chuyên ngành.

Chế phẩm theo sáng chế, tốt hơn là nếu được tạo ra trong quy trình bao gồm bước pha trộn, trong đó chế phẩm, tức là hỗn hợp, mà thường thu được là bột nhựa nền polyolefin từ lò phản ứng, được ép đùn trong máy ép đùn và sau đó được vê tròn thành các viên polyme theo phương pháp đã biết trong lĩnh vực chuyên ngành. Máy ép đùn có thể là, ví dụ như máy ép đùn được sử dụng thông thường bất kỳ. Như ví dụ về máy ép đùn cho bước pha trộn này có thể là máy ép đùn được cung cấp bởi Japan Steel works, Kobe Steel hoặc Farrel-Pomini, ví dụ như JSW 460P hoặc JSW CIM90P.

Sử dụng

Hơn nữa, sáng chế đề cập đến vật dụng, tốt hơn là ống hoặc đoạn nối ống, tốt hơn là ống, và đề cập đến việc sử dụng chế phẩm polyetylen này để sản xuất vật dụng, tốt hơn là ống hoặc đoạn nối ống, tốt nhất là ống. Được ưu tiên cụ thể là các ống với độ dày thành ít nhất là 60mm, tốt hơn nữa ít nhất là 75mm.

Các ống có thể được tạo ra từ chế phẩm polyetylen theo sáng chế theo các phương pháp đã biết trong lĩnh vực chuyên ngành. Do đó, theo một phương pháp được ưu tiên, chế phẩm polyetylen được ép đùn qua khuôn hình khuyên đến đường kính bên trong mong muốn, sau đó chế phẩm polyetylen được làm nguội.

Máy ép đùn ống tốt hơn là hoạt động ở nhiệt độ thấp tương đối thấp và do đó cần tránh việc nâng cao nhiệt quá mức. Các máy ép đùn có tỷ lệ chiều dài với đường kính L/D cao lớn hơn 15, tốt hơn ít nhất là 20 và cụ thể ít nhất là 25 được

ưu tiên. Các máy ép đùn hiện đại thường có tỷ lệ L/D nằm trong khoảng từ 30 to 35.

Polyme nóng chảy được ép đùn thông qua khuôn hình khuôn, mà có thể được bố trí hoặc là kết cấu cấp liệu từ phía đầu hoặc là kết cấu cấp liệu từ phía bên. Các khuôn cấp liệu từ phía bên thường được lắp có trục song song với trục của máy ép đùn, đòi hỏi góc vuông xoay vào nối với máy ép đùn. Ưu điểm của các khuôn cấp liệu từ bên đó là trục gá có thể được kéo dài qua khuôn và điều này cho phép, chẳng hạn, dễ tiếp cận đối với ống dẫn nước làm mát với trục gá.

Sau khi chất dẻo nóng chảy rời khỏi khuôn, nó được định cỡ tới đường kính chính xác. Theo một phương pháp, vật liệu ép đùn được định hướng vào ống kim loại (ống ngoài định cỡ). Bên trong vật liệu ép đùn bị ép để chất dẻo được ép áp vào thành của ống.

Theo phương pháp khác, vật liệu ép đùn rời khỏi khuôn được định hướng vào ống có phần đục lỗ ở trung tâm. Chân không nhẹ được hút qua lỗ để giữ ống tỷ vào các thành của buồng định cỡ.

Sau khi định cỡ ống được làm nguội, thường trong bể nước có chiều dài khoảng 5 mét hoặc lớn hơn.

Các đầu nối ống có thể được tạo ra bằng các quy trình đúc thông thường, giống như các quy trình đúc phun ép, mà đã được biết đến với chuyên gia trong lĩnh vực chuyên ngành.

Ví dụ thực hiện sáng chế

1. Định nghĩa

a) Tốc độ dòng nóng chảy

Tốc độ dòng nóng chảy (MFR-Melt Flow Rate) được xác định theo ISO 1133 và được thể hiện bằng g/10 phút. MFR thể hiện độ lưu động, và do đó là khả năng gia công, của polyme. Tốc độ dòng nóng chảy càng cao, độ nhớt của polyme càng thấp. MFR₅ của polyetylen được đo ở nhiệt độ 190°C và tải trọng 5kg, MFR₂ của polyetylen ở nhiệt độ 190°C và tải trọng 2,16kg và MFR₂₁ của polyetylen được đo ở nhiệt độ 190°C và tải trọng 21,6kg. Định lượng FRR (flow

rate ratio-tỷ số tốc độ dòng) để chỉ tỷ số của các tốc độ dòng tại các tải trọng khác nhau. Do đó, $FRR_{21/5}$ để chỉ trị số MFR_{21}/MFR_5 ,

b) Tỷ trọng

Tỷ trọng của polyme được đo theo Phương pháp A nêu trong bộ tiêu chuẩn ISO 1183-1:2004 trên mẫu được đúc bằng cách nén được điều chế theo EN ISO 1872-2 (Tháng Hai 2007) và được đưa ra theo kg/m^3 ,

c) Hàm lượng comonome

Sử dụng quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân định lượng (NMR-Quantitative Nuclear-Magnetic Resonance) để định lượng hàm lượng comonome của các polyme.

Phổ định lượng $^{13}C\{^1H\}$ NMR được ghi trong trạng thái nóng chảy bằng cách sử dụng quang phổ kế Bruker Advance III 500 NMR vận hành lần lượt ở 500,13 và 125,76 MHz cho 1H và ^{13}C . Tất cả phổ được ghi bằng cách sử dụng đầu dò có góc quay ảo 7mm được tối ưu ^{13}C (MAS- magic-angle spinning) ở nhiệt độ 150 °C sử dụng khí nitơ cho tất cả khí nén. Khoảng 200mg vật liệu được lèn chặt vào rôto MAS zirconia đường kính ngoài 7mm và được kéo thành sợi ở 4 kHz. Thiết lập này được chọn chủ yếu cho độ nhạy cao cần để xác định nhanh chóng và định lượng chính xác {[1], [2], [6]}. Việc kích thích xung đơn tiêu chuẩn được sử dụng NOE chuyển tiếp ở độ trễ lặp lại chu kỳ ngắn là 3 giây {[1], [3]} và RSHEPT tách biểu đồ {[4], [5]}. Tổng số các chuyển tiếp 1024 (1k) thu được cho mỗi phổ. Thiết lập này được chọn do độ nhạy cao của nó hướng về các hàm lượng comonome thấp.

Phổ định lượng $^{13}C\{^1H\}$ NMR được xử lý, được tích hợp và các đặc tính định lượng được xác định bằng cách sử dụng các chương trình tự động phân tích phổ tùy chỉnh. Tất cả độ dịch chuyển hóa học được tham chiếu ngầm đến tín hiệu metylen rời ($\delta+$) ở 30,00ppm {[9]}.

Các tín hiệu đặc trưng tương ứng với sự kết hợp của 1-hexen được quan sát {[9]} và tất cả hàm lượng được tính đối với tất cả các monome khác có mặt trong polyme.

$$H = I_{B4}$$

Trong khi không có sự biểu thị các tín hiệu khác của các chuỗi comonome khác, tức là sự kết hợp comonome liên tục, được quan sát tổng hàm lượng comonome 1-hexen được tính dựa trên lượng chuỗi 1-hexen được phân lập:

$$H_{\text{tổng}} = H$$

Các tín hiệu đặc trưng thu được từ các nhóm đầu bão hòa được quan sát. Hàm lượng của các nhóm đầu bão hòa này được định lượng bằng cách sử dụng số trung bình của tích phân các tín hiệu ở 22,84 và 32,23ppm được gán lần lượt cho các vị trí 2s và 3s:

$$S = (1/2) * (I_{2s} + I_{3s})$$

Hàm lượng etylen tương đối được định lượng bằng cách sử dụng tích phân các tín hiệu metylen (δ^+) rời ở 30,00ppm:

$$E = (1/2) * I_{\delta^+}$$

Tổng hàm lượng comonome etylen được tính dựa trên các tín hiệu metylen rời và tính cho các đơn vị etylen có mặt trong các chuỗi hoặc các nhóm đầu khác comonome được quan sát:

$$E_{\text{tổng}} = E + (5/2) * B + (3/2) * S$$

Tổng phần mol của 1-hexen trong polyme sau đó được tính toàn là:

$$fH = (H_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + H_{\text{total}}))$$

Tổng sự kết hợp comonome của 1-hexen theo phần trăm mol được tính từ phần mol theo phương pháp thông thường:

$$H [\% \text{ mol}] = 100 * fH$$

Tổng sự kết hợp comonome của 1-hexen theo phần trăm trọng lượng được tính từ phần mol theo phương pháp tiêu chuẩn:

$$H [\% \text{ theo trọng lượng}] = 100 * (fH * 84,16) / ((fH * 84,16) + ((1-fH) * 28,05))$$

[1] Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006; 207:382.

[2] Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2007; 208:2128.

- [3] Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004; 37:813.
- [4] Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Reson.* 2005, 176, 239.
- [5] Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., *Mag. Res. in Chem.* 2007, 45, S1, S198.
- [6] Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polyme* 50 (2009) 2373.
- [7] Zhou, Z., Muemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 2007, 187, 225.
- [8] Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128.
- [9] J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201.

d) Các phép đo trượt động lực (các phép đo tần số quét)

Đặc trưng của các polyme nóng chảy bằng các phép đo trượt động lực phù hợp với các tiêu chuẩn ISO 6721-1 và 6721-10. Các phép đo được thực hiện trên lưu biến kế quay kiểm soát ứng suất Anton Paar MCR501, được trang bị với hình dạng đĩa song song 25mm. Các phép đo được thực hiện trên các tấm đúc áp lực sử dụng môi trường khí nitơ và thiết lập biến dạng nằm trong chế độ đàn hồi nhớt tuyến tính. Các thử nghiệm trượt dao động được thực hiện ở nhiệt độ 190°C áp dụng tần số nằm giữa 0,0154 và 500 rad/giây và thiết lập khe 1,2mm.

Trong thực nghiệm trượt động lực, đầu dò được đưa vào làm biến dạng đồng nhất ở biến dạng trượt hoặc ứng suất trượt thay đổi dạng hình sin (lần lượt là chế độ điều khiển độ biến dạng và ứng suất). Về thực nghiệm điều khiển độ biến dạng, đầu dò được đưa vào làm biến dạng dạng hình sin mà được thể hiện bằng

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Nếu độ biến dạng được áp dụng nằm trong chế độ đàn hồi nhớt tuyến tính, đáp ứng ứng suất hình sin thu được có thể được đưa ra bằng

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

trong đó σ_0 , và γ_0 lần lượt là biên độ ứng suất và biên độ biến dạng; ω tần số góc; δ là độ dịch chuyển pha (góc hao giữa đáp ứng biến dạng và ứng suất được áp dụng); t là thời gian.

Các kết quả thử nghiệm động lực thường được thể hiện bằng một số hàm lưu biến khác nhau, cụ thể là môđun tích trữ trượt, G' , môđun tổn hao trượt, G'' , môđun trượt phức hợp, G^* , độ nhớt phức hợp, η^* , độ nhớt trượt động học, η' , thành phần lệch pha của độ nhớt trượt phức hợp, η'' , và tang tổn hao, $\tan \eta$, mà có thể được thể hiện như sau đây:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{\sigma''}{\omega} \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{\sigma'}{\omega} \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (8)$$

Ngoài các hàm lưu biến nêu trên, cũng có thể xác định các thông số lưu biến khác như chỉ số đàn hồi $EI(x)$. Chỉ số đàn hồi $EI(x)$ là trị số của môđun tích trữ, G' , được xác định cho trị số của môđun tổn hao, G'' , là x kPa và có thể được mô tả bởi hệ thức 9.

$$EI(x) = G' \text{ for } (G'' = x \text{ kPa}) \text{ [Pa]} \quad (9)$$

Ví dụ, $EI(5 \text{ kPa})$ được xác định bằng trị số của môđun tích trữ G' , được xác định cho trị số G'' bằng 5 kPa.

Việc xác định các chỉ số trượt dính mỏng được thực hiện, như được mô tả trong 10.

$$SHI \left(\frac{x}{y} \right) = \frac{Eta^* \text{ cho } (G^* = x \text{ kPa})}{Eta^* \text{ cho } (G^* = y \text{ kPa})} \text{ [Pa]} \quad (10)$$

Ví dụ, $SHI_{(2,7/210)}$ được xác định bằng trị số của độ nhớt phức hợp, theo Pa.s, được xác định cho trị số của G^* bằng 2,7 kPa, được chia cho độ nhớt phức hợp, theo Pa.s, được xác định cho trị số G^* bằng 210 kPa .

Trị số của môđun tích trữ (G'), môđun tổn hao (G''), môđun phức hợp (G^*) và độ nhớt phức hợp (η^*) thu được là một hàm của tần số (ω).

Do đó, ví dụ $\eta^*_{300\text{rad/giây}}$ ($\eta^*_{300\text{rad/giây}}$) được sử dụng viết tắt cho độ nhớt phức hợp ở tần số 300 rad/giây và $\eta^*_{0,05\text{rad/giây}}$ ($\eta^*_{0,05\text{rad/giây}}$) được sử dụng viết tắt cho độ nhớt phức hợp ở tần số 0,05 rad/giây.

Các trị số được xác định bằng phương pháp nội suy điểm duy nhất, như được xác định bởi phần mềm Rheoplus. Trong các trường hợp mà một trị số G^* đã cho không đạt được bằng thực nghiệm, trị số được xác định bằng phép ngoại suy, sử dụng phương pháp giống như trước đó. Trong cả hai trường hợp (nội suy hoặc ngoại suy), tùy chọn từ Rheoplus "Interpolate y-values to x-values from parameter" và "logarithmic interpolation type" được áp dụng.

Tài liệu tham khảo:

- [1] Rheological characterization of polyethylene fractions” Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11th (1992), 1, 360-362
- [2] 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.).
- [3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, pp. 701-754, 1998.

e) Eta 747 Pa (Võng):

Một phương pháp mà tương quan nhiều với các đặc tính võng, và được sử dụng liên quan đến sáng chế đề cập đến tính lưu biến của polyme và được dựa trên việc xác định độ nhớt của polyme ở ứng suất trượt không đổi rất thấp. Ứng suất trượt là 747 Pa đã được lựa chọn cho phương pháp này. Độ nhớt của polyme ở ứng suất trượt này được xác định ở nhiệt độ 190°C và đã được phát

hiện là tỷ lệ nghịch với dòng trọng lực của polyme, tức là độ nhớt càng lớn thì dòng trọng lực càng thấp.

Việc xác định độ nhớt ở ứng suất trượt 747Pa được thực hiện bằng cách sử dụng lưu biến kế quay, mà có thể là lưu biến kế ứng suất không đổi ví dụ như Anton Paar MCR Series Rheometer. Các lưu biến kế và chức năng của chúng đã được mô tả trong “Encyclopedia of Polyme Science and Engineering”, 2nd Ed., Tập. 14, pp. 492-509. Các phép đo được thực hiện dưới ứng suất trượt không đổi giữa hai đĩa có đường kính 25mm (hướng quay không đổi). Khe giữa các đĩa là 1,2mm. Mẫu polyme có độ dày 1,2mm được đặt vào giữa các đĩa.

Mẫu được điều hòa nhiệt độ trong thời gian 2 phút trước khi bắt đầu đo. Việc đo được thực hiện ở nhiệt độ 190°C. Sau khi điều hòa nhiệt độ, phép đo bắt đầu bằng cách áp dụng ứng suất được định trước. Ứng suất được duy trì trong thời gian 1800 giây để cho hệ thống tiếp cận các điều kiện trạng thái ổn định. Sau thời gian này, phép đo bắt đầu và độ nhớt được tính.

Nguyên lý đo là áp dụng mômen nhất định vào trục đĩa thông qua mô tơ chính xác. Sau đó, mômen này được chuyển đổi thành ứng suất trượt trong mẫu. Ứng suất trượt này được giữ không đổi. Tốc độ quay được tạo ra bởi ứng suất trượt được ghi và được sử dụng để tính toán độ nhớt của mẫu.

f) Trọng lượng phân tử

Các số trung bình trọng lượng phân tử (M_z , M_w và M_n), sự phân bố trọng lượng phân tử (MWD- Molecular weight distribution) và độ rộng của nó, được mô tả bằng chỉ số đa phân tán, $PDI = M_w/M_n$ (trong đó M_n là trọng lượng phân tử trung bình số và M_w là trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng) được xác định bằng sắc ký lọc gel (GPC- Gel Permeation Chromatography) theo ISO 16014-4:2003 và ASTM D 6474-99 bằng cách sử dụng các công thức sau đây:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum (A_i/M_i)} \quad (3)$$

Đối với khoảng thể tích rửa giải không đổi ΔV_i , trong đó A_i và M_i là diện tích phần đỉnh sắc ký và trọng lượng phân tử polyolefin (MW- molecular weight).

Thiết bị PolymeChar GPC, được trang bị bộ dò hồng ngoại (IR-infrared) được sử dụng với các cột 3 x Olexis và 1x Olexis Guard từ Polyme Laboratories và 1,2,4-triclobenzen (TCB- trichlorobenzene, được làm ổn định bằng 250mg/L 2,6-Di tert butyl-4-metyl-phenol) làm dung môi ở nhiệt độ 160°C và ở tốc độ dòng không đổi là 1 mL/phút. 200 μ L dung dịch mẫu được bơm vào cho mỗi phép phân tích. Cột thiết lập được định cỡ bằng cách sử dụng sự định cỡ phổ quát (theo ISO 16014-2:2003) với ít nhất 15 tiêu chuẩn polystyren (PS-polystyrene) MWD hẹp nằm trong khoảng từ 0,5kg/mol đến 11 500kg/mol. Các hằng số Mark Houwink đối với PS, PE và PP được như được mô tả cho mỗi ASTM D 6474-99. Tất cả các mẫu được điều chế bằng cách hòa tan từ 5,0 đến 9,0mg polyme trong 8mL (ở nhiệt độ 160°C) của TCB đã ổn định (giống như pha động) trong khoảng thời gian 2,5 giờ cho PP hoặc 3 giờ cho PE ở nhiệt độ 160°C trong tình trạng lắc nhẹ nhàng liên tục trong bộ lấy mẫu tự động của thiết bị GPC.

g) Môđun kéo (23°C)

Là phép đo độ cứng, môđun kéo (E-modulus) của các chế phẩm được đo ở nhiệt độ 23°C trên các mẫu đúc áp lực theo ISO 527-2:1993. Các mẫu (loại 1B) được cắt từ các tấm dày 4mm được tạo ra bằng cách đúc áp lực theo ISO 293:2004 sử dụng các điều kiện được các xác định trong chương 3.3 của ISO 1872-2:2007. Môđun được đo ở tốc độ là 1mm/phút.

h) Các đặc tính bền kéo (23°C)

Độ bền kéo, bao gồm ứng suất kéo ở điểm oằn, biến dạng ở điểm oằn và độ giãn dài ở điểm đứt (tức là biến dạng kéo ở điểm đứt) được đo theo ISO 527-1 (tốc độ đầu ngang là 50mm/phút) ở nhiệt độ 23°C.

i) Thử nghiệm áp suất trên ở các ống không bị khóa (PT); sức chịu áp suất bên trong

Sức chịu áp suất bên trong đã được xác định trong thử nghiệm áp suất trên các ống SDR 11 32mm không bị khóa có chiều dài 450mm được thực hiện trong môi trường bên trong nước và môi trường bên ngoài nước theo ISO 1167-1:2006. Các đầu bịt ống loại A được sử dụng. Thời gian đến khi hư hỏng được xác định theo giờ. Các điều kiện sau đây được áp dụng: ứng suất tiếp tuyến 5,5MPa ở nhiệt độ 80°C.

2. Vật liệu

a) Ví dụ theo sáng chế Ex1

Propan (C3, 50kg/giờ), etylen (C2, 2kg/giờ), và hydrogen (H2, 10 g/giờ) được đưa vào lò phản ứng tuần hoàn thứ nhất có sức chứa 50dm³ và vận hành ở nhiệt độ 60°C và áp suất 65bar để tiến hành bước tiền polyme hóa. Ngoài ra, thành phần chất xúc tác polyme hóa dạng rắn có sẵn trên thị trường Lynx 200™ được bán bởi BASF Catalyst LLC được đưa vào lò phản ứng cùng với chất đồng xúc tác triethylalumin sao cho tỷ số nhôm với titan là 15 mol/mol. Tốc độ polyme hóa là 1,9kg/giờ.

Thế bùn được lấy ra không liên tục từ lò phản ứng tiền polyme hóa và được định hướng đến lò phản ứng tuần hoàn thứ hai có sức chứa 500dm³ và vận hành ở nhiệt độ 95°C và áp suất 65bar. Ngoài ra, propan, etylen và hydrogen được cấp vào lò phản ứng tuần hoàn thứ hai nhờ đó nồng độ etylen và tỷ lệ hydro với etylen, ví dụ Ex 1 được liệt kê trong bảng 1. Sự chia ra từng phần sản xuất, tỷ trọng và chỉ số nóng chảy của các phân đoạn polyme được tạo ra trong lò phản ứng tuần hoàn thứ hai được liệt kê trong bảng 1.

Thế bùn được lấy ra không liên tục từ lò phản ứng tuần hoàn thứ hai bằng cách sử dụng các chân đặt xiên và được định hướng đến lò phản ứng pha khí. Lò phản ứng pha khí được vận hành ở nhiệt độ 85°C và áp suất 20bar. Etylen, 1-hexen comonome, và hydro bổ sung được cấp nhờ đó nồng độ etylen, tỷ lệ của 1-hexen với etylen và tỷ lệ của hydro với etylen cũng như sự chia ra từng phần sản xuất và tỷ trọng của các polyme trong ví dụ Ex 1 được lấy ra khỏi lò phản ứng pha khí được liệt kê trong bảng 1.

Polyme thu được được làm sạch bằng nitơ (khoảng 50kg/giờ) trong khoảng thời gian 1 giờ, được làm ổn định bằng các chất làm ổn định thương mại,

1100ppm của Irganox 1010, 1100ppm Irgafos 168 và 1500ppm Ca-stearat và sau đó được ép đùn cùng với 3,0% theo trọng lượng cacbon đen thành các viên trong máy ép đùn hai trục vít quay đối lập CIM90P (được sản xuất bởi Japan Steel Works). Biên dạng nhiệt độ trong mỗi vùng là 90/120/190/250 °C.

Các đặc tính của chế phẩm được trộn được thể hiện trong bảng 1.

b) Ví dụ so sánh CE2

Loại HDPE hai kiểu đen có sẵn trên thị trường cho các ống PE100 (đối với các ống thành dày) đã được thử nghiệm như ví dụ so sánh CE2. Các đặc tính của nhựa PE100 HDPE được thể hiện trong bảng 1.

c) Sản xuất ống

Các chế phẩm được trộn của ví dụ theo sáng chế Ex1 và các ví dụ so sánh CE1 được ép đùn thành các ống SDR 11 đối với các thử nghiệm khả năng chịu áp suất trong máy ép đùn Battenfeld 1-60-35-B ở tốc độ trục vít khoảng 200 vòng/phút, và các điều kiện như được liệt kê trong bảng 2. Biên dạng nhiệt độ ở mỗi vùng thân là 220/210/210/210/210°C.

Các kết quả của các thử nghiệm ống được thể hiện trong bảng 2

Bảng 1: Các điều kiện polyme hóa

	Ex1
<u>Tiền polyme hóa:</u>	
Nhiệt độ [°C]	60
Áp suất [bar]	65
Chia thành từng phần [% theo trọng lượng]	2,3
<u>Vòng lắp:</u>	
Nhiệt độ [°C]	95
Áp suất [bar]	65
H ₂ /C ₂ [mol/kmol]	1050
nồng độ C ₂ [% mol]	2,6
Tốc độ sản xuất [kg/giờ]	37
Chia thành từng phần [% theo trọng lượng]	48,7
MFR ₂ [g/10 phút]	325
Tỷ trọng [kg/m ³]	970
<u>Pha khí:</u>	
Nhiệt độ [°C]	85
Áp suất [bar]	20
H ₂ /C ₂ [mol/kmol]	12,6
C ₆ /C ₂ [mol/kmol]	68

nồng độ C ₂ [% mol]	15	
Tốc độ sản xuất [kg/giờ]	38	
Chia thành từng phần [% theo trọng lượng]	49	
Tỷ trọng [kg/m ³]	949	
Các đặc tính của chế phẩm:	Ex. 1	CE2
Tỷ trọng [kg/m ³]	962	961
MFR ₅ [g/10 phút]	0,16	0,17
MFR ₂₁ [g/10 phút]	6,2	6,6
FRR _{21/5}	39	39
Mw [kg/mol]	285	267
Mz [kg/mol]	1885	1705
MWD (Mw/Mn)	36	19
Eta (0,05 rad/giây) [Pa.s]	234000	282000
Eta (300 rad/giây) [Pa.s]	1141	1265
SHI _{2,7/210}	109	72
SHI _{5/200}	69	49
Eta ₇₄₇ [kPa.s]	868	870
Hàm lượng C ₆ [% mol]	0,80	
Môđun kéo [MPa]	1042	1300
Độ bền kéo [MPa]	28,4	37
Ứng suất kéo ở điểm oằn [MPa]	28,4	25
Độ giãn dài ở điểm đứt [%]	640	760

Bảng 2: Các đặc tính ống

	Ex1
Ép đùn ống	
Áp suất nóng chảy, 32mm [bar]	315
Nhiệt độ nóng chảy, 32mm [°C]	200
Áp suất nóng chảy, 110mm [bar]	321
Nhiệt độ nóng chảy, 110mm [°C]	190
Thử nghiệm áp suất	
80°C, 5,5MPa [giờ]	240
Dạng hư hỏng	D

Dạng hư hỏng: D = Dạng hư hỏng dẻo

B = Dạng hư hỏng giòn

YÊU CẦU BẢO HỘ**1. Chế phẩm polyetylen bao gồm,**

nhựa nền (A) bao gồm:

copolymer của etylen và ít nhất một comonomer được chọn từ các α -olefin có từ ba đến mười hai nguyên tử cacbon,

trong đó etylen copolymer bao gồm thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1) và thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2) với thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1) có trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng thấp hơn thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2),

(B) cacbon đen với lượng nằm trong khoảng từ 1,0 đến 10% theo trọng lượng dựa trên tổng lượng của chế phẩm polyetylen, và

(C) các chất phụ gia bổ sung tùy chọn khác ngoài cacbon đen;

trong đó nhựa nền (A) có tỷ trọng nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 943kg/m³ đến bằng hoặc nhỏ hơn 957kg/m³, được xác định theo bộ tiêu chuẩn ISO 1183, và

chế phẩm có tốc độ dòng nóng chảy MFR₅ (190°C, 5kg) nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 0,12 g/10 phút đến bằng hoặc nhỏ hơn 0,20 g/10 phút, được xác định theo bộ tiêu chuẩn ISO 1133, chỉ số trượt dính mỏng SHI_{2,7/210} nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 95 đến bằng hoặc nhỏ hơn 130 và độ nhớt ở ứng suất trượt không đổi là 747Pa, η_{747} nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 700kPas đến bằng hoặc nhỏ hơn 1200kPas.

2. Chế phẩm polyetylen theo điểm 1, trong đó thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1) là etylen homopolymer.

3. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 hoặc 2, trong đó thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (190°C, 2,16kg) là nằm trong khoảng từ 200g/10 phút đến 400g/10 phút, được xác định theo bộ tiêu chuẩn ISO 1133.

4. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2) là copolymer của etylen và

comonome được chọn từ các alpha-olefin có từ ba đến mười hai nguyên tử cacbon.

5. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ theo trọng lượng của thành phần có trọng lượng phân tử thấp (A-1) so với thành phần có trọng lượng phân tử cao (A-2) nằm trong khoảng từ 45:55 đến 55:45.

6. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂₁ (190°C, 21,6kg) là nằm trong khoảng từ 5,6g/10 phút đến 7,0g/10 phút, được xác định theo bộ tiêu chuẩn ISO 1133.

7. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm có tỷ trọng nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 953kg/m³ đến bằng hoặc nhỏ hơn 967kg/m³, được xác định theo bộ tiêu chuẩn ISO 1183.

8. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm có chỉ số trượt dính mỏng SHI_{5/200} nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 50 đến bằng hoặc nhỏ hơn 100.

9. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm có ít nhất một, tốt hơn là cả hai đặc tính sau đây a) trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng, Mw, nằm trong khoảng từ 250 đến 360kg/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 260 đến 340kg/mol, và/hoặc b) trị số Mz nằm trong khoảng từ 1600 đến 2500kg/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1700 đến 2200kg/mol, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1750 đến 2150kg/mol.

10. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm có sự phân bố trọng lượng phân tử Mw/Mn, ít nhất là 25, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 50, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 45.

11. Chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm có môđun kéo bằng hoặc nhỏ hơn 1250MPa, được xác định theo bộ tiêu chuẩn ISO 527-2:1993.

12. Chế phẩm polyetylen có thể thu được bằng quy trình nhiều giai đoạn, quy trình này bao gồm:

a) polyme hóa etylen với sự có mặt của chất xúc tác Ziegler-Natta để thu được vật liệu trung gian;

b) chuyển vật liệu trung gian vào lò phản ứng pha khí

(i) cấp etylen và alpha-olefin comonome có từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon vào lò phản ứng pha khí

(ii) tiếp tục polyme hóa vật liệu trung gian

để thu được nhựa nền (A) mà bao gồm vật liệu trung gian được polyme hóa ở bước a) và vật liệu được polyme hóa ở bước b) mà có trọng lượng phân tử trung bình tính theo trọng lượng cao hơn là vật liệu trung gian của bước a), trong đó nhựa nền (A) có tỷ trọng nằm trong khoảng bằng hoặc lớn hơn 943kg/m^3 đến bằng hoặc nhỏ hơn 957kg/m^3 , được xác định theo bộ tiêu chuẩn ISO 1183;

c) ép đùn nhựa nền (A) trong sự có mặt của cacbon đen (B) với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 10% theo trọng lượng dựa trên lượng chế phẩm polyetylen, và (các) chất phụ gia bổ sung tùy chọn (C), thành chế phẩm polyetylen có tốc độ dòng nóng chảy MFR₅ (190°C, 5kg) nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 0,12 g/10 phút đến bằng hoặc nhỏ hơn 0,20 g/10 phút, được xác định theo bộ tiêu chuẩn ISO 1133 (loại II), chỉ số trượt dính mỏng SHI_{2,7/210} nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 95 đến bằng hoặc nhỏ hơn 130 và độ nhớt ở ứng suất trượt không đổi là 747 Pa, η_{747} nằm trong khoảng từ bằng hoặc lớn hơn 700 kPas đến bằng hoặc nhỏ hơn 1200 kPas.

13. Vật dụng bao gồm chế phẩm polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.

14. Vật dụng theo điểm 13 là ống hoặc đoạn nối ống, tốt hơn là ống có độ dày thành ít nhất là 60mm.