



(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)



1-0028365

(51)⁷ C08L 23/06; C08L 23/08

(13) B

(21) 1-2015-04637

(22) 09/05/2014

(86) PCT/EP2014/059579 09/05/2014

(87) WO 2014/180989 13/11/2014

(30) 13167191.9 09/05/2013 EP

(45) 25/05/2021 398

(43) 27/06/2016 339A

(73) 1. BOREALIS AG (AT)

IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19, A-1220 Vienna, Austria

2. ABU DHABI POLYMERS COMPANY LIMITED (BOROUGE) L.L.C. (AE)

Sheikh Khalifa Energy Complex, Borouge Tower, Corniche Road, P.O. Box 6925,
Abu Dhabi, United Arab Emirates

(72) BURYAK, Andrey (RU); REIN, Christian (AT); MONNISSEN, Luc (BE);
JOHNSEN, Geir Kristian (NO); CHENG, Joy (CA).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) POLYME POLYETYLEN ĐA HÌNH THÁI VÀ SẢN PHẨM ĐÚC ÁP LỰC HOẶC ĐÚC ÉP

(57) Sáng chế đề cập đến polyme polyetylen đa hình thái có MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10,0 g/10 phút, tỷ trọng bằng 940 kg/m³ hoặc lớn hơn, môđun kéo bằng 900 MPa hoặc lớn hơn và trong đó:

$$M_z/M_w \leq 0,29(M_w/M_n) + 0,8.$$

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến sản phẩm đúc áp lực hoặc đúc ép chứa polyme nêu trên và quy trình điều chế polyme này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến polyme polyetylen dùng làm sản phẩm đúc áp lực, cụ thể là dùng để sản xuất nắp và hộp. Sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất loại polyme này, sản phẩm đúc áp lực chứa polyme này và đến việc sử dụng polyme này để sản xuất sản phẩm đúc áp lực như nắp hoặc hộp. Polyetylen theo sáng chế là polyetylen đa hình thái tỷ trọng cao có phân bố khối lượng phân tử đặc biệt cho phép tạo ra sản phẩm đúc áp lực có tính chất có lợi về khả năng chống nứt do ứng suất và môđun kéo và về bề ngoài của sản phẩm (về bên ngoài).

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc đúc áp lực có thể giúp làm ra nhiều sản phẩm bao gồm sản phẩm có hình dạng tương đối phức tạp với nhiều kích thước khác nhau. Ví dụ, việc đúc áp lực thích hợp cho việc sản xuất sản phẩm là nắp và hộp trong lĩnh vực thực phẩm và đồ uống, như để làm chai đựng đồ uống có ga hoặc không có ga, hoặc cho cả lĩnh vực không phải là thực phẩm như hộp đựng mỹ phẩm và dược phẩm.

Đúc áp lực là quy trình đúc trong đó polyme được nấu chảy, và sau đó được điền đầy vào trong khuôn bằng cách phun. Trong quá trình phun ban đầu, áp suất cao được sử dụng và polyme nóng chảy bị ép. Do đó, khi phun vào trong khuôn, ban đầu polyme nóng chảy trải ra hoặc “lõng ra” để điền đầy khuôn. Tuy nhiên, khuôn có nhiệt độ thấp hơn polyme nóng chảy, và vì thế khi polyme nóng chảy nguội đi, thì hiện tượng co có xu hướng xuất hiện. Để bù trừ cho hiệu ứng này, áp suất ngược được sử dụng. Sau đó, polyme nóng chảy được làm nguội tiếp để giúp lấy sản phẩm đúc ra khỏi khuôn mà không gây ra biến dạng.

Một tính chất quan trọng của sản phẩm đúc áp lực là khả năng chống nứt do ứng suất của nó. Dễ hiểu là sản phẩm đúc áp lực theo sáng chế cần không có vết nứt theo mặt thớ và vì thế cần có khả năng chống nứt do ứng suất cao. Tuy nhiên, việc tăng khả năng chống nứt do ứng suất lại thường đi kèm với sự giảm độ bền kéo, ví dụ, môđun kéo. Cũng dễ hiểu là, tốt hơn là sản phẩm đúc áp lực phải cứng. Sự giảm môđun kéo này rất rõ đối với polyetylen tỷ trọng cao (HDPE, high density

polyethylene). Cụ thể là, các tác giả của sáng chế đã tìm ra loại HDPE mới dùng cho lĩnh vực nắp và hộp, loại HDPE này có khả năng chống nứt do ứng suất được cải thiện và môđun kéo cao. Tuy nhiên, bên cạnh đó, các cải thiện này phải có lợi cho khả năng gia công của polyme hoặc về bên ngoài của sản phẩm bất kỳ được tạo ra. Khả năng gia công phải được duy trì hoặc thậm chí được cải thiện để đáp ứng nhu cầu của khách hàng. Sản phẩm đúc áp lực được sản xuất nhanh và sự giảm bất kỳ về khả năng gia công đều có thể làm tăng thời gian sản xuất và vì thế làm giảm hiệu quả gia công.

Các tác giả của sáng chế đã phát hiện ra rằng nếu HDPE có quan hệ nhất định với tính chất khối lượng phân tử ở tốc độ dòng nóng chảy thích hợp cho việc đúc áp lực, thì có thể đạt được khả năng chống nứt do ứng suất và độ bền kéo cao. Cụ thể là, sáng chế mô tả polyme HDPE đa hình thái có khối lượng phân tử được điều chỉnh để thu được thử nghiệm độ rão có khía hoàn toàn (FNCT, full notch creep test) được cải thiện mà không làm giảm môđun kéo. FNCT theo sáng chế được cải thiện rõ ràng so với các loại polyme thương mại có tính cạnh tranh khác. Ngoài ra, nắp hoặc hộp được sản xuất bằng cách sử dụng polyme này có bề ngoài đẹp hơn, cụ thể là có điểm lỗi thấp hơn và ít sợi mảnh hơn.

Khi nắp hoặc hộp được tạo theo quy trình đúc áp lực, thường có lỗi nhỏ ở điểm phun ở phía trên của nắp. Lỗi này là phần nhô lên một chút ở phía trên của nắp và được gọi là điểm lỗi. Trong khi khó nhìn thấy nó bằng mắt thường, thì điểm lỗi này thường có thể được cảm nhận thấy ở phía trên của hầu hết các nắp và hộp. Polyme theo sáng chế giúp giảm thiểu kích thước của điểm lỗi này.

Kèm theo bản mô tả này là Fig.1 và Fig.2 thể hiện ảnh của điểm lỗi (Fig.2) thường bị kéo dài ở mức không chấp nhận được, và “điểm lỗi” thấp (thường là điểm lỗi có chiều cao nhỏ hơn 0,5 mm như được thể hiện trên Fig.1) là mục tiêu hướng tới trong công nghiệp.

Hơn thế nữa, khi quy trình đúc áp lực kết thúc, một vấn đề nữa có thể xảy ra là sự tạo thành sợi mảnh (angel hair). Sợi mảnh là sợi giống như sợi polyme tạo thành ở phía trên của nắp ở điểm phun khi nắp được lấy ra từ vôi đúc áp lực trong quy trình đúc áp lực liên tục. Nếu quy trình đúc áp lực và polyme được sử dụng không thích hợp đối với quy trình đúc áp lực, thì polyme nóng chảy có thể kéo dài ra để tạo thành sợi giống như tóc này. Polyme theo sáng chế cũng giảm đến mức tối đa sự tạo thành loại

tóc này. Fig.3 thể hiện sự tạo thành sợi mảnh trên nắp. Sợi mảnh có thể có làm ảnh hưởng nghiêm trọng đến quá trình gia công tiếp theo của nắp, ví dụ, quá trình in lên trên nắp và bề ngoài của nắp.

Sáng chế đề xuất việc sử dụng polyme có phân bố khối lượng phân tử cụ thể thông qua việc so sánh các trị số M_z , M_n và M_w của polyme. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng quan hệ đặc biệt của M_z , M_w và M_n tạo ra polyme có tính chất có lợi. Cụ thể là, tỷ số M_z/M_w phải thấp so với tỷ số M_w/M_n . Biểu thức trong điểm 1 xác định polyme có đầu cuối có khối lượng phân tử cao ít rõ rệt hơn. Tuy nhiên, điều này không ngăn được polyme có phân bố khối lượng phân tử M_w/M_n tương đối rộng.

Không bị giới hạn bởi lý thuyết, có thể là vấn đề về sợi mảnh tăng lên khi có mặt các mạch có khối lượng phân tử cao trong polyme. Có thể là do polyme theo sáng chế có đầu cuối có khối lượng phân tử cao ít rõ rệt hơn để polyme mang lại lợi ích giảm đến mức tối đa sợi mảnh. Cũng như vậy, các tác giả sáng chế gợi ý là trị số cao của M_z/M_w có thể dẫn đến việc tạo thành “điểm lồi” lớn hơn trên nắp. Vì thế, polyme theo sáng chế có thể giúp tạo ra “điểm lồi” thấp hơn.

Rõ ràng là, điểm lồi nêu trên quá nhỏ khiến việc cắt nó ra là không thực tế. Cũng như vậy, nắp được sản xuất nhanh với số lượng lớn và chi phí của việc cố gắng thực hiện quy trình cắt trên nắp có thể bị hạn chế.

Cũng có thể có được tính chất có lợi của HDPE theo sáng chế mà không làm giảm khả năng gia công. Hơn nữa, quan hệ giữa các mạch có M_w cao và M_w thấp trong polyme theo sáng chế có nghĩa là khả năng gia công của polyme theo sáng chế là rất tốt.

Trong EP-A-1940942, chế phẩm HDPE được mô tả chủ yếu là dùng cho ứng dụng đúc thổi. Chế phẩm chứa hỗn hợp của HDPE đơn hình thái và polyme đơn hình thái có M_w cao để tạo ra chế phẩm hai hình thái. Tuy nhiên, polyme này không thỏa mãn tỷ số nêu trong điểm 1.

Trong EP-A-2360192, chế phẩm HDPE được mô tả chủ yếu là dùng cho ứng dụng đúc áp lực. Chế phẩm này là hỗn hợp hai hình thái của thành phần polyme đồng nhất khối lượng phân tử thấp (LMW, low molecular weight) và thành phần khối lượng

phân tử cao (HMW), mỗi thành phần được tạo ra bởi chất xúc tác metaloxen. Chế phẩm này không thỏa mãn biểu thức: $M_z/M_w \leq 0,29 (M_w/M_n) + 0,8$.

US2008/0033111 mô tả nắp chai được làm từ nhựa polyme cụ thể có M_w/M_n ít nhất là 12. Tài liệu này không đưa ra ví dụ thực hiện bất kỳ và không nhắc đến thông số M_z/M_w .

Các tác giả của sáng chế đã so sánh polyme theo sáng chế với nhiều phương pháp đúc áp lực thương mại có môđun kéo tương đương để chứng minh là biểu thức theo điểm 1 không phải là biểu thức có thể được phát hiện ở các polyme thương phẩm và là biểu thức để tạo ra tính chất có lợi được nhấn mạnh trên đây.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất polyme polyetylen đa hình thái có MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10,0 g/10 phút, tỷ trọng bằng 940 kg/m³ hoặc lớn hơn, môđun kéo bằng 900 MPa hoặc lớn hơn và trong đó:

$$M_z/M_w \leq 0,29(M_w/M_n) + 0,8$$

Tốt hơn là, polyme polyetylen đa hình thái nêu trên chứa thành phần polyme đồng nhất có khối lượng phân tử thấp và thành phần copolyme có khối lượng phân tử cao, ví dụ, comonome alpha olefin C₃₋₁₂.

Do đó, theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất polyme polyetylen đa hình thái có thành phần polyme đồng nhất có khối lượng phân tử thấp và thành phần copolyme có khối lượng phân tử cao, ví dụ, comonome alpha olefin C₃₋₁₂ và có MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10,0 g/10 phút, tỷ trọng bằng 940 kg/m³ hoặc lớn hơn, môđun kéo bằng 900 MPa hoặc lớn hơn và trong đó:

$$M_z/M_w \leq 0,29(M_w/M_n) + 0,8.$$

Polyme theo sáng chế có tỷ số M_w/M_n lớn và tỷ số M_z/M_w nhỏ. Cấu trúc phân bố phân tử này dẫn đến việc sản phẩm đúc áp lực, và cụ thể là nắp và hộp có vẻ bề ngoài đẹp (ví dụ, điểm lồi thấp hơn và ít sợi mảnh hơn).

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất polyme polyetylen đa hình thái có MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10,0 g/10 phút, tỷ trọng bằng 940 kg/m³ hoặc lớn hơn, môđun kéo bằng 900 MPa hoặc lớn hơn, trong đó:

$$\frac{M_w^2}{M_n M_z} \geq 2,8$$

và trong đó

$$M_z/M_w \leq 0,29(M_w/M_n) + 0,8.$$

Tốt hơn là, polyme polyetylen đa hình thái nêu trên chứa thành phần polyme đồng nhất có khối lượng phân tử thấp và thành phần copolyme có khối lượng phân tử cao, ví dụ, có comonome alpha olefin C₃₋₁₂.

Do đó, theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất polyme polyetylen đa hình thái có thành phần polyme đồng nhất có khối lượng phân tử thấp và thành phần copolyme có khối lượng phân tử cao, ví dụ, comonome alpha olefin C₃₋₁₂ và có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10,0 g/10 phút, tỷ trọng bằng 940 kg/m³ hoặc lớn hơn, môđun kéo bằng 900 MPa hoặc lớn hơn, trong đó:

$$\frac{M_w^2}{M_n M_z} \geq 2,8$$

và trong đó

$$M_z/M_w \leq 0,29(M_w/M_n) + 0,8.$$

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất sản phẩm đúc áp lực hoặc đúc ép, như nắp hoặc hộp chứa polyme được xác định ở trên trong bản mô tả này. Nắp hoặc hộp này có thể có khối lượng từ 1 đến 10 g. Hơn thế nữa, nắp hoặc hộp theo sáng chế có thể có điểm lồi có chiều cao nhỏ hơn 0,5 mm, như chiều cao nhỏ hơn 0,25 mm.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất việc sử dụng polyme được xác định ở trên để sản xuất sản phẩm đúc áp lực hoặc đúc ép, như nắp hoặc hộp.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình điều chế polyetylen được xác định ở trên trong bản mô tả này, quy trình này bao gồm các bước:

polyme hóa etylen và tùy chọn ít nhất một comonome alpha olefin C₃₋₁₀ để tạo ra thành phần có khối lượng phân tử thấp (A); và sau đó

polyme hóa etylen và tùy chọn ít nhất một comonome alpha olefin C₃₋₁₀ với sự có mặt của thành phần (A) để tạo ra thành phần có khối lượng phân tử cao (B).

Sáng chế còn bao gồm sản phẩm đúc ép hoặc đúc áp lực thu được bởi quy trình nêu trên để tạo ra vật phẩm. Tốt hơn là, polyme polyetylen đa hình thái được tạo ra theo quy trình này chứa thành phần polyme đồng nhất có khối lượng phân tử thấp và thành phần copolyme có khối lượng phân tử cao, ví dụ, comonome alpha olefin C₃₋₁₂.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện nắp có một điểm lồi chấp nhận được.

Fig.2 thể hiện nắp có “điểm lồi”.

Fig.3 thể hiện sự có mặt của sợi mảnh trên nắp.

Fig.4 là đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa M_z/M_w và M_w/M_n tạo thành đường thẳng của biểu thức theo sáng chế.

Fig.5 thể hiện FNCT so với môđun kéo của polyme theo sáng chế và polyme đã biết.

Mô tả chi tiết sáng chế

Định nghĩa

Thuật ngữ M_z chỉ khối lượng phân tử trung bình Z của polyme. M_z được xác định bằng cách thiết lập cân bằng nhiệt động học trong đó các phân tử phân bố theo kích thước phân tử. M_z nhạy hơn các thông số trung bình khác đối với các phân tử lớn nhất có trong mẫu và vì thế các trị số mà các tác giả của sáng chế nêu trong sáng chế chỉ các polyme có đầu cuối có khối lượng phân tử cao ít rõ rệt hơn.

Đã phát hiện ra rằng polyme polyetylen tỷ trọng cao theo sáng chế tạo ra nguyên liệu được cải thiện để đúc nén hoặc đặc biệt là đúc áp lực, cụ thể là cho ứng dụng làm khuôn và hộp, polyme này kết hợp các tính chất cơ học rất tốt, ví dụ, về FNCT và môđun kéo có khả năng gia công và bề ngoài rất tốt, ví dụ, về điểm lồi và sợi mảnh. Trong khi các vấn đề sợi mảnh và điểm lồi không quá quan trọng khi nắp được đúc ép, thì các cải thiện mà các tác giả của sáng chế thấy được về FNCT và môđun kéo lại là quan trọng ở nắp đúc ép.

Polyme theo sáng chế là polyme etylen tỷ trọng cao đa hình thái và có thể là polyme đồng nhất etylen hoặc copolyme etylen. Cụm từ copolyme etylen có nghĩa là polyme mà phần lớn khối lượng của nó có nguồn gốc từ các đơn vị monome etylen.

Tốt hơn là, sự đóng góp của comonome lên đến 10% theo mol, tốt hơn nữa là lên đến 5% theo mol. Tuy nhiên, lý tưởng là có lượng rất thấp của comonome có mặt trong polyme theo sáng chế như 0,1 đến 2% mol, ví dụ, 0,1 đến 1% mol.

Tốt hơn là, monome hoặc các monome có thể copolyme hóa được khác là C_{3-20} , đặc biệt là C_{3-10} , comonome alpha olefin, cụ thể là comonome chưa no kiểu etylen một vị trí hoặc nhiều vị trí, cụ thể là alpha olefin C_{3-10} như propen, but-1-en, hex-1-en, oct-1-en, và 4-metyl-pent-1-en. Việc sử dụng hexen và buten được đặc biệt ưu tiên. Lý tưởng là, chỉ có một comonome có mặt.

Được ưu tiên nếu polyme theo sáng chế là copolyme và vì thế chứa etylen và ít nhất một comonome. Lý tưởng là, comonome này là 1-buten.

Polyme theo sáng chế là polyme đa hình thái và vì thế chứa ít nhất hai thành phần. Tốt hơn là, polyme theo sáng chế chứa:

(A) thành phần polyme đồng nhất hoặc copolyme etylen thứ nhất có khối lượng phân tử thấp, và

(B) thành phần polyme đồng nhất hoặc copolyme etylen thứ hai có khối lượng phân tử cao.

Nói chung, được ưu tiên nếu thành phần có khối lượng phân tử cao có Mw lớn hơn ít nhất 5000 so với thành phần có khối lượng phân tử thấp, như lớn hơn ít nhất 10.000.

HDPE theo sáng chế là polyme đa hình thái. Thông thường, chế phẩm polyetylen chứa ít nhất hai thành phần polyetylen đã được sản xuất trong các điều kiện polyme hóa khác nhau dẫn đến các khối lượng phân tử (số trung bình theo khối lượng) và phân bố khối lượng phân tử khác nhau của các phần, được gọi là "đa hình thái". Do đó, theo nghĩa này thì chế phẩm theo sáng chế là polyetylen đa hình thái. Tiếp đầu ngữ "đa" là nhiều phần polyme khác nhau mà chế phẩm bao gồm. Do đó, ví dụ, chế phẩm chỉ gồm hai thành phần được gọi là "hai hình thái".

Dạng đường cong phân bố khối lượng phân tử, nghĩa là, hình dạng bên ngoài của đồ thị của phần khối lượng của polyme làm hàm số khối lượng phân tử của nó, của polyetylen đa hình thái này sẽ có hai hoặc hơn hai trị số cực đại hoặc ít nhất được mở rộng rõ rệt so với đường cong của các phần riêng rẽ.

Ví dụ, nếu polyme được sản xuất theo quy trình nhiều giai đoạn nối tiếp nhau, việc sử dụng các thiết bị phản ứng được ghép nối tiếp và sử dụng các điều kiện khác nhau trong mỗi thiết bị phản ứng, thì các phần polyme được sản xuất trong các thiết bị phản ứng khác nhau này sẽ có phân bố khối lượng phân tử và khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng riêng của chúng. Khi đường cong phân bố khối lượng phân tử của polyme này được ghi lại, các đường cong riêng rẽ của các phần này được chồng lên đường cong phân bố khối lượng phân tử của tổng sản phẩm polyme thu được, thường tạo ra đường cong có hai hoặc hơn hai trị số cực đại riêng biệt.

Tốt hơn là, polyme theo sáng chế có MFR_2 bằng 5 g/10 phút hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 4,5 g/10 phút hoặc nhỏ hơn, như 3,5 g/10 phút hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 2,8 g/10 phút hoặc nhỏ hơn, đặc biệt là 2 g/10 phút hoặc nhỏ hơn, đặc biệt nhất là 1,5 g/10 phút hoặc nhỏ hơn, như 1,1 g/10 phút hoặc nhỏ hơn, đặc biệt hơn là 1,0 g/10 phút hoặc nhỏ hơn. Tốt hơn là, polyme có MFR_2 nhỏ nhất bằng 0,1 g/10 phút, như 0,3 g/10 phút.

Tốt hơn là, polyme theo sáng chế có MFR_{21} nằm trong khoảng từ 20 đến 100 g/10 phút, như 25 đến 90 g/10 phút, tốt hơn nữa là 30 đến 80 g/10 phút, tốt nhất là 30 đến 60 g/10 phút.

Tốt hơn là, polyme theo sáng chế có MFR_5 nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 g/10 phút, như 0,8 đến 15 g/10 phút, tốt hơn là 1 đến 10 g/10 phút.

Tốt hơn là, tỷ trọng của polyme bằng 940 kg/m^3 hoặc lớn hơn. Vì thế, polyme theo sáng chế là polyetylen tỷ trọng cao, HDPE. Tốt hơn nữa là, polyme có tỷ trọng bằng 945 kg/m^3 hoặc lớn hơn, còn tốt hơn nữa là bằng 950 kg/m^3 hoặc lớn hơn, còn tốt hơn nữa là bằng 952 kg/m^3 hoặc lớn hơn, và tốt nhất là bằng 954 kg/m^3 hoặc lớn hơn.

Hơn nữa, tốt hơn là tỷ trọng của polyme bằng 970 kg/m^3 hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là bằng 965 kg/m^3 hoặc thấp hơn. Khoảng tỷ trọng lý tưởng là từ 950 đến 960 kg/m^3 .

Tốt hơn là, polyme theo sáng chế có môđun kéo bằng ít nhất 900 kPa, tốt hơn nữa là ít nhất 910 kPa.

Tốt hơn là, polyme có khả năng chống nứt do ứng suất môi trường được xác định theo FNCT bằng 30 giờ hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 40 giờ hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 50 giờ hoặc lớn hơn.

Cụ thể là, polyme theo sáng chế có cả môđun kéo bằng ít nhất 900 MPa và FNCT bằng 50 giờ hoặc lớn hơn.

Dễ hiểu là khối lượng phân tử và phân bố phân tử của polyme theo sáng chế là quan trọng. Tốt hơn là, polyme polyetylen có M_w/M_n theo phân bố khối lượng phân tử, là tỷ số của khối lượng phân tử trung bình khối M_w và khối lượng phân tử trung bình số M_n , bằng 10 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 12 hoặc lớn hơn, còn tốt hơn nữa là bằng 14 hoặc lớn hơn.

Tốt hơn là, polyme có M_w/M_n bằng 30 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là bằng 25 hoặc nhỏ hơn.

Tốt hơn là, khối lượng phân tử trung bình khối M_w của polyme bằng ít nhất 50 kD, tốt hơn nữa là ít nhất 80 kD, và tốt nhất là ít nhất 100 kD. Hơn nữa, tốt hơn là M_w của chế phẩm bằng tối đa 300 kD, tốt hơn nữa là 275 kD.

Tốt hơn là, tỷ số M_z/M_w không lớn hơn 8,0, tốt hơn nữa là không lớn hơn 7,0, đặc biệt là không lớn hơn 6,5. Tốt hơn là, tỷ số M_z/M_w bằng ít nhất 3,0, tốt hơn nữa là ít nhất 3,5. Tốt hơn là, trị số thực tế của M_z nằm trong khoảng từ 400kD đến 700kD, như từ 450 kD đến 600 kD.

Tốt hơn là, trị số của M_w^2/M_nM_z bằng ít nhất 2,8, như ít nhất 2,9, đặc biệt là ít nhất 3,0. Tốt hơn là, trị số này không vượt quá 5,0.

Tốt hơn là, trị số của biểu thức $0,29(M_w/M_n) + 0,8$ nằm trong khoảng từ 4,25 đến 6,25 nghĩa là trị số của M_z/M_w cần nhỏ hơn trị số này.

Cụ thể là, được ưu tiên nếu M_z/M_w ít nhất nhỏ hơn 0,25, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 0,5, đặc biệt là nhỏ hơn 0,75, tốt nhất là nhỏ hơn 1,0 so với trị số của $0,29M_w/M_n + 0,8$.

Theo một phương án khác, tốt hơn là trị số của bất phương trình là như dưới đây:

$$(1,05 M_z)/M_w \leq (0,29M_w/M_n) + 0,8$$

$$(1,1 M_z)/M_w \leq (0,29M_w/M_n) + 0,8$$

$$(1,15 M_z)/M_w \leq (0,29M_w/M_n) + 0,8; \text{ hoặc thậm chí}$$

$$(1,2 M_z)/M_w \leq (0,29M_w/M_n) + 0,8$$

Vì thế, các bất phương trình này nhấn mạnh là sự chênh lệch giữa trị số của M_z/M_w và $(0,29M_w/M_n) + 0,8$ là đáng kể.

Các quan hệ khối lượng phân tử này theo điểm 1 xác định polyetylen tỷ trọng cao có nồng độ cao hơn của hàm lượng cao hơn của các mạch có khối lượng phân tử thấp và hàm lượng thấp hơn của các mạch có khối lượng phân tử cao. Trong khi điều này ảnh hưởng đến trị số M_z , thì trị số M_w/M_n vẫn không bị ảnh hưởng. Việc đặt trọng số của phân bố khối lượng phân tử xảy ra dẫn đến tính chất có lợi mà các tác giả của sáng chế nêu trong đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế này.

Như nêu trên, tốt hơn là polyme theo sáng chế chứa thành phần có khối lượng phân tử thấp (A) và thành phần có khối lượng phân tử cao (B). Tỷ lệ khối lượng của thành phần (A) với thành phần (B) trong chế phẩm nằm trong khoảng từ 30:70 đến 70:30, tốt hơn nữa là từ 35:65 đến 65:35, tốt nhất là từ 40:60 đến 60:40. Theo một số phương án, tỷ số này có thể nằm trong khoảng từ 45 đến 55% khối lượng thành phần (A) và 55 đến 45% khối lượng thành phần (B), như 45 đến 52% khối lượng thành phần (A) và 55 đến 48% khối lượng thành phần (B). Tuy nhiên, đã phát hiện là kết quả tốt nhất thu được khi thành phần có HMW có mặt với tỷ lệ phần trăm tương tự hoặc thậm chí còn cao hơn, ví dụ, 50 đến 54% khối lượng thành phần có HMW (B) và 50 đến 46% khối lượng thành phần (A).

Cả thành phần (A) lẫn (B) đều có thể là copolyme etylen hoặc polyme đồng nhất etylen, mặc dù tốt hơn là ít một trong số các thành phần này là copolyme etylen. Tốt hơn là, polyme chứa polyme đồng nhất etylen và thành phần copolyme etylen.

Nếu một trong số các thành phần là polyme đồng nhất etylen, tốt hơn là thành phần này là thành phần có khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng (M_w) thấp hơn, nghĩa là, thành phần (A). Vì thế, polyme lý tưởng là thành phần polyme đồng nhất có khối lượng phân tử thấp (A) có thành phần có khối lượng phân tử cao (B), lý tưởng là thành phần có khối lượng phân tử cao hơn là etylen buten.

Tốt hơn là, thành phần có khối lượng phân tử thấp (A) có MFR₂ bằng 10 g/10 phút hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 50 g/10 phút hoặc lớn hơn, và tốt nhất là 100 g/10 phút hoặc lớn hơn.

Hơn nữa, tốt hơn là thành phần (A) có MFR₂ bằng 1000 g/10 phút hoặc thấp hơn, tốt hơn là 800 g/10 phút hoặc thấp hơn, và tốt nhất là 600 g/10 phút hoặc thấp hơn.

Tốt hơn là, khối lượng phân tử trung bình khối Mw của thành phần (A) bằng 10 kD hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 20 kD hoặc lớn hơn. Tốt hơn là, Mw của thành phần (A) bằng 90 kD hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 80 kD hoặc thấp hơn, và tốt nhất là bằng 70 kD hoặc thấp hơn.

Tốt hơn là, thành phần (A) là polyme đồng nhất hoặc copolyme etylen có tỷ trọng bằng ít nhất 965 kg/m³.

Tốt nhất là, thành phần (A) là polyme đồng nhất etylen. Nếu thành phần (A) là copolyme, tốt hơn là comonome này là 1-buten. Hàm lượng comonome của thành phần (A), nếu nó là copolyme, thì tốt hơn là rất nhỏ, như nhỏ hơn 0,2% mol, tốt hơn là nhỏ hơn 0,1% mol, đặc biệt là nhỏ hơn 0,05% mol. Vì thế, lựa chọn ưu tiên hơn đối với thành phần (A) là polyme đồng nhất hoặc copolyme có hàm lượng comonome rất nhỏ, như nhỏ hơn 0,2% mol, tốt hơn là nhỏ hơn 0,1 % mol, đặc biệt là nhỏ hơn 0,05% mol. Sau đó, tốt hơn là thành phần (B) có Mw cao hơn là copolyme.

Tốt hơn là, thành phần có khối lượng phân tử cao (B) có Mw bằng 60 kD hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 100 kD hoặc lớn hơn. Hơn nữa, tốt hơn là thành phần (B) có Mw bằng 500 kD hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là bằng 400 kD hoặc thấp hơn.

Tốt hơn là, thành phần (B) là polyme đồng nhất hoặc copolyme etylen có tỷ trọng nhỏ hơn 965 kg/m³.

Tốt nhất là, thành phần (B) là copolyme. Copolyme etylen được ưu tiên sử dụng alpha-olefin (ví dụ, alpha-olefin C₃₋₁₂) làm comonome. Ví dụ về alpha-olefin thích hợp bao gồm but-1-en, hex-1-en và oct-1-en. But-1-en là comonome được ưu tiên đặc biệt.

Trong bản mô tả này, nếu các đặc điểm của thành phần (A) và/hoặc (B) của chế phẩm theo sáng chế được cho trước, thì các trị số nêu trên thường có giá trị trong các trường hợp trong đó chúng có thể được xác định trực tiếp trên thành phần tương ứng, ví dụ, khi thành phần này được sản xuất riêng rẽ hoặc được sản xuất trong giai đoạn thứ nhất của quy trình nhiều giai đoạn. Tuy nhiên, chế phẩm cũng có thể và tốt hơn là được sản xuất theo quy trình nhiều giai đoạn, trong đó, ví dụ, thành phần (A) và (B)

được sản xuất trong các giai đoạn tiếp theo. Trong trường hợp này, tính chất của các thành phần được sản xuất trong bước thứ hai (hoặc các bước tiếp theo) của quy trình nhiều giai đoạn hoặc có thể được suy ra từ các polyme được sản xuất riêng rẽ trong một giai đoạn bằng cách sử dụng các điều kiện polyme hóa tương tự (ví dụ, nhiệt độ, áp suất riêng phần của chất phản ứng/chất pha loãng, môi trường huyền phù, thời gian phản ứng tương tự) so với giai đoạn của quy trình nhiều giai đoạn trong đó thành phần được sản xuất, và bằng cách sử dụng chất xúc tác mà polyme đã được sản xuất trước đó không có trên đó. Theo cách khác, tính chất của các thành phần được sản xuất trong giai đoạn cao hơn của quy trình nhiều giai đoạn cũng có thể tính được, ví dụ, theo B. Hagström, Conference on Polymer Processing (Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, từ ngày 19 đến 21 tháng 8, năm 1997, 4:13.

Do đó, mặc dù không xác định được trực tiếp trên sản phẩm của quy trình nhiều giai đoạn, nhưng tính chất của các thành phần được sản xuất trong các giai đoạn cao hơn của quy trình nhiều giai đoạn này có thể được xác định bằng cách sử dụng một trong hoặc cả hai phương pháp nêu trên. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ có thể chọn ra phương pháp thích hợp.

Trong bản mô tả này, polyetylen đa hình thái (ví dụ, hai hình thái) được mô tả ở trên có thể được sản xuất bằng cách pha trộn cơ học hai hoặc nhiều hơn hai polyetylen (ví dụ, polyetylen đơn hình thái) có trị số cực đại khác nhau ở giữa trong phân bố khối lượng phân tử của chúng. Polyetylen đơn hình thái dùng để pha trộn có thể mua được trên thị trường hoặc có thể được điều chế bằng cách sử dụng quy trình thông thường bất kỳ đã biết đối với người có kiến thức trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Trong bản mô tả này, mỗi trong số các polyetylen này được sử dụng trong hỗn hợp và/hoặc chế phẩm polyme cuối cùng có thể có tính chất được mô tả ở trên đối với thành phần có khối lượng phân tử thấp hơn, thành phần có khối lượng phân tử cao hơn và chế phẩm, một cách tương ứng.

Tốt hơn là quy trình theo sáng chế bao gồm các bước:

polyme hóa etylen và tùy chọn ít nhất một comonome alpha olefin C_{3-10} để tạo ra thành phần có khối lượng phân tử thấp (A); và sau đó

polyme hóa etylen và tùy chọn ít nhất một comonome alpha olefin C₃₋₁₀ với sự có mặt của thành phần (A) để tạo ra thành phần có khối lượng phân tử cao (B).

Được ưu tiên nếu ít nhất một thành phần được sản xuất trong phản ứng ở pha khí.

Ưu tiên hơn nữa nếu một trong số thành phần (A) và (B) của chế phẩm polyetylen, tốt hơn là thành phần (A), được sản xuất trong phản ứng trong huyền phù đặc, tốt hơn là trong thiết bị phản ứng kiểu vòng, và một trong số thành phần (A) và (B), tốt hơn là thành phần (B), được sản xuất trong phản ứng trong pha khí.

Tốt hơn là, polyetylen đa hình thái chế phẩm có thể được sản xuất bằng cách polyme hóa trong điều kiện tạo ra sản phẩm polyme đa hình thái (ví dụ, hai hình thái), ví dụ, sử dụng hệ hoặc hỗn hợp xúc tác có hai hoặc nhiều hơn hai vị trí xúc tác khác nhau, mỗi vị trí thu được từ vị trí xúc tác tiền thân riêng của nó, hoặc bằng cách sử dụng hai hoặc nhiều hơn hai giai đoạn, nghĩa là, quy trình polyme hóa nhiều giai đoạn có các điều kiện xử lý khác nhau trong các giai đoạn hoặc vùng khác nhau (ví dụ, nhiệt độ, áp suất, môi trường polyme hóa, áp suất riêng phần của hydro, v.v. khác nhau).

Tốt hơn là, chế phẩm đa hình thái (ví dụ, hai hình thái) được sản xuất bằng cách polyme hóa etylen theo nhiều giai đoạn, ví dụ, bằng cách sử dụng nhiều thiết bị phản ứng, tốt hơn là với việc bổ sung tùy chọn của comome chỉ trong (các) thiết bị phản ứng dùng để sản xuất (các) thành phần có khối lượng phân tử cao hơn/cao nhất hoặc các comonome khác nhau dùng trong mỗi giai đoạn. Quy trình nhiều giai đoạn được định nghĩa là quy trình polyme hóa trong đó polyme chứa hai hoặc nhiều hơn hai thành phần được sản xuất bằng cách tạo ra một hoặc ít nhất hai thành phần polyme trong một giai đoạn phản ứng riêng biệt, thường là trong các điều kiện phản ứng khác nhau trong mỗi giai đoạn, với sự có mặt của sản phẩm phản ứng của giai đoạn trước đó chứa chất xúc tác polyme hóa. Phản ứng polyme hóa dùng trong mỗi giai đoạn có thể bao gồm phản ứng polyme đồng nhất hóa hoặc copolyme hóa etylen thông thường, ví dụ, polyme hóa trong pha khí, pha huyền phù đặc, pha lỏng, bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng thông thường, ví dụ, thiết bị phản ứng kiểu vòng, thiết bị phản ứng trong pha khí, thiết bị phản ứng gián đoạn, v.v.. (ví dụ, xem WO97/44371 và WO96/18662).

Chế phẩm polyme được sản xuất theo quy trình nhiều giai đoạn còn được thiết kế dưới dạng hỗn hợp “tại chỗ”.

Do đó, tốt hơn là thành phần (A) và (B) của chế phẩm polyetylen được sản xuất trong các giai đoạn khác nhau của quy trình nhiều giai đoạn.

Tốt hơn là, quy trình nhiều giai đoạn bao gồm ít nhất một giai đoạn phản ứng trong pha khí trong đó, tốt hơn là thành phần (B) được sản xuất.

Ưu tiên hơn nữa nếu thành phần (B) được sản xuất trong giai đoạn tiếp theo với sự có mặt của thành phần (A) đã được sản xuất trong giai đoạn trước đó.

Đã biết là để sản xuất polyme olefin đa hình thái, cụ thể là hai hình thái, như polyetylen đa hình thái, theo quy trình nhiều giai đoạn sử dụng hai hoặc nhiều hơn hai thiết bị phản ứng được ghép nối tiếp. Đối với trường hợp của kỹ thuật trước đây, có thể chú ý đến EP 517 868, được kết hợp vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn, bao gồm tất cả các phương án ưu tiên của nó được mô tả trong bản mô tả này, là quy trình nhiều giai đoạn được ưu tiên để sản xuất chế phẩm polyetylen theo sáng chế.

Tốt hơn là, các giai đoạn polyme hóa chính của quy trình nhiều giai đoạn để sản xuất chế phẩm theo sáng chế như được mô tả trong EP 517 868, nghĩa là, việc sản xuất thành phần (A) và (B) được thực hiện khi kết hợp polyme hóa trong huyền phù đặc của thành phần (A)/polyme hóa trong pha khí của thành phần (B). Tốt hơn là, việc polyme hóa trong huyền phù đặc được tiến hành trong thiết bị được gọi là thiết bị phản ứng kiểu vòng. Ưu tiên hơn nữa, giai đoạn polyme hóa trong huyền phù đặc diễn ra trước giai đoạn phản ứng trong pha khí.

Tùy chọn và có lợi nếu, các giai đoạn polyme hóa chính có thể diễn ra trước bởi sự polyme hóa sơ bộ, trong trường hợp này lên đến 20% khối lượng, tốt hơn là 1 đến 10% khối lượng, tốt hơn nữa là 1 đến 5% khối lượng, tổng chế phẩm được sản xuất. Tốt hơn là, chất tiền polyme là polyme đồng nhất etylen (PE tỷ trọng cao). Trong bước polyme hóa sơ bộ, tốt hơn là tất cả chất xúc tác được nạp vào trong thiết bị phản ứng kiểu vòng và việc polyme hóa sơ bộ được tiến hành như việc polyme hóa trong huyền phù đặc. Việc polyme hóa sơ bộ này dẫn đến ít hạt mịn hơn được tạo ra trong các thiết bị phản ứng dưới đây và cuối cùng thu được sản phẩm đồng nhất hơn.

Chất xúc tác polyme hóa bao gồm chất xúc tác phối trí của kim loại chuyển tiếp, như Ziegler-Natta (ZN), metaloxen, phi metaloxen, chất xúc tác chứa Cr, v.v.. Chất xúc tác có thể được mang, ví dụ, bởi các chất mang thông thường bao gồm silic

oxit, chất mang chứa Al và chất mang gốc magie diclorua. Tốt hơn là, chất xúc tác là chất xúc tác ZN, tốt hơn nữa là chất xúc tác là chất xúc tác ZN được mang bởi silic oxit.

Tốt hơn là, chất xúc tác Ziegler-Natta còn chứa cả hợp chất kim loại thuộc nhóm 4 (đánh số nhóm theo hệ thống IUPAC mới), tốt hơn là titan, magie diclorua và nhôm.

Chất xúc tác có thể mua được trên thị trường hoặc được sản xuất theo hoặc dựa vào tài liệu. Để điều chế chất xúc tác ưu tiên dùng trong sáng chế, có thể tham khảo WO2004055068 và WO2004055069 của Borealis, EP 0 688 794 và EP 0 810 235. Toàn bộ nội dung của các tài liệu này được kết hợp trong bản mô tả này để tham khảo, cụ thể là liên quan đến các phương án chung và tất cả các phương án ưu tiên của các chất xúc tác được mô tả trong bản mô tả này cũng như các phương pháp sản xuất chất xúc tác. Chất xúc tác Ziegler-Natta được ưu tiên đặc biệt được mô tả trong EP 0 810 235.

Thành phẩm thu được gồm hỗn hợp trộn ngẫu nhiên của các polyme của hai hoặc hơn hai thiết bị phản ứng, các đường cong phân bố khối lượng phân tử khác nhau của các polyme này cùng tạo thành đường cong phân bố khối lượng phân tử có trị số cực đại rộng hoặc hai hoặc hơn hai trị số cực đại, nghĩa là, thành phẩm là hỗn hợp polyme hai hình thái hoặc đa hình thái.

Được ưu tiên nếu nhựa cơ sở, nghĩa là, toàn bộ các cấu phần polyme, của chế phẩm theo sáng chế là hỗn hợp polyetylen hai hình thái gồm thành phần (A) và (B), tùy chọn còn chứa cả một lượng nhỏ thành phần polyme hóa sơ bộ như được mô tả ở trên. Cũng ưu tiên nếu hỗn hợp polyme hai hình thái này đã được sản xuất bằng cách polyme hóa như được mô tả ở trên trong các điều kiện polyme hóa khác nhau trong hai hoặc hơn hai thiết bị phản ứng polyme hóa được kết nối nối tiếp. Do đó, do thu được độ linh hoạt của điều kiện phản ứng, ưu tiên nhất là sự polyme hóa được thực hiện trong thiết bị phản ứng kiểu vòng/kết hợp với thiết bị phản ứng trong pha khí.

Tốt hơn là, điều kiện polyme hóa trong phương pháp hai giai đoạn được ưu tiên được chọn sao cho polyme phân tử tương đối thấp không có hàm lượng comonome được sản xuất trong một giai đoạn, tốt hơn là giai đoạn thứ nhất, do hàm lượng cao của chất chuyển mạch (khí hydro), trong khi đó polyme phân tử cao có hàm lượng

comonome được sản xuất trong một giai đoạn khác, tốt hơn là giai đoạn thứ hai. Tuy nhiên, thứ tự của các giai đoạn này có thể đảo ngược.

Theo phương án ưu tiên của quá trình polyme hóa trong thiết bị phản ứng kiểu vòng tiếp sau là thiết bị phản ứng trong pha khí, tốt hơn là nhiệt độ polyme hóa trong thiết bị phản ứng kiểu vòng bằng 85 đến 115°C, tốt hơn nữa là bằng 90 đến 105°C, và tốt nhất là bằng 92 đến 100°C, và nhiệt độ trong thiết bị phản ứng trong pha khí tốt hơn là bằng 70 đến 105°C, tốt hơn nữa là bằng 75 đến 100°C, và tốt nhất là bằng 82 đến 97°C.

Chất chuyển mạch, tốt hơn là hydro, khi cần được bổ sung vào các thiết bị phản ứng, và tốt hơn là 100 đến 800 mol H₂/kmol etylen được bổ sung vào thiết bị phản ứng, khi thành phần có LMW được sản xuất trong thiết bị phản ứng này, và 50 đến 500 mol H₂/kmol etylen được bổ sung vào thiết bị phản ứng trong pha khí khi thiết bị phản ứng này sản xuất thành phần có HMW.

Để sản xuất chế phẩm theo sáng chế, tốt hơn là sử dụng bước trộn lẫn, trong đó chế phẩm từ nhựa cơ sở, nghĩa là, hỗn hợp thường thu được dưới dạng bột nhựa cơ sở từ thiết bị phản ứng, được ép đùn trong máy ép đùn và sau đó được tạo hạt thành hạt polyme theo cách đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Chế phẩm polyetylen còn có thể chứa lượng nhỏ các chất phụ gia như chất màu, chất tạo nhân, chất chống tĩnh điện, chất độn, chất chống oxy hóa, v.v., thường với lượng lên đến 10% khối lượng, tốt hơn là lên đến 5% khối lượng.

Tùy chọn, các chất phụ gia hoặc các thành phần polyme khác có thể được bổ sung vào chế phẩm trong bước trộn lẫn với lượng như được mô tả ở trên. Tốt hơn là, chế phẩm theo sáng chế thu được từ thiết bị phản ứng được trộn lẫn trong máy đùn cùng với các chất phụ gia theo cách đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Polyme polyetylen theo sáng chế cũng có thể được kết hợp với các thành phần polyme khác như các polyme khác theo sáng chế, với các HDPE khác hoặc với các polyme khác như LLDPE hoặc LDPE. Tuy nhiên, tốt hơn là sản phẩm theo sáng chế như nắp và hộp chứa ít nhất 90% khối lượng của polyme theo sáng chế, như ít nhất 95% khối lượng. Theo một phương án, sản phẩm gồm chủ yếu polyme theo sáng chế. Thuật ngữ gồm chủ yếu có nghĩa là polyme theo sáng chế chỉ là polyolefin “không bổ

sung chất phụ gia”. Tuy nhiên, dễ hiểu là polyme này có thể chứa các chất phụ gia của polyme tiêu chuẩn mà một số chúng có thể được mang trên polyolefin (cái gọi là hạt chủ được biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này). Thuật ngữ gồm chủ yếu không loại trừ sự có mặt của chất phụ gia được mang này.

Ứng dụng

Hơn nữa, sáng chế đề cập đến sản phẩm đúc áp lực hoặc đúc ép, tốt hơn là nắp hoặc hộp, chứa chế phẩm polyetylen được mô tả ở trên và đến việc sử dụng chế phẩm polyetylen này để sản xuất sản phẩm đúc áp lực hoặc đúc ép, tốt hơn là nắp hoặc hộp, tốt hơn là, đến sản phẩm đúc áp lực.

Trong bản mô tả này, việc đúc áp lực chế phẩm được mô tả ở trên có thể được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị đúc áp lực thông thường bất kỳ. Quy trình đúc áp lực tiêu biểu có thể được thực hiện nhiệt độ nằm trong khoảng từ 190 đến 275°C.

Hơn nữa, sáng chế còn đề cập đến sản phẩm đúc ép, tốt hơn là sản phẩm nắp hoặc hộp, chứa polyme polyetylen được mô tả ở trên và đến việc sử dụng polyme polyetylen này để sản xuất sản phẩm đúc ép, tốt hơn là nắp hoặc hộp.

Tốt hơn là, chế phẩm theo sáng chế được sử dụng để sản xuất sản phẩm nắp hoặc hộp.

Như nêu trên, nắp và hộp theo sáng chế có ưu điểm không chỉ do tính chất FNCT và môđun kéo cao của chúng, mà còn do chúng làm giảm tối đa sự tạo thành sợi mảnh và điểm lỗi. Do đó, được ưu tiên nếu quy trình đúc áp lực bất kỳ không dẫn đến việc tạo thành sợi mảnh.

Cũng được ưu tiên nếu nắp chứa polyme theo sáng chế có điểm lỗi có chiều cao nhỏ hơn 0,5 mm, như 250 micromet hoặc nhỏ hơn, ví dụ, 200 micromet hoặc nhỏ hơn như 100 micromet hoặc nhỏ hơn. Lý tưởng là, điểm lỗi này nhỏ đến mức mà người ta không cảm thấy nó ở phía trên nắp hoặc hộp.

Nắp và hộp theo sáng chế có kích thước thông thường, vì thế được thiết kế cho cả chai và vật đựng tương tự. Đường kính ngoài của chúng nằm trong khoảng từ 2 đến 8 cm (được xác định trên phần trên liền của nắp) tùy thuộc vào hộp và có ren. Chiều cao của nắp có thể bằng 0,8 đến 3 cm.

Nắp và hộp có thể có dải xé mở mà nắp tách khỏi đó trong lần mở đầu tiên như được biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này. Nắp cũng có thể có miếng lót.

Dễ hiểu là thông số bất kỳ được nêu trên được xác định theo thử nghiệm chi tiết được nêu dưới đây. Đối với thông số bất kỳ nếu phương án hẹp và rộng hơn được bộc lộ, thì các phương án này được bộc lộ có liên quan đến phương án hẹp và rộng hơn của các thông số khác.

Dưới đây sáng chế sẽ được mô tả dựa vào các ví dụ và hình vẽ không giới hạn sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phương pháp thử nghiệm:

Tốc độ dòng nóng chảy

Tốc độ dòng nóng chảy (melt flow rate: MFR) được xác định theo ISO 1133 và được tính theo g/10 phút. MFR chỉ báo độ nhớt ở trạng thái nóng chảy của polyme. MFR được xác định ở nhiệt độ 190°C đối với PE. Tải trọng mà dưới đó tốc độ dòng nóng chảy được xác định thường được chỉ báo dưới dạng chỉ số dưới, ví dụ, MFR₂ được xác định dưới tải trọng 2,16 kg (điều kiện D), MFR₅ được xác định dưới tải trọng 5 kg (điều kiện T) hoặc MFR₂₁ được xác định dưới tải trọng 21,6 kg (điều kiện G).

FRR theo lượng (flow rate ratio: tỷ số tốc độ dòng) chỉ báo phân bố khối lượng phân tử và chỉ tỷ số tốc độ dòng ở các tải trọng khác nhau. Do đó, FRR_{21/2} chỉ trị số của MFR₂₁/MFR₂.

Tỷ trọng

Tỷ trọng của polyme được xác định theo ISO 1183/1872-2B.

Đối với mục đích của sáng chế, tỷ trọng của hỗn hợp có thể được tính từ mật độ của các thành phần theo công thức:

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

trong đó ρ_b là tỷ trọng của hỗn hợp,

w_i là phần khối lượng của thành phần “i” trong hỗn hợp, và

ρ_i là tỷ trọng của thành phần “i”.

Định lượng vi cấu trúc bằng quang phổ NMR

Quang phổ định lượng bằng cộng hưởng từ hạt nhân (nuclear-magnetic resonance: NMR) được sử dụng để định lượng hàm lượng comonome của các polyme.

Các quang phổ định lượng bằng NMR của $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ được ghi ở trạng thái nóng chảy bằng cách sử dụng quang phổ kế NMR Bruker Advance III 500 làm việc ở tần số 500,13 và 125,76 MHz đối với ^1H và ^{13}C một cách tương ứng. Tất cả các quang phổ này được ghi bằng cách sử dụng đầu dò quay góc ma thuật (magic-angle spinning: MAS) có đường kính 7 mm được tối ưu hóa sử dụng ^{13}C ở nhiệt độ 150°C sử dụng khí nitơ đối với tất cả các khí nén. Khoảng 200 mg vật liệu được đóng vào trong rôto MAS từ zirconi có đường kính ngoài bằng 7 mm và quay ở tần số 4 kHz. Kích thích xung đơn tiêu chuẩn được sử dụng bằng cách sử dụng NOE chuyển tiếp với độ trễ chu trình ngắn bằng 3 giây {pollard04, klimke06} và sơ đồ khử ghép RS-HEPT{fillip05, griffin07}. Tổng cộng 1024 (1k) chuyển tiếp thu được trên mỗi quang phổ. Việc thiết đặt này được chọn do độ nhạy cao của nó đối với hàm lượng comonome thấp.

Các quang phổ định lượng bằng NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ được xử lý, được tích phân và tính chất định lượng được xác định bằng cách sử dụng chương trình tự động phân tích quang phổ theo khách hàng. Tất cả các thay đổi hóa học được tham chiếu trong với tín hiệu của metylen khối (δ^+) ở 30,00 phần triệu {randall89}.

Tín hiệu đặc trưng tương ứng với lượng kết hợp của 1-buten được quan sát (randall89) và tất cả các hàm lượng được tính cho tất cả các monome khác có trong polyme.

Tín hiệu đặc trưng thu được từ lượng kết hợp của 1-buten phân lập, nghĩa là, chuỗi comonome EEBEE, được quan sát. Lượng kết hợp của 1-buten phân lập được định lượng bằng cách sử dụng tích phân của tín hiệu ở 39,84 phần triệu được gán cho các vị trí $*\text{B}2$, tính cho số lượng vị trí trình báo cho mỗi comonome:

$$B = I_{*\text{B}2}$$

Nếu không có các tín hiệu khác chỉ báo các trình tự comonome khác, nghĩa là, lượng kết hợp comonome nối tiếp được quan sát, thì tổng hàm lượng comonome 1-buten được tính chỉ dựa vào số lượng trình tự 1-buten phân lập:

$$B_{\text{tổng}} = B$$

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

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

Tổng hàm lượng comonome etylen được tính dựa vào tín hiệu của metylen khối và tính cho các đơn vị etylen có trong các trình tự comonome được quan sát hoặc nhóm kết thúc khác:

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

Sau đó, tổng tỷ lượng mol của 1-buten trong polyme được tính như dưới đây:

$$f_B = (B_{\text{tổng}} / (E_{\text{tổng}} + B_{\text{tổng}}))$$

Tổng lượng kết hợp comonome của 1-buten theo phần % mol được tính từ tỷ lượng mol theo cách thông thường:

$$B [\% \text{ mol}] = 100 \cdot f_B$$

Tổng lượng kết hợp comonome của 1-buten theo % khối lượng được tính từ tỷ lượng mol theo cách chuẩn:

$$B [\% \text{ khối lượng}] = 100 \cdot (f_B \cdot 56,11) / ((f_B \cdot 56,11) + (f_H \cdot 84,16) + ((1 - (f_B + f_H)) \cdot 28,05))$$

klimke06

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

pollard04

Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004;37:813.

filip05

Filip, X., Tripon, C., Filip, C., J. Mag. Resn. 2005, 176, 239

griffin07

Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., và Brown, S.P., Mag. Res. in Chem. 2007 45, S1, S198

randall89

J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.

Khối lượng phân tử

Số trung bình của khối lượng phân tử, phân bố khối lượng phân tử (M_n , M_w , M_z , MWD).

Số trung bình của khối lượng phân tử (M_z , M_w và M_n), phân bố khối lượng phân tử (molecular weight distribution: MWD) và độ rộng của nó, được mô tả bằng chỉ số đa phân tán, $PDI = M_w/M_n$ (trong đó M_n là khối lượng phân tử trung bình theo số và M_w là khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng) được xác định bằng phép sắc ký thẩm gel (Gel Permeation Chromatography: GPC) theo ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 và ASTM D 6474-12 sử dụng các công thức dưới đây:

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

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

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

Đối với khoảng thể tích rửa giải không đổi ΔV_i , trong đó A_i , và M_i là diện tích lát qua đỉnh sắc ký và khối lượng phân tử (MW) của polyolefin, lần lượt liên quan đến thể tích rửa giải, V_i , trong đó N bằng số lượng điểm dữ liệu thu được từ biểu đồ sắc ký giữa các giới hạn tích phân.

Dụng cụ GPC ở nhiệt độ cao, được trang bị hoặc bộ phát hiện hồng ngoại (infrared: IR) (IR4 hoặc IR5 của PolymerChar (Valencia, Tây Ban Nha) hoặc khúc xạ kế vi sai (RI) của Agilent Technologies, được trang bị 3 cột bảo vệ Agilent-PLgel Olexis và 1 cột Agilent-PLgel Olexis được sử dụng. Để làm dung môi và pha động, 1,2,4-triclobenzen (TCB) được ổn định bằng 250 mg/l 2,6-di tert butyl-4-metyl-phenol) được sử dụng. Hệ thống sắc ký được vận hành ở nhiệt độ 160°C và với tốc độ dòng không đổi bằng 1 mL/phút. 200 μ l dung dịch mẫu được phun cho mỗi lần phân

tích. Việc thu thập dữ liệu được tiến hành bằng cách sử dụng hoặc phần mềm Agilent Cirrus phiên bản 3.3 hoặc phần mềm điều khiển IR PolymerChar GPC.

Bộ cột (sắc ký) được hiệu chuẩn bằng cách sử dụng phương pháp hiệu chuẩn vạn năng (theo ISO 16014-2:2003) bằng 19 chất chuẩn polystyren (PS) có MWD hẹp nằm trong khoảng từ 0,5 kg/mol đến 11 500 kg/mol. Các chất chuẩn PS được hòa tan ở nhiệt độ trong phòng trong vài giờ. Sự biến đổi của khối lượng phân tử đỉnh của polystyren thành khối lượng phân tử của polyolefin được thực hiện bằng cách sử dụng phương trình Mark Houwink và hằng số Mark Houwink sau:

$$K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ ml/g}, \quad \alpha_{PS} = 0,655$$

$$K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ ml/g}, \quad \alpha_{PE} = 0,725$$

$$K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ ml/g}, \quad \alpha_{PP} = 0,725$$

Sự phù hợp đa thức bậc ba được sử dụng để phù hợp với dữ liệu hiệu chỉnh.

Tất cả các mẫu được điều chế trong khoảng nồng độ từ 0,5 đến 1 mg/ml và được hòa tan ở nhiệt độ 160°C trong thời gian 2,5 giờ đối với PP hoặc 3 giờ đối với PE trong điều kiện lắc nhẹ liên tục.

Dòng xoắn ốc

Thử nghiệm xoắn ốc được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị đúc áp lực 90cc có khuôn xoắn ốc và áp suất bằng 1000 bar (100 MPa) của Engel ES330/65;

đường kính trục vít: 35 mm

dung tích tối đa của pittông: 150 cm³

dạng dụng cụ: dạng ôvan; cung cấp bởi Axxicon; độ dày 2 mm, chiều rộng: 5 mm

nhiệt độ trong buồng trước và khuôn: 220°C.

nhiệt độ trong vùng 2/vùng 3/vùng 4/vùng 5: 220°C/230°C/225°C/200°C.

chu trình phun: thời gian phun kể cả thời gian duy trì: 15 giây

thời gian làm nguội: 15 giây

áp suất phun: suy ra từ một chiều dài định trước của vật liệu thử nghiệm.

áp suất dừng = áp suất phun

tốc độ của trục vít: 30 vòng/phút

áp suất của hệ thống: 160 bar (16 MPa)

cách đo: khoảng đo có thể được thiết đặt sao cho trục vít dừng lại ở khoảng cách 20 mm trước vị trí sau cùng khi kết thúc áp suất duy trì.

hiệu độ của dụng cụ: 40°C.

Chiều dài dòng xoắn ốc có thể được xác định ngay sau công đoạn phun.

Tính chất kéo

Tính chất kéo được xác định trên các mẫu đúc áp lực theo ISO 527-2. Thanh đa dụng kiểu mẫu 1A, dày 4 mm. Môđun kéo được xác định ở tốc độ bằng 1 mm/phút. Việc chuẩn bị mẫu được tiến hành theo ISO 1872-2.

Khả năng chống nứt do ứng suất môi trường

Khả năng chống nứt do ứng suất môi trường (environmental stress crack resistance: ESCR) có thể được xác định theo phương pháp thử nghiệm độ rão có khía hoàn toàn (full notch creep test: FNCT) theo ISO/DIS 16770 ở nhiệt độ 50°C với chiều sâu rãnh bằng 1 mm và kích thước mẫu 6 mm x 6 mm x 90 mm. Dung môi được sử dụng là dung dịch Arcopal N110 2% khối lượng trong nước khử ion. Mẫu đúc ép được sử dụng (ISO 1872-2), tốc độ làm nguội khi đúc ép: 15 K/phút. Thời gian hỏng (t_f) được xác định ở 4 mức ứng suất khác nhau (σ) trong khoảng từ 5 đến 7 MPa. Đồ thị của $\log(t_f)$ theo $\log(\sigma)$ là đường thẳng và phương trình có dạng $\log(t_f) = \log(\sigma) + B$. Sau đó, trị số FNCT ở ứng suất 6 MPa được tính dựa vào phép nội suy tuyến tính bằng cách sử dụng phương trình này.

Khả năng chống nứt do ứng suất môi trường

Khả năng chống nứt do ứng suất môi trường (ESCR) được xác định theo ASTM 1693, trong điều kiện B ở nhiệt độ 50°C và sử dụng Igepal co-630 10%.

Thử nghiệm

Tổng hợp polyme theo sáng chế:

Điều chế chất xúc tác

Điều chế phức chất:

87 kg toluen được bổ sung vào trong thiết bị phản ứng. Sau đó, 45,5 kg Bomag trong heptan cũng được bổ sung vào trong thiết bị phản ứng. Sau đó, 161 kg 2-etyl-1-hexanol 99,8% được cấp vào trong thiết bị phản ứng với tốc độ dòng bằng 24 đến 40 kg/giờ. Tỷ số mol giữa BOMAG-A và 2-etyl-1-hexanol bằng 1:1,83.

Điều chế thành phần xúc tác dạng rắn:

275 kg silic oxit (ES747JR của Crossfield, có kích thước hạt trung bình bằng 20 mm) được hoạt hóa ở nhiệt độ 600 °C trong nitor được nạp vào trong thiết bị phản ứng điều chế chất xúc tác. Sau đó, 411 kg EADC 20% (2,0 mmol/g silic oxit) được pha loãng trong 555 lit pentan được bổ sung vào trong thiết bị phản ứng ở nhiệt độ môi trường trong thời gian một giờ. Sau đó, nhiệt độ được tăng đến 35°C trong khi vẫn khuấy silic oxit đã xử lý trong thời gian một giờ. Silic oxit được sấy ở nhiệt độ 50°C trong thời gian 8,5 giờ. Sau đó 655 kg phức chất được điều chế như được mô tả ở trên (2 mmol Mg/g silic oxit) được bổ sung ở nhiệt độ 23°C trong thời gian 10 phút. 86 kg pentan được bổ sung vào trong thiết bị phản ứng ở nhiệt độ 22°C trong thời gian 10 phút. Huyền phù đặc được khuấy trong thời gian 8 giờ ở nhiệt độ 50°C. Sau cùng, 52 kg $TiCl_4$ được bổ sung trong thời gian 0,5 giờ ở nhiệt độ 45°C. Huyền phù đặc được khuấy ở nhiệt độ 40°C trong thời gian 5 giờ. Sau đó, chất xúc tác được làm khô bằng cách thổi bằng nitor.

Polyme theo sáng chế được điều chế được thể hiện trong bảng 1 theo quy trình Borstar sử dụng chất xúc tác nêu trên và chất đồng xúc tác TEAL:

Bảng 1

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6
Polyme hóa sơ bộ						
Nhiệt độ °C	70	70	70	70	70	70
Áp suất (kPa)	6.120	6.115	6.123	6.120	6.122	6.130
Lượng cấp etylen (kg/giờ)	2	2	2	2	2	2
Lượng cấp hydro (g/giờ)	5	5	5	5	5	5
Lượng cấp propan (kg/giờ)	47,1	47,1	47,1	47,3	47,2	47,3

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6
Lượng cấp chất xúc tác (g/giờ)	14,7	15,1	15	14,2	14,5	14,6
Lượng cấp chất đồng xúc tác (g/giờ)	4,3	4,3	4,3	4,3	4,1	4,1
Nồng độ chất chống tĩnh điện (phần triệu)	5	5	5	5	5	5
Tốc độ sản xuất (kg/giờ)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,8
Thiết bị phản ứng 1 - Kiểu vòng						
Nhiệt độ (°C)	95	95	95	95	95	95
Áp suất (kPa)	5.778,3	5.780,6	5.779,4	5.778,4	5.779,4	5.778,1
Nồng độ etylen (% mol)	5,7	6,3	6,3	5,8	5,7	5,7
Lượng cấp chất đồng xúc tác (g/giờ)	4,3	4,3	4,3	4,3	4,1	4,1
Tỷ số H ₂ /C ₂ (mol/kmol)	479,5	464,5	447,4	489,6	483,2	476
Tỷ số C ₄ /C ₂ (mol/kmol)	0	0	0	0	0,5	0,3
Tỷ số Al/Ti (mol/mol)	10,7	10,4	10,5	11	10,3	9,7
Tốc độ sản xuất (kg/giờ)	38,4	37,9	37,9	38,2	37,6	37,5
% phân tách	47,4	48,5	48,7	43,3	38,3	43
Thiết bị phản ứng 2 - Pha khí						
Nhiệt độ (°C)	85	85	85	85	85	85
Áp suất (kPa)	2.000	1.999,5	2.000	2.000,1	2.000	1.999,9
Nồng độ etylen (% mol)	8,2	8,1	8,6	10,6	15,5	11,2
Tỷ số H ₂ /C ₂ (mol/kmol)	70,4	60,7	62,4	88	103	52,1
Tỷ số C ₄ /C ₂ (mol/kmol)	100,4	65,7	53,3	50,9	44,5	54,7
Tốc độ sản xuất (kg/giờ)	40,8	38,5	38,5	48,2	58,5	48,6
% phân tách	50,4	49,2	49,1	54,7	59,9	54,9
MFR ₂ cuối cùng (g/10 phút)	1,35	0,86	0,8	0,88	0,89	0,35
Tỷ trọng cuối cùng (kg/m ³)	954,2	956,1	956,8	956,4	955,6	954,5
Mw cuối cùng (g/mol)	114.000	118.000	119.000	117.000	117.000	135.000

Kết quả được thể hiện trong bảng 2 đến bảng 8.

Bảng 2

	Tỷ trọng	MFR _{2,16}	MFR ₅	MFR ₂₁
	kg/m ³	g/10 phút	g/10 phút	g/10 phút
Ví dụ 1	954,2	1,35	4,94	
Ví dụ 2	956,1	0,86	3,35	
Ví dụ 3	956,8	0,8	3,06	56,8
Ví dụ 4	956,4	0,88	3,15	52,02
Ví dụ 5	955,6	0,89	3,03	43,46
Ví dụ 6	954,5	0,35	1,27	

Bảng 3

		Dòng xoắn ốc ở nhiệt độ 220°C, 1000 bar (100 MPa)	Dòng xoắn ốc ở nhiệt độ 190°C, 1000 bar (100 MPa)	Hàm lượng comonome [% mol]
	Môđun kéo MPa	mm	mm	
Ví dụ 1	916	439	389	0,55
Ví dụ 2	957,6	411	364	0,37
Ví dụ 3	972,6	412	360	0,33
Ví dụ 4	955,6	386	333	0,31
Ví dụ 5	931,8	352	303	0,22
Ví dụ 6	937	320	270	0,26

Bảng 4

Mẫu	Mn	Mw	Mz	Mv	Mw/Mn	Mz/Mw
Ví dụ 1	7.000	114.000	624.000	84.000	16,3	5,5
Ví dụ 2	7.000	118.000	553.000	88.000	16,9	4,7

Ví dụ 3	8.000	119.000	535.000	89.000	14,9	4,5
Ví dụ 4	8.000	117.000	528.000	89.000	14,6	4,5
Ví dụ 5	9.000	117.000	499.000	91.000	13,0	4,3
Ví dụ 6	8.000	135.000	548.000	104.000	16,9	4,1

Bảng 5

				Môđun kéo	FNCT (6,0 MPa/50 °C)
Mẫu	$0,29(M_w/M_n) + 0,8$	M_z/M_w	$(M_w)^2/(M_n M_z)$	MPa	giờ
Ví dụ 1	5,52	5,5	3,0	916	56,8
Ví dụ 2	5,69	4,7	3,6	957,6	51,9
Ví dụ 3	5,11	4,5	3,3	972,6	52,3
Ví dụ 4	5,04	4,5	3,2	955,6	36,8
Ví dụ 5	4,57	4,3	3,0	931,8	35,4
Ví dụ 6	5,69	4,1	4,2	937	109,6

Đúc áp lực nắp có ren:

Đúc áp lực nắp có ren (kiểu: cổ ngắn PE PCO1881) được tiến hành trên Engel speed 180, nhiệt độ nấu chảy ~ 225°C, tốc độ phun tương đối: 180 mm/giây, thể tích tuyệt đối 173 cm³/giây; thời gian phun 0,35 giây, áp suất ngược bằng 1 bar (0,1 MPa). Khuôn được trang bị hệ thống rãnh dẫn nóng, nhiệt độ của khuôn: 10°C.

Tính chất của nắp được thể hiện trong bảng 6.

Bảng 6

	Kích thước nắp	ESCR
Mẫu	mm	
Ví dụ 1	29,89	tốt
Ví dụ 2	29,82	tốt

Ví dụ 3	29,8	tốt
Ví dụ 4	29,76	tốt
Ví dụ 5	29,8	tốt
Ví dụ 6	29,7	tốt

Polyme theo sáng chế được so sánh với hàng loạt loại nắp/hộp có thể mua được trên thị trường được bán bởi nhà sản xuất khác nhau.

Bảng 7

	Loại	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	Tỷ trọng
SCG	H555JA	17.900	99.660	461.090	5,57	4,63	951
Sabic	M40060S	17.476	72.167	220.676	4,13	3,06	959,1
	M200056	12.527	47.900	156.290	3,82	3,26	956,4
Samsung	C430A	9.475	101.860	585.390	10,75	5,75	957,3
	C410A	7.583	114.448	669.051	15,09	5,85	953,2
Basell	ACP 5331 H	15.472	91.161	351.027	5,89	3,85	955,4
INEOS	B4020N 1331	15.000	94.930	439.334	6,33	4,63	953,1
	CAP508 siêu ứng suất	8.359	88.765	416.278	10,62	4,69	953,9
Dow	80255E	13.502	93.716	471.630	6,94	5,03	952,3

Bảng 8

				MFR ₂	Môđun kéo	FNCT (6,0 MPa/50 °C)
Loại	$0,29(Mw/Mn) + 0,8$	Mz/Mw	$(Mw)^2/(Mn \cdot Mz)$	g/10 phút	MPa	giờ
H555JA	2,41	4,63	1,2	1,67	879	10
M40060S	2,00	3,06	1,4	4,58	1.012	6

M200056	1,91	3,26	1,2	21	960	0,6
C430A	3,92	5,75	1,9	1,75	1.011	20
C410A	5,18	5,85	2,6	1,08	874	33,1
ACP 5331 H	2,51	3,85	1,5	2,07	944	13
B4020N 1331	2,64	4,63	1,4	2,14	903	11
CAP508 siêu ứng suất	3,88	4,69	2,3	1,69	919	33,1
80255E	2,81	5,03	1,4	2,16	877	9

Có thể thấy là tất cả các loại được thử nghiệm đều không thỏa mãn phương trình tạo thành sáng chế theo điểm 1. Vì thế, polyme theo sáng chế có FNCT cao hơn mà mô đun kéo không bị giảm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Polyme polyetylen đa hình thái bao gồm từ 45% đến 52% trọng lượng là thành phần polyme đồng nhất khối lượng phân tử thấp (LMW) và từ 48% đến 55% trọng lượng là thành phần copolyme etylen khối lượng phân tử cao (HMW) với comonome 1-buten, và polyme polyetylen có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10,0 g/10 phút, tỷ trọng bằng 940 kg/m³ hoặc lớn hơn, M_z nằm trong khoảng từ 400 đến 700 kD, môđun kéo bằng 900 MPa hoặc lớn hơn, và trong đó:

$$M_z/M_w \leq 0,29(M_w/M_n) + 0,8.$$

2. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó:

$$\frac{M_w^2}{M_n M_z} \geq 2,8.$$

3. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme này có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2 g/10 phút.

4. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme này có từ 0,1% đến 1% mol comonome.

5. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme này có thử nghiệm độ rão có khía hoàn toàn (FNCT, full notch creep test) lớn hơn 50 giờ.

6. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme này có môđun kéo bằng 910 MPa hoặc lớn hơn.

7. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme này có mật độ nằm trong khoảng từ 950 đến 960 kg/m³.

8. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó M_z nằm trong khoảng từ 450 kD đến 600 kD.

9. Sản phẩm đúc áp lực hoặc đúc ép, như nắp hoặc hộp, sản phẩm này chứa polyme theo điểm 1 đến 8.

10. Sản phẩm theo điểm 9, trong đó sản phẩm này là nắp có điểm lồi nhỏ hơn 0,5 mm hoặc không có điểm lồi nào.

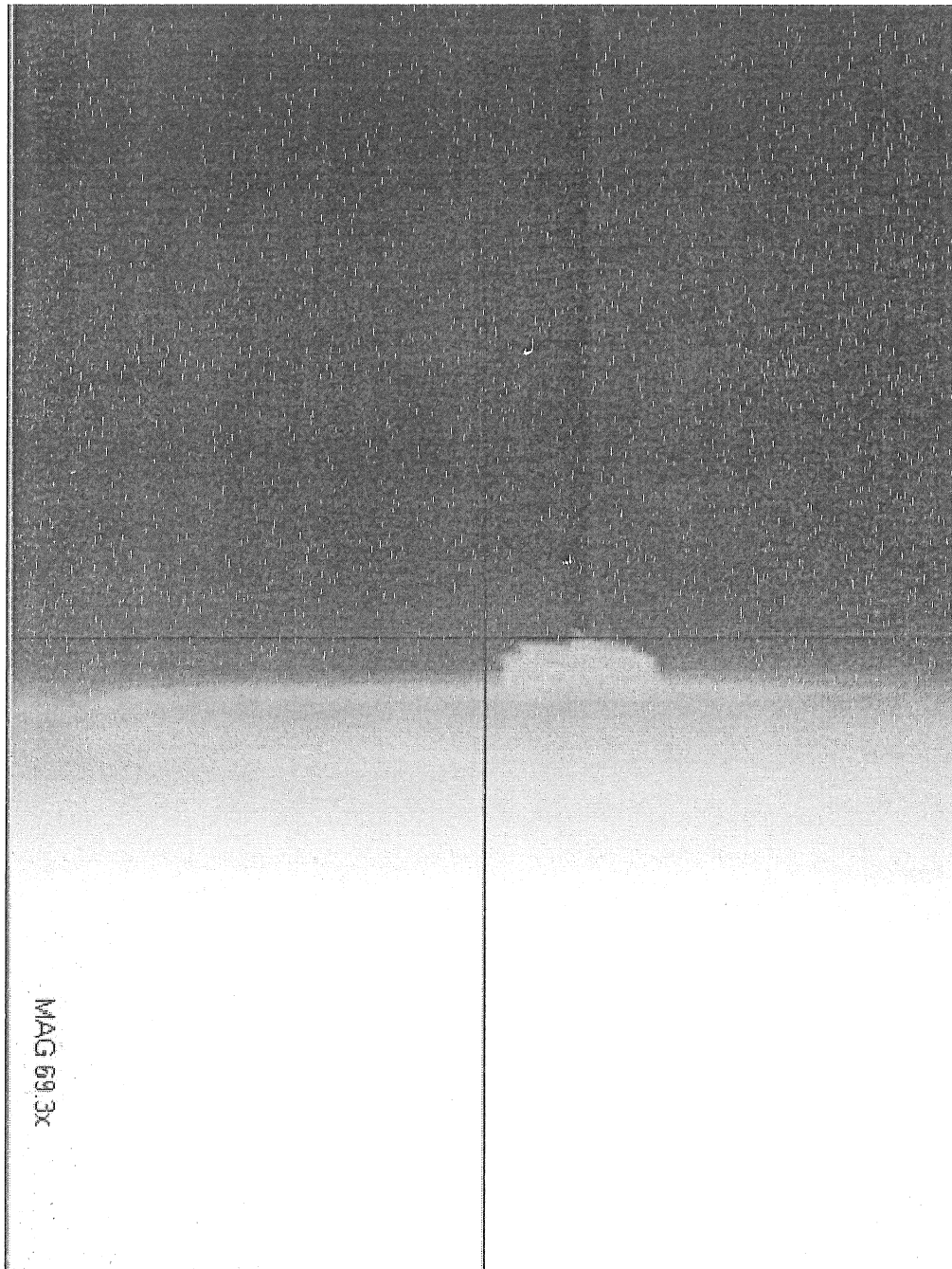


Fig. 1

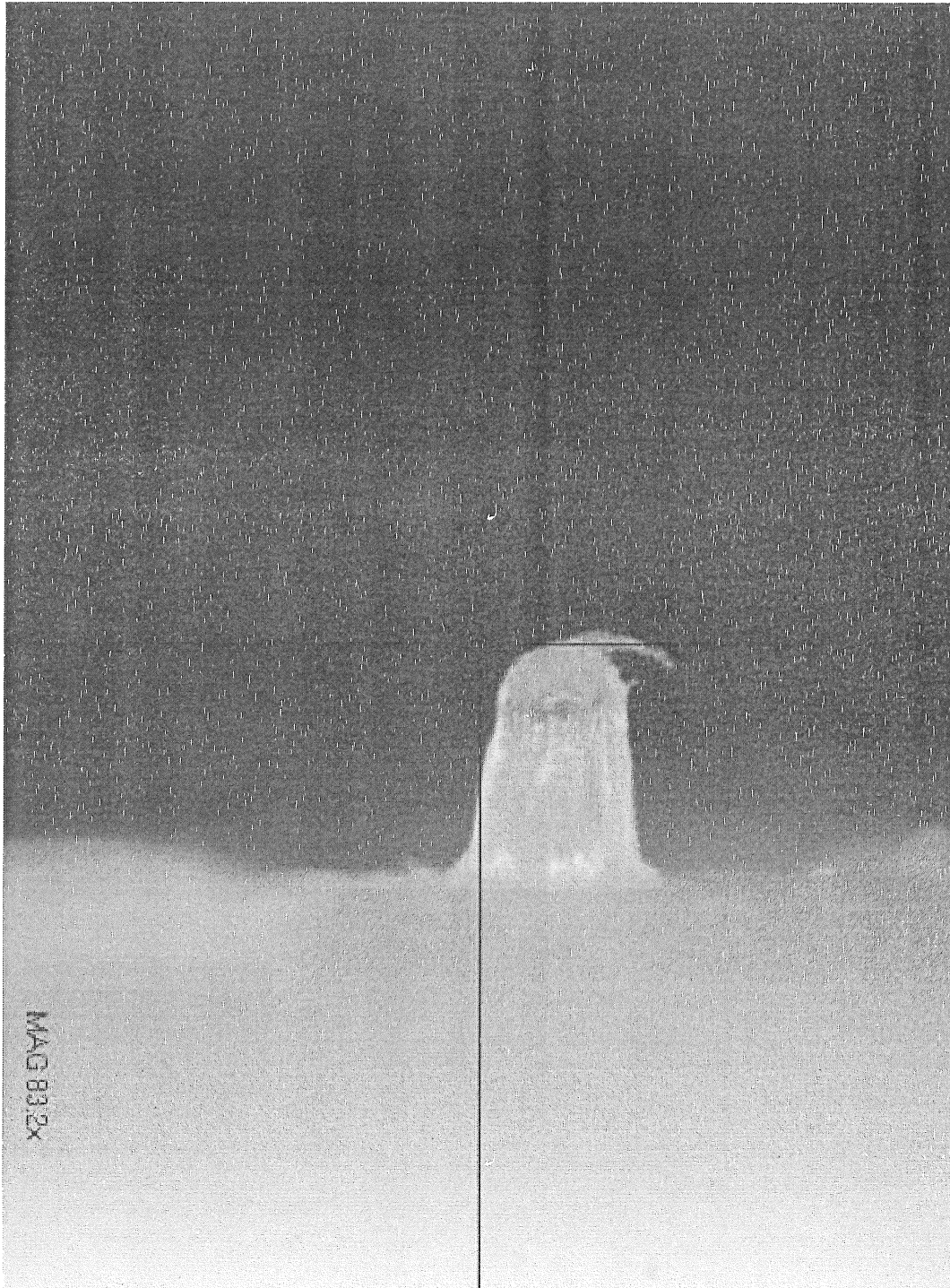


Fig. 2

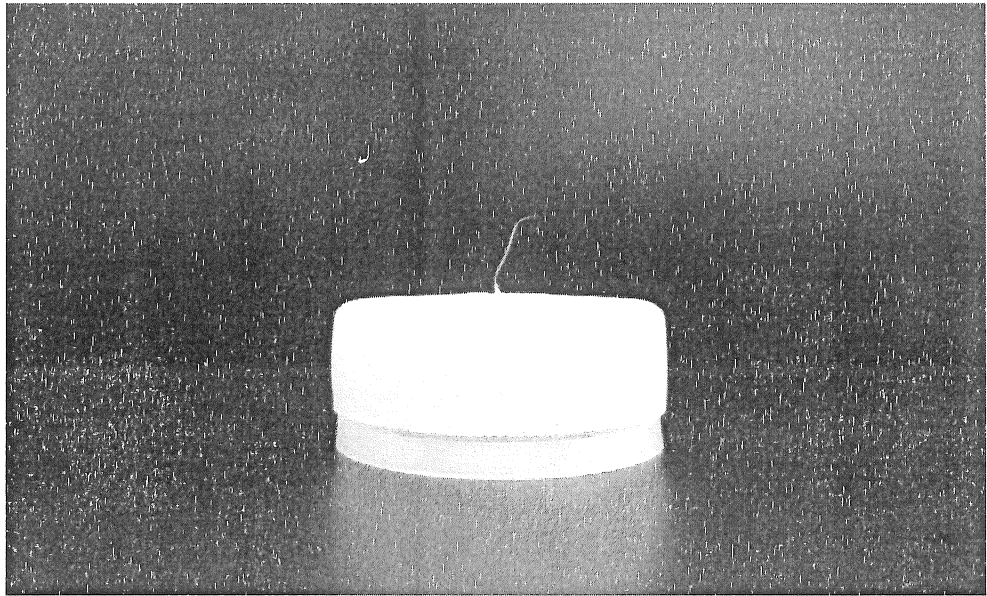
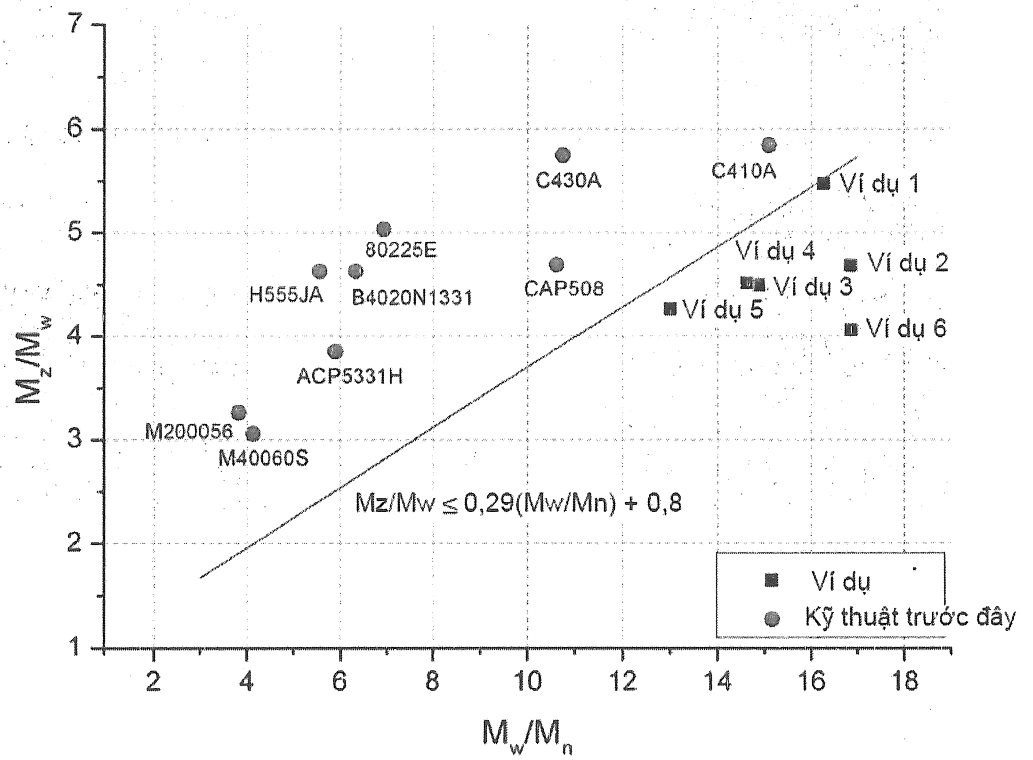


Fig.3

Fig.4 M_z/M_w theo M_w/M_n

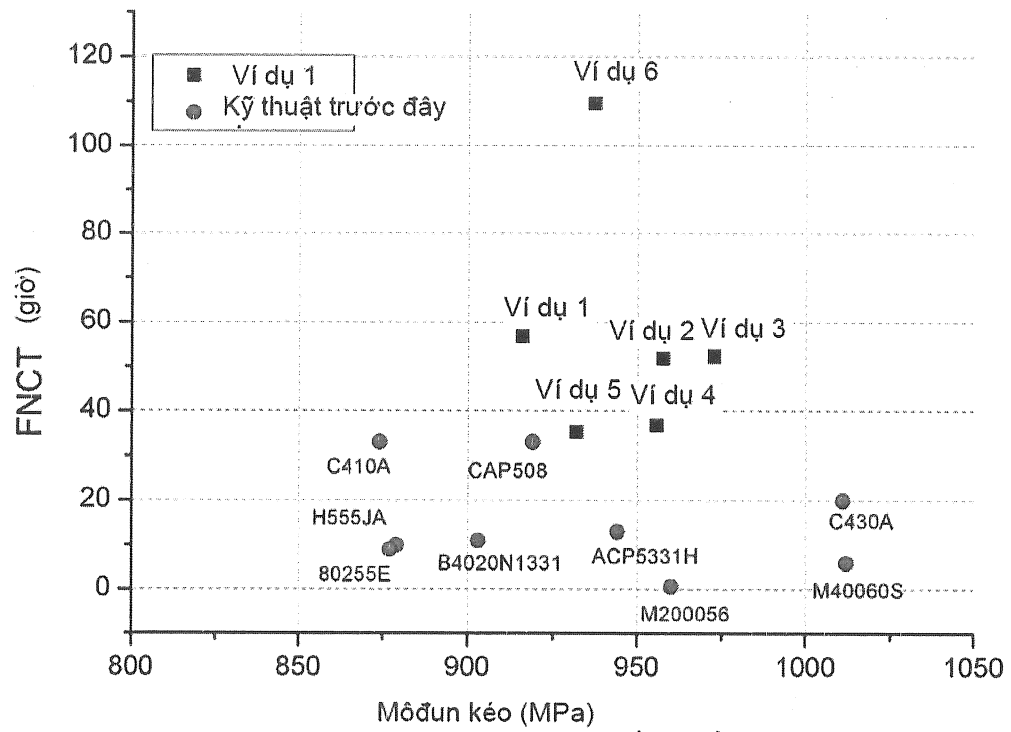


Fig.5 FNCT và môđun kéo