



(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)



1-0028431

(51)⁷ C08L 23/14; C08F 2/00

(13) B

(21) 1-2016-02203

(22) 17/12/2014

(86) PCT/EP2014/078245 17/12/2014

(87) WO2015/091660 25/06/2015

(30) 13198670.5 19/12/2013 EP

(45) 25/05/2021 398

(43) 25/10/2016 343A

(73) 1. ABU DHABI POLYMERS CO. LTD (BOROUGE) L.L.C (AE)

Sheikh Khalifa Energy Complex P.O. Box 6925, Corniche Road, Abu Dhabi,
UNITED ARAB EMIRATES

2. BOREALIS AG (AT)

IZD Tower, Wagramerstraße 17-19, A-1220 Vienna, AUSTRIA

(72) LAMPELA, Janne (FI); JOHNSEN, Geir (NO).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) COPOLYME PROPYLEN, QUY TRÌNH SẢN XUẤT COPOLYME PROPYLEN
NÀY VÀ VẬT ĐÚC ĐƯỢC LÀM TỪ COPOLYME PROPYLEN NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến polypropylen có sự phân bố nhiều hình thái của comonome, cụ thể là copolyme propylen có tốc độ dòng nóng chảy cao chứa hai phần copolyme propylen có lượng comonome khác nhau, quy trình sản xuất nó cũng như vật đúc làm bằng nó.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến copolyme propylen mới có sự phân bố nhiều hình thái (multimode) của comonome, quy trình sản xuất nó cũng như việc dùng nó trong các vật đúc.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các copolyme propylen có thể được dùng cho nhiều ứng dụng. Ví dụ, các copolyme propylen được sử dụng trong lĩnh vực bao gói thực phẩm là những sản phẩm mà độ bền chịu va đập cũng như các đặc tính quang có một vai trò quan trọng. Hơn nữa, hiện nay việc sản xuất các vật phẩm này đòi hỏi phải được thực hiện với sản lượng lớn. Tuy nhiên, việc sản xuất với sản lượng lớn này sẽ cần đến các copolyme propylen có trọng lượng phân tử tương đối thấp mà điều đó có thể ảnh hưởng bất lợi đến các đặc tính cơ học và/hoặc quang học. Ngoài vấn đề về khả năng tiêu thụ trên thị trường nơi mà các đặc tính quang được đòi hỏi một cách đặc biệt thì các sản phẩm này cần phải không bị ngả màu vàng do sự có mặt của các sản phẩm phụ không mong muốn. Hơn nữa, đối với thị trường, thì việc bao gói thực phẩm có mùi khó chịu là không được chấp nhận. Thông thường, các peroxit thường được dùng trong việc sản xuất polyme là nguyên nhân tạo ra mùi khó chịu như vậy.

EP 1 947 143 đề cập đến vật đúc làm bằng hỗn hợp propylen, trong đó hỗn hợp này chứa polyme (ví dụ, copolyme) của propylen và α -olefin có 4 nguyên tử cacbon (ví dụ, 1-buten).

EP 1 923 200 đề cập đến vật phẩm làm bằng hỗn hợp polypropylen đã được định hướng hai trục, trong đó hỗn hợp này chứa polypropylen nhiều hình thái và chất tạo nhân polyme.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do vậy, mục đích của sáng chế là đề xuất nguyên liệu polyme dùng để đúc, đặc biệt là cho các ứng dụng bao gói thực phẩm, có các tác tính chất cơ học đặc biệt có lợi và ngoài ra còn có các tính chất dễ gia công để sản xuất các vật đúc.

Phát hiện của sáng chế là các mục đích này đạt được nhờ copolyme propylen có tốc độ dòng nóng chảy cao, trong đó copolyme propylen này chứa chất tạo nhân và có sự phân bố nhiều hình thái của comonome.

Do đó, sáng chế đề cập cụ thể đến copolyme propylen, trong đó copolyme propylen này có:

- (a) lượng comonome nằm trong khoảng từ 4,4 đến 7,3 %mol, và
 - (b) tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ít nhất là 10g/10 phút,
- và trong đó copolyme propylen này bao gồm, tốt hơn là gồm,
- (i) phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1),
 - (ii) phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2),
 - (iii) chất tạo nhân; và
 - (iv) tùy ý, các chất phụ gia khác với chất tạo nhân,
- trong đó:
- (c) phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) có lượng comonome nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,0%mol, và
 - (d) lượng comonome [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) lớn hơn lượng comonome [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1).

Do đó, copolyme propylen theo sáng chế có sự phân bố nhiều hình thái của comonome (bao gồm hai hình thái (bimode)). Lượng comonome của cả phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) lẫn phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) có thể được đo hoặc một phần có thể được đo và phần còn lại được tính nhờ sử

dụng công thức được nêu trong mục "A. Các phương pháp đo" của phần Ví dụ thực hiện sáng chế.

Copolymer propylen theo sáng chế này là một copolymer propylen ngẫu nhiên mà nó biểu thị cho một copolymer gồm các đơn vị monome propylen và các đơn vị comonome khác với propylen trong đó các đơn vị comonome này được phân bố một cách ngẫu nhiên trong mạch polyme. Tốt hơn, nếu copolymer propylen, tức là copolymer propylen ngẫu nhiên, chứa một phần, mà nó không tan trong xylen, còn được gọi là phần không tan trong xylen lạnh (XCU), với lượng ít nhất 70% khối lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 80% khối lượng, còn tốt hơn nữa là ít nhất 85% khối lượng và đặc biệt tốt là ít nhất 90% khối lượng, tính theo tổng lượng copolymer propylen, tức là copolymer propylen ngẫu nhiên. Lượng khá cao của phần không tan trong xylen lạnh (XCU) chứng tỏ rằng copolymer propylen theo sáng chế không phải là một copolymer propylen dị pha (chất nền polypropylen trong đó pha đàn hồi được phân tán trong nó) mà là một copolymer propylen một pha.

Copolymer propylen theo sáng chế được tạo nhân. Tốt hơn là, việc tạo nhân được thực hiện nhờ sử dụng chất tạo nhân polyme. Còn tốt hơn nữa là, chất tạo nhân polyme này là chất tạo nhân α , tốt hơn nữa là chất tạo nhân polyme dạng α , ví dụ, polyme vinylxycloalkan và/hoặc polyme vinylalkan.

Tốt nhất là, tốc độ dòng nóng chảy cuối của copolymer propylen được điều chỉnh trong quy trình trùng hợp copolymer propylen. Do đó, copolymer propylen được tạo ra trong thiết bị phản ứng có tốc độ dòng nóng chảy như được xác định trong phần mô tả hoặc trong yêu cầu bảo hộ.

Thuật ngữ "copolymer propylen được tạo ra trong thiết bị phản ứng" được dùng trong phần mô tả chỉ copolymer propylen có tốc độ dòng nóng chảy không biến đổi cho mục đích sau xử lý. Do đó, theo một phương án được ưu tiên, copolymer propylen theo sáng chế thuộc loại không giảm nhớt, mà nó được làm không giảm nhớt bằng cách sử dụng peroxit. Do đó, tốc độ dòng nóng chảy sẽ không tăng bởi việc cắt ngắn chiều dài mạch của copolymer propylen bằng cách sử

dụng peroxit. Do vậy, được ưu tiên nếu copolyme propylen này không chứa peroxit bất kỳ và/hoặc sản phẩm phân hủy của nó.

Điều ngạc nhiên đã thấy là việc kết hợp tốc độ dòng nóng chảy, tính đa hình thái về sự phân bố comonome và sự có mặt của chất tạo nhân cho phép copolyme propylen có tính dễ gia công được kỳ vọng cho việc gia công copolyme propylen thành các vật đúc, cụ thể là có tính chảy mỹ mãn và nhiệt độ kết tinh cao một cách đáng ngạc nhiên mà chúng là các tính chất cho phép cải thiện một cách rõ rệt thời gian chu trình của các vật đúc trong quy trình đúc. Hơn nữa, các tính chất cơ học có được là rất thích hợp cho các vật đúc, cụ thể là độ bền chịu va đập là rất có lợi và độ cứng được duy trì ở mức độ mong muốn cho các ứng dụng đúc. Do vậy, việc dùng copolyme propylen có sự phân bố nhiều hình thái của comonome cũng như việc dùng chất tạo nhân tạo ra sự cân bằng rất tốt đối với các tính chất cơ học. Ngoài ra, các tính chất cảm quan và thẩm mỹ cũng rất tốt.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây sáng chế được mô tả một cách chi tiết hơn.

Copolyme propylen theo sáng chế, ngoài propylen, còn chứa các comonome. Tốt hơn là, ngoài propylen, copolyme propylen này còn chứa etylen và/hoặc các α -olefin có 4 tới 12 nguyên tử cacbon. Do đó, thuật ngữ "copolyme propylen" theo sáng chế được hiểu là polypropylen bao gồm, tốt hơn là gồm, các đơn vị có nguồn gốc từ:

(a) propylen

và

(b) etylen và/hoặc các α -olefin có 4 tới 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là etylen.

Do vậy, copolyme propylen theo sáng chế chứa các monome có thể trùng hợp được với propylen, ví dụ, các comonome như etylen và/hoặc các α -olefin có 4 tới 12 nguyên tử cacbon, cụ thể là etylen và/hoặc các α -olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon, ví dụ, 1-buten và/hoặc 1-hexen. Tốt hơn là, copolyme propylen theo sáng chế bao gồm, đặc biệt là gồm, các monome có thể trùng hợp được với

propylen được chọn từ nhóm bao gồm etylen, 1-buten và 1-hexen. Đặc biệt hơn, copolyme propylen theo sáng chế, ngoài propylen, còn chứa các đơn vị có nguồn gốc từ etylen và/hoặc 1-buten. Theo một phương án được ưu tiên, copolyme propylen theo sáng chế chỉ chứa các đơn vị có nguồn gốc từ propylen và etylen.

Ngoài ra, điều được đánh giá cao là tốt hơn nếu copolyme propylen có lượng comonome nằm trong khoảng rất đặc trưng. Theo đó, điều được đòi hỏi là lượng comonome, tốt hơn là lượng etylen, của copolyme propylen nằm trong khoảng từ 4,4 đến 7,3 %mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4,5 đến 7,0%mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4,7 đến dưới 6,8 %mol.

Như đã nêu trên, copolyme propylen theo sáng chế có nhiều hình thái, tốt hơn là hai hình thái, về lượng comonome, ví dụ, lượng etylen, do sự có mặt của hai phần copolyme propylen (R-PP1) và (R-PP2) có chứa các lượng comonome khác nhau, ví dụ, khác nhau về lượng etylen. Được ưu tiên hơn nữa là, copolyme propylen này thuộc loại hai hình thái về lượng comonome, tức là copolyme propylen chỉ chứa phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2).

Tổng lượng comonome, ví dụ, lượng etylen, của copolyme propylen khác với lượng comonome, ví dụ, lượng etylen, của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1). Tổng lượng comonome, ví dụ, tổng lượng etylen, [theo %mol] của copolyme propylen lớn hơn lượng comonome, ví dụ, lượng etylen, [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1).

Theo một phương án được ưu tiên, copolyme propylen thỏa mãn bất đẳng thức (I), tốt hơn nữa là bất đẳng thức (Ia), còn tốt hơn nữa là bất đẳng thức (Ib), thậm chí tốt hơn nữa là bất đẳng thức (Ic), được thỏa mãn

$$C(PP) - C(PP1) \geq 1,0 \quad (I)$$

$$6,5 \geq C(PP) - C(PP1) \geq 1,5 \quad (Ia)$$

$$6,0 \geq C(PP) - C(PP1) \geq 2,0 \quad (Ib)$$

$$5,5 \geq C(PP) - C(PP1) \geq 2,5 \quad (Ic)$$

trong đó:

C(PP1) là lượng comonome, tốt hơn là lượng etylen, [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1)

C(PP) là lượng comonome, tốt hơn là lượng etylen, [theo %mol] của toàn bộ copolyme propylen.

Theo một phương án được ưu tiên khác, lượng comonome, ví dụ, tổng lượng etylen, [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) lớn hơn lượng comonome, ví dụ, lượng etylen, [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1). Do vậy, sẽ tốt hơn nếu copolyme propylen thỏa mãn bất đẳng thức (II), tốt hơn nữa là bất đẳng thức (IIa), còn tốt hơn nữa là bất đẳng thức (IIb), thậm chí tốt hơn nữa là bất đẳng thức (IIc),

$$C(PP2) - C(PP1) \geq 3,0 \quad (II)$$

$$10,0 \geq C(PP2) - C(PP1) \geq 3,0 \quad (IIa)$$

$$9,0 \geq C(PP2) - C(PP1) \geq 4,0 \quad (IIb)$$

$$8,0 \geq C(PP2) - C(PP1) \geq 5,0 \quad (IIC)$$

trong đó:

C(PP1) là lượng comonome, tốt hơn là lượng etylen, [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1)

C(PP2) là lượng comonome, tốt hơn là lượng etylen, [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2).

Do vậy, sẽ tốt hơn nếu phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) có lượng comonome, ví dụ, lượng etylen, nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,0%mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,7%mol), còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,5%mol, như nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,4%mol.

Mặt khác, tốt hơn nếu phần copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (R-PP2) có lượng comonome, ví dụ, lượng etylen, nằm trong khoảng từ 5,0 đến 15,0%mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 12,0%mol, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7,0 đến 10,5%mol.

Các comonome của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) đều có thể trùng hợp được với propylen gồm

etylen và/hoặc các α -olefin có 4 tới 12 nguyên tử cacbon, cụ thể là etylen và/hoặc các α -olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon, ví dụ, 1-buten và/hoặc 1-hexen. Tốt hơn là, phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) đều bao gồm, đặc biệt là gồm các monome có thể trùng hợp được với propylen được chọn từ nhóm bao gồm etylen, 1 -buten và 1-hexen. Đặc biệt hơn, phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2), ngoài propylen đều chứa các đơn vị có nguồn gốc từ etylen và/hoặc 1 -buten. Theo một phương án được ưu tiên, phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) chứa các comonome như nhau, cụ thể là chỉ chứa etylen.

Tốc độ dòng nóng chảy của phần copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) có thể là khác nhau hoặc như nhau. Do đó, theo một phương án được ưu tiên, các tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C) của phần copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) chênh lệch nhau không lớn hơn 5g/10 phút, tốt hơn nữa là chênh lệch nhau không lớn hơn 3g/10 phút, thậm chí tốt hơn nữa là không lớn hơn 2g/10phút. Tốt nhất là tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C) của phần copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (R-PP1) là giống như tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C) của phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2).

Do đó, đặc biệt được ưu tiên là copolyme propylen có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C) nằm trong khoảng từ 10 đến 100g/10 phút, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 100g/10 phút, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 90g/10 phút, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 85g/10 phút, như nằm trong khoảng từ 58 đến 80g/10phút. Tốt hơn là các khoảng đã nêu này cũng được áp dụng cho phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1).

Tốt hơn là, tỷ lệ khối lượng giữa phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) nằm trong khoảng từ 40/60 đến 54/46, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 42/58 đến 52/48, như nằm trong khoảng từ 43/57 đến 50/50.

Theo một phương án được ưu tiên tiếp theo, copolyme propylen chứa cả hai phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) với lượng ít nhất 80% khối lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 90% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất 95% khối lượng, tính theo tổng lượng copolyme propylen. Theo một phương án được đặc biệt ưu tiên, phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) là các thành phần polyme duy nhất trong copolyme propylen.

Như đã biết, copolyme propylen này có thể còn chứa phần tiền polyme. Trong trường hợp có mặt, thì phần tiền polyme này được tính theo khối lượng (% khối lượng) của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) hoặc phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2), tốt hơn là theo khối lượng của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1). Phần tiền polyme này có thể là homopolyme hoặc copolyme propylen, với copolyme propylen là được ưu tiên.

Tốt hơn nữa là, copolyme propylen này này gồm (i) phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và (ii) phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2), phần tiền polyme tùy ý (tốt hơn là một phần của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1)) làm các thành phần polyme, (iii) chất tạo nhân và tùy ý, và có thể được ưu tiên, (iv) các chất phụ gia khác với chất tạo nhân như được xác định trong phần mô tả hoặc trong yêu cầu bảo hộ.

Ngoài ra, tốt hơn nếu copolyme propylen này có nhiệt độ nóng chảy lớn hơn 148°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 148,0 đến 160,0°C, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 150,0 đến 158,0°C, như nằm trong khoảng từ 151,0 đến 156,0°C.

Ngoài ra, điều được đánh giá cao là copolyme propylen này có nhiệt độ kết tinh lớn hơn 119,0°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 119,0 đến 130,0°C, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 120,0 đến 128,0°C, như nằm trong khoảng từ 121,0 đến 127,0°C.

Lượng tan trong xylen có thể nằm trong một khoảng tương đối rộng. Do đó, sẽ tốt hơn nếu copolyme propylen này có phần tan trong xylen lạnh (XCS) nằm trong khoảng từ 4,0 đến dưới 15% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong

khoảng từ 4,0 đến 12% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6 đến 10% khối lượng.

Một đặc tính được ưu tiên tiếp theo của copolyme propylen theo sáng chế đó là nó không giảm nhớt. Trong quá trình giảm nhớt, việc các mạch có khối lượng mol cao của sản phẩm ban đầu bị bẻ gãy nhiều hơn về mặt thống kê so với các phân tử có khối lượng mol thấp, dẫn đến làm giảm tổng trọng lượng phân tử trung bình và sự gia tăng về tốc độ dòng nóng chảy. Thông thường, một polyme có tốc độ dòng nóng chảy cao thu được bằng cách làm giảm nhớt một polyme có tốc độ dòng nóng chảy thấp. Việc làm giảm nhớt như vậy thường được tiến hành theo cách đã biết bất kỳ, như bằng cách sử dụng peroxit làm chất làm giảm nhớt. Các chất làm giảm nhớt tiêu biểu gồm 2,5-đimetyl-2,5-bis(tert.butyl-peroxy)hexan (DHBP) (ví dụ, được bán dưới các nhãn hiệu Luperox 101 và Trigonox 101), 2,5-đimetyl-2,5-bis(tert.butyl-peroxy)hexyn-3 (DYBP) (ví dụ, được bán dưới các nhãn hiệu Luperox 130 và Trigonox 145), dicumyl-peroxit (DCUP) (ví dụ, được bán dưới các nhãn hiệu Luperox DC và Perkadox BC), di-tert.butyl-peroxit (DTBP) (ví dụ, được bán dưới các nhãn hiệu Trigonox B và Luperox Di), tert.butyl-cumyl-peroxit (BCUP) (ví dụ, được bán dưới các nhãn hiệu Trigonox T và Luperox 801) và bis (tert.butylperoxy-isopropyl)benzen (DIPP) (ví dụ, được bán dưới các nhãn hiệu Perkadox 14S và Luperox DC). Do đó, sẽ tốt hơn nếu copolyme propylen này không được xử lý bằng peroxit, đặc biệt là không được xử lý bằng peroxit như đã liệt kê ở trên. Do vậy, theo một phương án được ưu tiên, copolyme propylen theo sáng chế không chứa peroxit bất kỳ và/hoặc sản phẩm phân hủy của nó.

Ngoài chất tạo nhân α , copolyme propylen theo sáng chế có thể chứa, tốt hơn là chứa, tới 5,0% khối lượng các chất phụ gia, như các chất chống oxy hóa, chất tẩy axit, chất làm ổn định UV, cũng như các chất hỗ trợ gia công, như chất làm trơn và chất chống vón cục. Tốt hơn là, lượng chất phụ gia (không bao gồm chất tạo nhân α) nhỏ hơn 3,0% khối lượng, như nhỏ hơn 1,0% khối lượng.

Tốt hơn, nếu copolyme propylen này chứa chất tạo nhân α . Được ưu tiên hơn nữa là, copolyme propylen này không chứa chất tạo nhân β . Chất tạo nhân α , nếu có mặt, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm:

- (i) các muối của các axit monocarboxylic và axit polycarboxylic, ví dụ, natri benzoat hoặc nhôm tert-butylbenzoat, và
- (ii) đibenzyliđensorbitol (ví dụ, 1,3:2,4-đibenzyliđensorbitol) và các dẫn xuất đibenzyliđensorbitol đã được thế bằng C_{1-8} -alkyl, như metylđibenzyliđensorbitol, etylđibenzyliđensorbitol hoặc đimetylđibenzyliđensorbitol (ví dụ, 1,3:2,4-đi(metylbenzyliđen) sorbitol), hoặc các dẫn xuất nonitol đã được thế, như 1,2,3,-trideoxy-4,6:5,7-bis-0-[(4-propylphenyl)metylen]-nonitol, và
- (iii) các muối của các dieste của axit phosphoric, ví dụ, natri 2,2'-metylenbis (4,6,-đi-tert- butylphenyl) phosphat hoặc nhôm-hydroxy-bis[2,2'-metylen-bis(4,6-đi-t- butylphenyl)phosphat], và
- (iv) polyme vinylxycloalkan và polyme vinylalkan (như được mô tả chi tiết ở dưới), và
- (v) hỗn hợp của chúng.

Nói chung, các chất phụ gia này là có bán sẵn và đã được mô tả, ví dụ, trong ấn phẩm: "Plastic Additives Handbook", 5th edition, 2001 của Hans Zweifel.

Như đã nêu trên, tốt hơn, nếu chất tạo nhân là chất tạo nhân polyme, tốt hơn nữa là chất tạo nhân α , ví dụ, chất tạo nhân polyme dạng α .

Tốt hơn, nếu lượng chất tạo nhân α của copolyme propylen chiếm tới 5,0% khối lượng. Theo một phương án được ưu tiên, copolyme propylen không chứa quá 3000ppm, tốt hơn nữa là với lượng 1 đến 2000ppm của chất tạo nhân α , cụ thể là được chọn từ nhóm bao gồm đibenzyliđensorbitol (ví dụ, 1,3:2,4-đibenzyliđen sorbitol), dẫn xuất đibenzyliđensorbitol, tốt hơn là đimetylđibenzyliđensorbitol (ví dụ, 1,3:2,4-đi(metylbenzyliđen) sorbitol), hoặc các dẫn xuất nonitol đã được thế, như 1,2,3,-trideoxy-4,6:5,7-bis-0-[(4-

propylphenyl)metylen]-nonitol, polyme vinylxycloalkan, polyme vinylalkan, và hỗn hợp của chúng.

Theo một phương án được ưu tiên, copolyme propylen này chứa vinylxycloalkan, như vinylxyclohexan (VCH), polyme và/hoặc polyme vinylalkan, là chất tạo nhân α được ưu tiên. Tốt hơn là, copolyme propylen theo phương án này chứa vinylxycloalkan, như vinylxyclohexan (VCH), polyme và/hoặc polyme vinylalkan, tốt hơn là, vinylxyclohexan (VCH).

Chất tạo nhân có thể được đưa vào ở dưới dạng chủ liệu. Theo cách khác, một số chất tạo nhân α theo sáng chế, cũng có thể được đưa vào bằng phương pháp BNT được mô tả ở dưới.

Chất tạo nhân có thể được đưa vào copolyme propylen, ví dụ, trong quy trình trùng hợp copolyme propylen hoặc có thể được đưa vào copolyme propylen dưới dạng chủ liệu (MB) cùng với, ví dụ, polyme làm chất mang.

Theo phương án chủ liệu (MB) được đưa vào, chủ liệu (MB) này chứa chất tạo nhân, mà nó tốt hơn là chất tạo nhân polyme, tốt hơn nữa là chất tạo nhân α , tốt nhất là vinylxycloalkan, như vinylxyclohexan (VCH), polyme và/hoặc polyme vinylalkan, tốt hơn là, vinylxyclohexan (VCH) polyme, như được xác định trong phần mô tả, với lượng không lớn hơn 500ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 200ppm, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 100ppm, tính theo khối lượng của chủ liệu (MB) (100% khối lượng). Theo phương án này, tốt hơn nữa là, chủ liệu (MB) có mặt với lượng không lớn hơn 10,0% khối lượng, tốt hơn nữa là không lớn hơn 5,0% khối lượng và tốt nhất là không lớn hơn 3,5% khối lượng, với lượng được ưu tiên của chủ liệu (MB) là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,5% khối lượng, tính theo tổng lượng copolyme propylen. Tốt nhất là chủ liệu (MB) này bao gồm, tốt hơn là gồm homopolyme hoặc copolyme, tốt hơn là homopolyme của propylen mà nó được tạo nhân theo phương pháp BNT được mô tả ở dưới.

Sẽ tốt hơn, nếu chất tạo nhân được đưa vào copolyme propylen trong quy trình trùng hợp copolyme propylen. Tốt hơn, nếu chất tạo nhân được đưa vào copolyme propylen bằng cách đầu tiên trùng hợp hợp chất vinyl đã nêu trên, tốt

hơn là, vinylxycloalkan, như được xác định trong phần mô tả, với sự có mặt của hệ chất xúc tác chứa thành phần chất xúc tác rắn, tốt hơn là thành phần chất xúc tác Ziegler Natta rắn, chất đồng xúc tác và chất cho điện tử bên ngoài tùy ý, và hỗn hợp phản ứng đã tạo ra gồm polyme của hợp chất vinyl, tốt hơn là polyme vinyl xyclohexan (VCH), và hệ chất xúc tác tiếp đó được dùng để sản xuất copolyme propylen. Việc đưa chất tạo nhân polyme như nêu trên vào copolyme propylen trong quy trình trùng hợp của copolyme propylen này ở đây còn được gọi là phương pháp BNT được mô tả ở dưới.

Hỗn hợp phản ứng đã được tạo ra như nêu trên dưới đây còn được gọi là hệ chất xúc tác đã được cải biến.

Tốt hơn là, vinylxycloalkan này là polyme vinylxyclohexan (VCH) mà nó được đưa vào copolyme propylen bằng phương pháp BNT.

Theo phương án này, tốt hơn, nếu lượng vinylxycloalkan, như vinylxyclohexan (VCH), polyme và/hoặc polyme vinylalkan, tốt hơn nữa là lượng polyme vinylxyclohexan (VCH), trong copolyme propylen không lớn hơn 500ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 200ppm, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 5 đến 100ppm.

Sự trích dẫn tới phương pháp BNT có thể kể đến các đơn công bố quốc tế WO 99/24478, WO 99/24479 và cụ thể là WO 00/68315. Theo phương pháp này, hệ chất xúc tác, tốt hơn là chất siêu xúc tác Ziegler-Natta, có thể được cải biến bằng cách trùng hợp hợp chất vinyl với sự có mặt của hệ chất xúc tác, đặc biệt chứa chất siêu xúc tác Ziegler-Natta đặc biệt, chất cho điện tử bên ngoài và chất đồng xúc tác, hợp chất vinyl này có công thức:



trong đó R^3 và R^4 cùng nhau tạo ra vòng no, không no hoặc thơm có 5 hoặc 6 cạnh hoặc độc lập là nhóm alkyl có 1 tới 4 nguyên tử cacbon, và chất xúc tác đã được cải biến này được dùng để tạo ra copolyme propylen theo sáng chế. Hợp chất vinyl đã được trùng hợp này có tác dụng làm chất tạo nhân α . Tốt hơn, nếu tỷ lệ khối lượng giữa hợp chất vinyl và thành phần chất xúc tác rắn trong bước cải biến chất xúc tác là tối đa là 5 (5:1), tốt hơn là tối đa là 3 (3:1) tốt nhất là nằm

trong khoảng từ 0,5 (1:2) đến 2 (2:1). Hợp chất vinyl được ưu tiên nhất là vinylxyclohexan (VCH).

Tốt hơn, nếu copolyme propylen theo sáng chế được tạo ra trong quy trình trùng hợp tuần tự với sự có mặt của chất xúc tác Ziegler-Natta, tốt hơn nữa là với sự có mặt của (hệ) chất xúc tác như được xác định ở dưới.

Thuật ngữ "quy trình trùng hợp tuần tự" chỉ quy trình trong đó copolyme propylen được tạo ra trong ít nhất hai thiết bị phản ứng, tốt hơn là trong hai thiết bị phản ứng, nối tiếp nhau.

Do đó, quy trình theo sáng chế bao gồm ít nhất là thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) và thiết bị phản ứng thứ hai (R2). Thuật ngữ "thiết bị phản ứng trùng hợp" có nghĩa là quá trình trùng hợp chính xảy ra. Do vậy, trong trường hợp quy trình gồm hai thiết bị phản ứng trùng hợp, thì việc xác định này sẽ không loại trừ phương án tùy chọn mà trong đó toàn bộ quy trình bao gồm bước trùng hợp sơ bộ trong thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ chẳng hạn. Thuật ngữ "gồm" biểu thị một cách chính xác khi mô tả liên quan tới các thiết bị phản ứng trùng hợp chính.

Tốt hơn, nếu thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) là thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc (SR) và có thể là thiết bị phản ứng dạng thùng kiểu từng mẻ có khuấy đơn giản hoặc liên tục bất kỳ hoặc thiết bị phản ứng kiểu vòng trùng hợp khối hoặc trùng hợp huyền phù. Thuật ngữ "trùng hợp khối" chỉ quy trình trùng hợp trong môi trường phản ứng chứa ít nhất 60% (khối lượng/khối lượng) monome.

Theo sáng chế, tốt hơn nếu thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc (SR) là thiết bị phản ứng kiểu vòng (LR) (dạng rời).

Tốt hơn, nếu thiết bị phản ứng thứ hai (R2) là thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR). Các thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR) này có thể là các thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi hoặc được trộn cơ học bất kỳ. Ví dụ, thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR) có thể là thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi được khuấy cơ học có tốc độ khí ít nhất là 0,2m/giây. Do vậy, điều được đánh giá cao là thiết bị phản ứng trong pha khí là thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi, tùy ý có máy khuấy cơ học.

Do vậy, theo một phương án được ưu tiên, thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) là thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc (SR), như thiết bị phản ứng kiểu vòng (LR), trong khi thiết bị phản ứng thứ hai (R2) là thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR). Do đó, đối với quy trình theo sáng chế hai thiết bị phản ứng trùng hợp, tức là, thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc (SR), như thiết bị phản ứng kiểu vòng (LR), và thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR) được nối tiếp nhau. Nếu cần, trước thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc (SR) được bố trí một thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ.

Tốt hơn là, trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) của copolyme propylen được tạo ra, trong khi trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2) phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) được tạo ra.

Một quy trình nhiều giai đoạn được ưu tiên là quy trình "trong pha khí kiểu vòng lặp", như được nghiên cứu phát triển bởi Borealis A/S, Denmark (đã biết là công nghệ BORSTAR®) được mô tả, ví dụ, trong tài liệu sáng chế, như trong EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 hoặc trong WO 00/68315.

Một quy trình kiểu huyền phù đặc trong pha khí khác là quy trình Spheripol® của Basell đã được mô tả, ví dụ, trên Fig.20 của ấn phẩm của Galli và Vecello, Prog.Polym.Sci. 26 (2001) 1287-1336.

Tốt hơn là, trong quy trình theo sáng chế để sản xuất copolyme propylen như được xác định ở trên, các điều kiện cho thiết bị phản ứng thứ nhất (R1), tức là, thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc (SR), như thiết bị phản ứng kiểu vòng (LR), ở bước (a) có thể là như sau:

- nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 110°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60°C đến 100°C, như nằm trong khoảng từ 68 đến 95°C,
- áp suất nằm trong khoảng từ 20bar ($20 \cdot 10^5$ Pa) đến 80bar ($80 \cdot 10^5$ Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40bar ($40 \cdot 10^5$ Pa) đến 70bar ($70 \cdot 10^5$ Pa),
- hydro có thể được bổ sung vào để kiểm soát khối lượng mol theo cách đã biết trong lĩnh vực này.

Sau đó, hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (a) (tốt hơn là chứa phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1)) được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai (R2), tức là, thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR), trong đó các điều kiện được ưu tiên như sau:

- nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 130°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60°C đến 100°C,
- áp suất nằm trong khoảng từ 5bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) đến 50bar ($50 \cdot 10^5$ Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15bar ($15 \cdot 10^5$ Pa) đến 35bar ($35 \cdot 10^5$ Pa),
- hydro có thể được bổ sung vào để kiểm soát khối lượng mol theo cách đã biết trong lĩnh vực này.

Thời gian lưu trú có thể khác nhau trong hai vùng phản ứng.

Theo một phương án, quy trình sản xuất copolyme propylen này có thời gian lưu trú trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R1), tức là, thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc (SR), như thiết bị phản ứng kiểu vòng (LR), nằm trong khoảng từ 0,2 đến 4 giờ, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,5 giờ và thời gian lưu trú trong thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR) thường sẽ nằm trong khoảng từ 0,2 đến 6,0 giờ, như nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4,0 giờ.

Nếu muốn, quy trình trùng hợp này có thể được thực hiện theo cách đã biết trong các điều kiện siêu tới hạn trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R1), tức là, trong thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc (SR), như trong thiết bị phản ứng kiểu vòng (LR), và/hoặc dưới dạng chế độ đã ngưng tụ trong thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR).

Phản ứng tiền trùng hợp này thường được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 50°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 45°C, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 40°C.

Do đó, copolyme propylen theo sáng chế được tạo ra bởi quy trình trùng hợp tuần tự bao gồm các bước:

- (a) trùng hợp propylen và ít nhất một α -olefin khác với propylen, ví dụ, etylen, trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) để nhờ đó tạo ra phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1),
- (b) chuyển phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) vào thiết bị phản ứng thứ hai (R2),
- (c) trùng hợp, với sự có mặt của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1), propylen và ít nhất một α -olefin khác với propylen, ví dụ, etylen, trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2) tạo ra phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2), trong đó hỗn hợp gồm phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) cấu thành copolyme propylen.

Tốt hơn nữa là, copolyme propylen này được tạo ra với sự có mặt của:

- (I) thành phần chất xúc tác rắn bao gồm magie halogenua, titan halogenua và chất cho điện tử bên ngoài; và
- (II) chất đồng xúc tác chứa nhôm alkyl và tùy ý, chất cho điện tử bên ngoài; và
- (III) chất tạo nhân tùy ý, tốt hơn là với sự có mặt của chất tạo nhân như được xác định trong phần mô tả;

và trong quy trình trùng hợp tuần tự bao gồm các bước:

- (a) trùng hợp liên tục propylen với comonome được chọn trong số các α -olefin có 2 tới 8 nguyên tử cacbon trừ propylen, ví dụ, etylen, trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) bằng cách đưa các dòng propylen, hydro và comonome nêu trên vào thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 80°C và áp suất nằm trong khoảng từ 3000 đến 6500 kPa để tạo ra phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1);
- (b) rút ra từ thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) dòng chứa phần copolyme propylen thứ nhất nêu trên (R-PP1) và chuyển dòng này vào thiết bị phản ứng thứ hai (R2);
- (c) trùng hợp propylen với comonome được chọn trong số các α -olefin có 2 tới 8 nguyên tử cacbon trừ propylen, ví dụ, etylen, trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2) bằng cách đưa các dòng propylen, comonome nêu trên và tùy ý, hydro vào thiết bị phản ứng thứ hai (R2) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C và áp suất

nằm trong khoảng từ 1000 đến 3000 kPa để tạo ra phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2), trong đó hỗn hợp gồm phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) cấu thành copolyme propylen;

(d) rút ra liên tục dòng chứa copolyme propylen từ thiết bị phản ứng thứ hai (R2) và tùy ý, trộn copolyme propylen này với các chất phụ gia.

Đặc biệt được ưu tiên nếu quy trình theo sáng chế bao gồm các bước xử lý sau:

trùng hợp hợp chất vinyl như được xác định ở trên, tốt hơn là, vinyl xyclohexan (VCH), với sự có mặt của hệ chất xúc tác chứa thành phần chất xúc tác rắn để tạo ra hệ chất xúc tác đã được cải biến mà nó là hỗn hợp phản ứng bao gồm hệ chất xúc tác rắn và polyme của hợp chất vinyl đã được ra, tốt hơn là, và trong đó, tỷ lệ khối lượng (g) giữa polyme của hợp chất vinyl và hệ chất xúc tác rắn tối đa là 5 (5:1), tốt hơn là tối đa là 3 (3:1) tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,5 (1:2) đến 2 (2: 1), và hệ chất xúc tác đã được cải biến đã được tạo ra này được cấp cho bước trùng hợp (a) của quy trình sản xuất copolyme propylen .

Tốt hơn, nếu chất xúc tác được dùng là hệ chất xúc tác Ziegler-Natta và được ưu tiên hơn nữa là hệ chất xúc tác Ziegler Natta đã được cải biến như được xác định chi tiết ở dưới.

Hệ chất xúc tác Ziegler-Natta này thường chứa thành phần chất xúc tác rắn, tốt hơn là thành phần kim loại chuyển tiếp rắn, và chất đồng xúc tác, và tùy ý chất cho điện tử bên ngoài. Tốt nhất, nếu thành phần chất xúc tác rắn chứa magie halogenua, titan halogenua và chất cho điện tử bên ngoài. Các chất xúc tác này là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ về các thành phần chất xúc tác rắn đã được mô tả trong các ấn phẩm: WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11165, WO 93/11166, WO 93/19100, WO 97/36939, WO 98/12234, WO 99/33842, không kể những ấn phẩm khác.

Các chất cho điện tử thích hợp, không kể những loại khác, gồm các este của axit carboxylic, như các phtalat, xitraconat, và suxinat. Các hợp chất silic chứa oxy hoặc nitơ cũng có thể được dùng. Ví dụ về các hợp chất thích hợp đã được mô tả trong các ấn phẩm: WO 92/19659, WO 92/19653, WO 92/19658, US

4,347,160, US 4,382,019, US 4,435,550, US 4,465,782, US 4,473,660, US 4,530,912 và US 4,560,671.

Hơn nữa, tốt hơn nếu các thành phần chất xúc tác rắn này được dùng kết hợp với các chất cho điện tử bên ngoài đã biết, bao gồm mà không nhằm giới hạn ở, các ete, keton, amin, rượu, phenol, phosphin và silan, ví dụ, các hợp chất silan hữu cơ chứa các liên kết Si-OCOR, Si-OR, hoặc Si-NR₂, có silic làm nguyên tử tâm, và R là alkyl, alkenyl, aryl, arylalkyl hoặc xycloalkyl có 1-20 nguyên tử cacbon; và các chất đồng xúc tác đã biết, tốt hơn là chứa hợp chất nhôm alkyl như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, để trùng hợp copolyme propylen.

Khi chất tạo nhân được đưa vào copolyme propylen trong quy trình trùng hợp copolyme propylen, thì tốt hơn nếu lượng chất tạo nhân có mặt trong copolyme propylen không lớn hơn 500ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,025 đến 200ppm, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 100ppm, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 5 đến 100ppm, tính theo copolyme propylen và chất tạo nhân, tốt hơn là tính theo tổng khối lượng của copolyme propylen bao gồm toàn bộ các chất phụ gia.

Sáng chế cũng đề cập đến các vật phẩm, tốt hơn là các vật đúc, như các vật đúc áp lực và các vật đúc thổi, ví dụ, các vật đúc thổi áp lực hoặc ép đùn.

Tốt hơn là, vật phẩm này, đặc biệt là như được xác định ở đơn trên, tính theo tổng khối lượng của vật phẩm có ít nhất 50% khối lượng, như 50 tới 99,9% khối lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 60% khối lượng, như 60 tới 99% khối lượng, còn tốt hơn nữa là ít nhất 80% khối lượng, như 80 tới 99% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất 90% khối lượng, như 90 tới 99% khối lượng là copolyme propylen.

Dưới đây, sáng chế được minh họa tiếp nhờ các ví dụ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

A. Các phương pháp đo

Các định nghĩa về các thuật ngữ và các phương pháp đo dưới đây được áp dụng đối với phần mô tả nêu trên và các ví dụ dưới đây trừ khi có quy định cụ thể khác.

Định lượng vi cấu trúc polyme bằng quang phổ NMR

Quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân định lượng (NMR) được dùng để định lượng hàm lượng comonome của các polyme.

Phổ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR định lượng được ghi lại ở trạng thái dung dịch nhờ sử dụng quang phổ kế Broker Advance III 400NMR chạy ở 400,15 và 100,62 MHz lần lượt đối với ^1H và ^{13}C . Tất cả các phổ được ghi lại nhờ sử dụng đầu dò nhiệt độ kéo dài 10mm được tối ưu hóa cho ^{13}C ở 125°C sử dụng khí nitơ cho tất cả các khí nén. Khoảng 200mg được hòa tan trong 3mL 1,2-tetrachloroetan- d_2 (TCE- d_2) cùng với crom-(III)-axetylaxetonat ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) tạo ra dung dịch 65mM của tác nhân hồi phục trong dung môi như được mô tả trong ấn phẩm: G. Singh, A. Kothari, V. Gupta, Polymer testing 2009, 28(5), 475.

Để đảm bảo dung dịch đồng nhất, sau khi chuẩn bị mẫu ban đầu trong áo nhiệt, ống NMR được nung nóng tiếp trong lò quay trong ít nhất 1 giờ. Sau khi được đặt vào trong từ trường ống này được quay ở 10Hz. Chế độ thiết lập được chọn này chủ yếu dựa trên đòi hỏi về mặt định lượng và độ phân giải cao cho việc định lượng chính xác etylen. Sự kích thích xung đơn tiêu chuẩn được áp dụng mà không có NOE, áp dụng góc nghiêng tối ưu, độ trễ quay vòng 1giây và sơ đồ khử ghép WALTZ16 hai cấp như được mô tả trong ấn phẩm: Z. Zhou, R. Kuemmerle, X. Qiu, D. Redwine, R. Cong, A. Taha, D. Baugh, B. Winniford, J. Mag. Reson. 187 (2007) 225 và V. Busico, P. Carbonniere, R. Cipullo, C. Pellecchia, J. Severn, G. Talarico, Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128. đạt được tổng cộng 6144 (6k) chuyển dịch cho một phổ.

Phổ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR định lượng được xử lý, tích hợp và các tính chất định tính liên quan được xác định từ các phép tích phân này. Tất cả độ dịch hóa học được quy chiếu gián tiếp tới nhóm metylen tâm của khối etylen (EEE) ở 30,00ppm nhờ sử dụng độ dịch hóa học của dung môi. Phương pháp này cho phép tham chiếu so sánh ngay cả khi đơn vị cấu trúc này không có mặt.

Với các tín hiệu đặc tả tương ứng với các vết 2.1 erythro regio quan sát được (như được mô tả trong ấn phẩm: L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253, trong Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950, và in W-J. Wang và S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157) sự hiệu chuẩn đối với ảnh hưởng của các vết regio tới các đặc tính được xác định là cần thiết. Các tín hiệu đặc tả tương ứng với các loại vết regio khác không được quan sát.

Các tín hiệu đặc tả tương ứng với sự kết hợp của etylen được quan sát (như được mô tả trong ấn phẩm: Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950) và phần comonome được tính là phần etylen trong polyme ứng với toàn bộ monome trong polyme.

Phần comonome được định lượng nhờ áp dụng phương pháp của W-J. Wang và S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157, thông qua việc tích phân nhiều tín hiệu cắt ngang qua toàn bộ vùng phổ trong phổ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Phương pháp này được chọn vì khả năng mạnh mẽ của nó và khả năng tính toán về sự có mặt của các dải regio khi cần. Các vùng tích phân được điều chỉnh đôi chút để nâng cao khả năng quét ngang qua toàn bộ khoảng hàm lượng comonome đã được quét.

Phần trăm mol comonome kết hợp được tính theo phần mol.

Phần trăm khối lượng comonome kết hợp được tính theo phần mol.

Công thức ở dưới cho phép tính lượng comonome của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) hoặc phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2), cụ thể là áp dụng cho phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2):

$$\frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (I)$$

trong đó:

w(PP1) là phần khối lượng [theo % khối lượng] của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1),

w(PP2) là phần khối lượng [theo % khối lượng] của phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2),

C(PP1) là lượng comonome [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1),

C(PP) là lượng comonome [theo %mol] của copolyme propylen,

C(PP2) lượng comonome tính được [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2).

MFR₂ (230°C) được đo theo tiêu chuẩn ISO 1133 (230°C, 2,16 kg load).

Công thức ở dưới cho phép tính tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) của phần copolyme propylen thứ nhất hoặc thứ hai (R-PP2)/(R-PP1), cụ thể là áp dụng cho phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2):

$$MFR(PP2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]} \quad (III)$$

trong đó:

w(PP1) là phần khối lượng [theo % khối lượng] của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1),

w(PP2) là phần khối lượng [theo % khối lượng] của phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2),

MFR(PP1) là tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) [theo g/10 phút] của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1),

MFR(PP) là tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) [theo g/10 phút] của copolyme propylen,

MFR(PP2) là tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ tính được (230°C) [theo g/10 phút] của phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2).

Phần tan trong xylen (XCS) ở nhiệt độ trong phòng (XS, % khối lượng)

Lượng polyme tan trong xylen được xác định ở 25°C theo tiêu chuẩn ISO 16152; xuất bản lần thứ nhất; 2005-07-01. Phần còn lại là phần không tan trong xylen lạnh (XCU).

Phân tích DSC, nhiệt độ nóng chảy (T_m) và nhiệt nóng chảy (H_f), nhiệt độ kết tinh (T_c) và nhiệt kết tinh (H_c)

Các chỉ số này được đo bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) bằng thiết bị TA Instrument Q200 trên các mẫu 5 tới 7mg. DSC được chạy theo tiêu chuẩn ISO 11357/part 3/method C2 với chu trình nhiệt/lạnh/nhiệt với tốc độ quét 10°C/phút trong khoảng nhiệt độ từ -30 tới $+225^\circ\text{C}$. Nhiệt độ kết tinh và nhiệt kết tinh (H_c) được xác định từ bước làm nguội, trong khi nhiệt độ nóng chảy và nhiệt nóng chảy (H_f) được xác định từ bước gia nhiệt thứ hai.

Thử nghiệm va đập Charpy

Độ bền chống va đập cắt khắc (NIS) được đo theo tiêu chuẩn ISO 179 1eA ở 0°C và $+23^\circ\text{C}$, sử dụng các mẫu thử dạng thanh được đúc áp lực với kích cỡ $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ được tạo ra theo tiêu chuẩn ISO 1873-2:2007.

Độ đục

Chỉ số này được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 1003-07 trên các tấm được đúc áp lực có kích thước $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$ phù hợp với tiêu chuẩn EN ISO 1873-2 áp dụng nhiệt độ nóng chảy 230°C .

Thử nghiệm kéo

Mô đun kéo được đo ở 23°C theo tiêu chuẩn ISO 527-1 (tốc độ đầu kéo 1 mm/phút) bằng cách sử dụng các mẫu được đúc áp lực ở 180°C hoặc 200°C theo tiêu chuẩn ISO 527-2(1b), được chuẩn bị theo tiêu chuẩn EN ISO 1873-2 (mẫu hình xương chó cỡ 10, dày 4 mm).

Chỉ số ngả vàng (YI)

Chỉ số ngả vàng này được tính theo dữ liệu quang phổ thể hiện cho sự biến màu của mẫu thử từ trong hoặc trắng ngả sang vàng. Thử nghiệm này được dùng phổ biến nhất để đánh giá sự biến màu của vật liệu do việc xúc với môi trường

hoặc sự mô phỏng tiếp xúc lộ thiên gây ra. Thiết bị quang phổ được dùng là Spectraflash SF600 cùng với phần mềm ColorTools để tính toán chỉ số ngả vàng E 313 theo tiêu chuẩn ASTM E313. Mẫu dạng ống được thử trên các đầu kẹp ống. Các viên hoặc các mẫu được đúc ép cỡ 2mm được dùng làm các mẫu thử.

Chỉ số ngả vàng được đánh giá như sau:

	Loại 1	Loại 2	Loại 3	Loại 4
YI theo tiêu chuẩn ASTM E313	< (-0,9)	(-0,9) - 1,5	1,5 - 6,5	> 6,5

Dòng xoắn

Thử nghiệm xoắn được tiến hành bằng cách sử dụng thiết bị đúc áp lực Engel ES330/65 cc90 với khuôn đúc xoắn và áp lực 600, 1000 hoặc 1400 bar ($600 \cdot 10^5 \text{Pa}$, $1000 \cdot 10^5 \text{Pa}$ hoặc $1400 \cdot 10^5 \text{Pa}$)

Đường kính trục vít: 35mm

Độ dịch pit tông tối đa: 150cm^3

Áp lực đúc riêng: 600, 1000, hoặc 1400 bar ($600 \cdot 10^5 \text{Pa}$, $1000 \cdot 10^5 \text{Pa}$ hoặc $1400 \cdot 10^5 \text{Pa}$)

Dạng dao cắt: dạng ô van do hãng Axxicon cung cấp; dày 2mm, rộng: 5mm

Nhiệt độ ở buồng trước và khuôn: 230°C

Nhiệt độ ở vùng 2/vùng 3/vùng 4/vùng 5 lần lượt là $230^\circ\text{C}/230^\circ\text{C}/225^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}$

Chu trình đúc: thời gian đúc áp lực tính cả thời gian lưu: 10 giây

Thời gian làm nguội: 15 giây

Áp lực đúc: tùy theo độ dài được định trước của vật liệu được thử nghiệm,

Áp lực dừng = áp lực đúc

Tốc độ trục vít: 30 vòng/phút

Áp suất hệ thống: 10 bar ($10 \cdot 10^5 \text{Pa}$)

Đường đo: sẽ được chọn sao cho trục vít dừng trước vị trí kết thúc 20mm về phía đầu áp lực dừng,

Nhiệt độ dao cắt: 40°C

Độ dài dòng xoắn có thể được xác định ngay sau khi đúc áp lực

B. Các ví dụ

Ví dụ IE1 theo sáng chế

Chất xúc tác được dùng trong quy trình trùng hợp này là chất xúc tác Ziegler-Natta của hãng Borealis có hàm lượng Ti là 1,9% khối lượng (như được mô tả trong ấn phẩm: EP 591 224). Trước khi trùng hợp, chất xúc tác này được tiền trùng hợp với vinyl-xyclo-hexan (VCH) như được mô tả trong EP 1 028 984 và EP 1 183 307. Tỷ lệ giữa VCH và chất xúc tác là 1:1 được áp dụng trong quy trình này, nhờ vậy có được lượng Poly-VCH cuối nhỏ hơn 100ppm.

Ở công đoạn thứ nhất, chất, xúc tác nêu trên được cấp vào thiết bị phản ứng tiền trùng hợp cùng với propylen và các lượng nhỏ của (2,5g/giờ) và etylen (330g/giờ).

Trietyl nhôm làm chất đồng xúc tác và đixyclopentylđimetoxy silan làm chất cho điện tử được sử dụng. Tỷ lệ giữa nhôm và chất cho điện tử là 7,5mol/mol và tỷ lệ giữa nhôm và titan là 300mol/mol. Thiết bị phản ứng được vận hành ở nhiệt độ 30°C và áp suất 55 bar ($55 \cdot 10^5 \text{Pa}$).

Huyền phù đặc từ công đoạn tiền trùng hợp được cấp thẳng vào thiết bị phản ứng kiểu vòng được vận hành ở nhiệt độ 70°C và áp suất 55bar ($55 \cdot 10^5 \text{Pa}$). Propylen, etylen và hydro được bổ sung tiếp vào thiết bị phản ứng kiểu vòng này. Tỷ lệ mol giữa hydro và propylen là 16,9mol/kmol và tỷ lệ giữa etylen và propylen là 3,7mol/kmol. Sản lượng trong vòng này được duy trì ở mức 30kg/giờ. MFR, lượng etylen và XCS của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) có thể thấy được từ Bảng 1.

Huyền phù đặc từ thiết bị phản ứng kiểu vòng được đưa qua đường ống cấp thẳng vào thiết bị phản ứng trong pha khí, tức là không cấp liệu monome từng đợt giữa các thiết bị phản ứng này. Thiết bị phản ứng trong pha khí được vận hành ở 85°C nhiệt độ và áp suất riêng phần của propylen là 16bar ($16 \cdot 10^5 \text{Pa}$). Hydro bổ sung được cấp tỷ lệ mol giữa hydro và propylen là 228mol/kmol. Tỷ lệ giữa etylen và propylen trong thiết bị phản ứng trong pha khí là 50,1mol/kmol. Sản lượng trong thiết bị phản ứng trong pha khí là 35kg/giờ và do vậy tổng sản

lượng polyme sau các thiết bị phản ứng là 65 kg/h. Phần chia tách sản phẩm (% sản phẩm được tạo ra trong thiết bị phản ứng trong pha khí) là 55%. MFR, lượng etylen và XCS copolyme propylen cuối có thể thấy được từ Bảng 1.

Ở công đoạn tạo viên, bột polyme được trộn với các chất làm ổn định tiêu chuẩn, ví dụ, Ca-stearat, Irganox 1010, và Irgafos 168 với lượng thông thường. Chất chống tĩnh điện Grinsted PS426 và chất làm trơn DMDBS cũng được dùng trong chế phẩm này. Công đoạn tạo viên này được tiến hành bằng máy ép đùn hai trục W&P ZSK 70 (Coperion) ở nhiệt độ nóng chảy 220°C. Công suất của máy ép đùn là 200kg/giờ.

Ví dụ so sánh CE1

Ở công đoạn thứ nhất, chất xúc tác độc quyền của hãng Borealis có hàm lượng Ti là 3,4% khối lượng được cấp vào thiết bị phản ứng tiền trùng hợp cùng với propylen và các lượng nhỏ của hydro (2,5g/giờ) và etylen (360g/h). Trietyl nhôm làm chất đồng xúc tác và dixyclopentylđimetoxy silan làm chất cho điện tử được sử dụng. Tỷ lệ giữa nhôm và chất cho điện tử là 7,5mol/mol và tỷ lệ giữa nhôm và titan là 300mol/mol. Thiết bị phản ứng được vận hành ở nhiệt độ 30°C và áp suất 55 bar ($55 \cdot 10^5 \text{Pa}$).

Huyền phù đặc từ công đoạn tiền trùng hợp được cấp thẳng vào thiết bị phản ứng kiểu vòng được vận hành ở nhiệt độ 70°C và áp suất 55bar ($55 \cdot 10^5 \text{Pa}$). Propylen, hydro và etylen được bổ sung tiếp vào thiết bị phản ứng kiểu vòng này. Tỷ lệ mol giữa hydro và propylen là 6,1mol/kmol và tỷ lệ giữa etylen và propylen là 7,2mol/kmol. Sản lượng trong vòng là 30kg/giờ. MFR, lượng etylen và XCS của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) có thể thấy được từ Bảng 1.

Huyền phù đặc từ thiết bị phản ứng kiểu vòng được đưa qua đường ống cấp thẳng vào thiết bị phản ứng trong pha khí, tức là không cấp liệu monome từng đợt giữa các thiết bị phản ứng này. Thiết bị phản ứng trong pha khí được vận hành ở 85°C nhiệt độ và áp suất riêng phần của propylen là 21bar ($21 \cdot 10^5 \text{Pa}$). Hydro và etylen được cấp vào theo các tỷ lệ mol sau: giữa hydro và propylen là 45mol/kmol và giữa etylen và propylen là 21mol/kmol. Sản lượng trong thiết bị

phản ứng trong pha khí là 35kg/giờ và do vậy tổng sản lượng polyme sau các thiết bị phản ứng là 65kg/giờ. Phần chia tách sản phẩm (% sản phẩm được tạo ra trong thiết bị phản ứng trong pha khí) là 55%. MFR, lượng etylen và XCS copolyme propylen cuối có thể thấy được từ Bảng 1.

Ở công đoạn tạo viên, bột polyme được trộn với các chất làm ổn định tiêu chuẩn, ví dụ, Ca-stearat, Irganox 1010, và Irgafos 168 với lượng thông thường. Ngoài ra, chất chống tĩnh điện Grinsted PS426 và chất làm trơn DMDBS cũng được sử dụng trong chế phẩm này, và peroxit để có được MFR cuối là 70g/10phút. Công đoạn tạo viên này được tiến hành bằng máy ép đùn hai trục W&P ZSK 70 (Coperion) ở nhiệt độ nóng chảy 220°C. Công suất của máy ép đùn là 200kg/giờ.

Bảng 1: Ví dụ theo sáng chế IE và ví dụ so sánh CE1

		IE1	CE1
TEAL/Ti	[mol/mol]	300	300
TEAL/chất cho điện tử D	[mol/mol]	7,5	7,5
Vòng (R-PP1)			
Nhiệt độ	[°C]	70	70
MFR ₂	[g/10 phút]	70	8
lượng C2	[%mol]	2,1	4,1
XCS	[% khối lượng]	3,5	5,0
tỷ lệ H ₂ /C3	[mol/kmol]	16,9	6,1
tỷ lệ C2/C3	[mol/kmol]	3,7	7,2
lượng	[% khối lượng]	45	45
1 GPR (R-PP2)			
MFR ₂	[g/10 phút]	70	8
lượng C2**	[%mol]	8,7	4,1
tỷ lệ H ₂ /C3	[mol/kmol]	228	45
tỷ lệ C2/C3	[mol/kmol]	50,1	21
lượng	[% khối lượng]	55	55
Cuối			
MFR ₂	[g/10 phút]	70	70*
lượng C2	[%mol]	5,6	4,1
XCS	[% khối lượng]	9,1	5,5
T _m	[°C]	153	150
T _c	[°C]	125	119

* MFR₂ (230°C) đối với CE1 đã thu được bằng cách làm giảm nhớt bằng peroxit

** được tính như đã nêu ở mục A. Các phương pháp đo

Bảng 2: Các tính chất ở các Ví dụ theo sáng chế IE và ví dụ so sánh CE1

		IE1	CE1
Chỉ số ngả vàng của viên	[-]	-4,48	-3,65
Chỉ số ngả vàng của tấm dày 2mm	[-]	5	6,5
NIS (23°C)	[kJ/m ²]	3,8	3,8
NIS (0°C)	[kJ/m ²]	1,5	1,4
Mô đun kéo	[MPa]	1030	1170
Độ đục 2mm	[%]	26,6	23,7
Dòng xoắn (600 bar)	[cm]	40	35,6
Dòng xoắn (1000 bar)	[cm]	55,7	52,2
Dòng xoắn (1400 bar)	[cm]	68,9	64,4

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Copolyme propylen, trong đó copolyme propylen này có:

(a) lượng comonome nằm trong khoảng từ 4,4 đến 7,3%mol, và

(b) tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ít nhất là 10g/10 phút,

và trong đó copolyme propylen này bao gồm, tốt hơn là gồm:

(i) phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1),

(ii) phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2),

(iii) chất tạo nhân; và

(iv) tùy ý, các chất phụ gia khác với chất tạo nhân,

trong đó:

(c) phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) có lượng comonome nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,0%mol, và

(d) lượng comonome [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) lớn hơn lượng comonome [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1).

2. Copolyme propylen theo điểm 1, trong đó:

(a) lượng comonome của phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) nằm trong khoảng từ 5,0 đến 15,0%mol,

và/hoặc

(b) bất đẳng thức (I) được thỏa mãn:

$$C(PP) - C(PP1) \geq 1,0 \quad (I)$$

trong đó:

$C(PP1)$ là lượng comonome [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1),

$C(PP)$ là lượng comonome [theo %mol] của toàn bộ copolyme propylen,

và/hoặc

(c) bất đẳng thức (I) được thỏa mãn:

$$C(PP2) - C(PP1) \geq 3,0 \quad (II)$$

trong đó:

C(PP1) là lượng comonome [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1),

C(PP2) là lượng comonome [theo %mol] của phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2).

3. Copolyme propylen theo điểm 1 hoặc 2, trong đó:

(a) tỷ lệ khối lượng giữa phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) nằm trong khoảng từ 40/60 đến 54/46;

và/hoặc

(b) copolyme propylen có ít nhất 90% khối lượng, tính theo tổng lượng copolyme propylen, của cả hai phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2).

4. Copolyme propylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó copolyme propylen này có:

(a) nhiệt độ nóng chảy lớn hơn 148,0°C;

và/hoặc

(b) nhiệt độ kết tinh lớn hơn 119,0°C.

5. Copolyme propylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất tạo nhân là chất tạo nhân polyme, tốt hơn là chất tạo nhân polyme dạng α , tốt hơn nữa là polyme vinylxycloalkan và/hoặc polyme vinylalkan.

6. Copolyme propylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng chất tạo nhân, tính theo tổng khối lượng của copolyme propylen, tối đa là 5,0% khối lượng, tốt hơn là không lớn hơn 3000ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 2000ppm, tốt nhất là không lớn hơn 500ppm, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 0,025 đến 200ppm, và tốt nhất là lượng chất tạo nhân, tính theo tổng khối lượng của copolyme propylen, nằm trong khoảng từ 5 đến 100ppm.

7. Copolyme propylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó:

(a) comonome của copolyme propylen được chọn trong số etylen, α -olefin có 4 tới 12 nguyên tử cacbon, và hỗn hợp của chúng, tốt hơn là comonome này là etylen, và/hoặc

(b) comonome trong phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và trong phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) là như nhau.

8. Copolyme propylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó copolyme propylen này:

(a) là không giảm nhót, tốt hơn là copolyme propylen được tạo ra trong thiết bị phản ứng; và/hoặc

(b) không chứa peroxit.

9. Copolyme propylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó copolyme propylen này có:

(a) lượng comonome, tốt hơn là lượng etylen, nằm trong khoảng từ 4,5 đến 7,0%mol;

và/hoặc

(b) tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 10 đến 100g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 100g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 90g/10phút.

10. Copolyme propylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó copolyme propylen này được sản xuất trong quy trình trùng hợp tuần tự bao gồm thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) và thiết bị phản ứng thứ hai (R2), trong đó phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) được sản xuất trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) được sản xuất trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2).

11. Vật đúc làm bằng copolyme propylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.

12. Quy trình sản xuất copolyme propylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 9, trong đó quy trình này là quy trình trùng hợp tuần tự bao gồm các bước:

- (a) trùng hợp propylen và ít nhất một α -olefin khác với propylen trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) để nhờ đó tạo ra phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1);
- (b) chuyển phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) vào thiết bị phản ứng thứ hai (R2);
- (c) trùng hợp, với sự có mặt của phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1), propylen và ít nhất một α -olefin khác với propylen trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2) tạo ra phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2), trong đó hỗn hợp gồm phần copolyme propylen thứ nhất (R-PP1) và phần copolyme propylen thứ hai (R-PP2) cấu thành copolyme propylen.

13. Quy trình theo điểm 12, trong đó việc trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) và thiết bị phản ứng thứ hai (2) xảy ra với sự có mặt của chất xúc tác Ziegler-Natta.