



(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)



1-0029723

(51)⁷ C08F 210/06; C08L 23/14; C08J 5/18; (13) B
C08F 2/00; C08F 210/16

(21) 1-2015-04232

(22) 28/05/2014

(86) PCT/EP2014/061153 28/05/2014

(87) WO2014/191506 04/12/2014

(30) 13169782.3 29/05/2013 EP

(45) 25/10/2021 403

(43) 25/03/2016 336A

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

Shaikh 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) PRIATMOKO, Joko (ID); GALIATSATOS, Vassilios (US).

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

(54) COPOLYME PROPYLEN ETYLEN NGẪU NHIÊN HAI HÌNH THÁI VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT COPOLYME NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến copolyme propylen etylen ngẫu nhiên biểu thị hai nhiệt độ nóng chảy (T_m) khác nhau. Chế phẩm polypropylen, màng đúc, màng dễ phủ kim loại và quy trình sản xuất copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) cũng được đề xuất.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái, chế phẩm chứa copolyme này, việc dùng copolyme này để chế tạo màng đúc và màng phủ kim loại và quy trình sản xuất copolyme này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các màng copolyme propylen ngẫu nhiên được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, ví dụ, trong ngành bao gói thực phẩm, như làm các màng bọc và các vật đựng. Các màng như vậy là đã biết với các đặc tính nổi trội của chúng như độ bền, độ cứng, độ trong suốt và độ bền chịu va đập, nằm trong số nhiều đặc tính khác nhau. Các màng phủ kim loại cũng được sử dụng làm vật liệu bao gói, ví dụ, dưới dạng cấu trúc giấy nhôm có phủ lớp màng polypropylen.

Thông thường, các màng được tạo ra từ nhựa polypropylen ngẫu nhiên, chứa comonome là etylen, có một điểm nóng chảy duy nhất tỷ lệ nghịch với nồng độ của comonome này. Một điểm nóng chảy duy nhất như vậy biểu thị sự có mặt của một quần thể đồng đều của các vi tinh thể nóng chảy xung quanh điểm nóng chảy này. Đặc tính này dẫn tới sự hạn chế về tính chất cơ học và tính chất bề mặt của các màng được tạo ra từ nhựa như vậy, chính sự hạn chế này lại dẫn tới sự hạn chế khả năng ứng dụng cho thị trường của nó như để bao gói thực phẩm.

Hơn nữa, các màng được tạo ra từ nhựa polypropylen có thành phần của các chất tan trong xylen (XS: Xylene Solubles) ở mức từ trung bình tới cao là khó được phủ kim loại được một cách thành công. Sự có mặt của chất atactic cao, có trọng lượng phân tử thấp gây khó khăn cho quy trình phủ kim loại, sẽ dẫn đến sự lắng phủ kém của lớp kim loại này. Sự có mặt của một lớp dễ phủ kim loại tốt là cần thiết cho thị trường như làm bao gói thực phẩm.

US 2004/0181024 A1 mô tả copolyme polypropylen ngẫu nhiên sản xuất được trong một thiết bị phản ứng duy nhất có chất xúc tác metaloxen. Nhựa sản xuất được

theo các giải pháp kỹ thuật đã biết chứa ít XS, nó được cho là một dấu hiệu quan trọng liên quan tới khả năng phủ kim loại của màng. Mặc dù một màng như vậy có khả năng dễ phủ kim loại được cải thiện, song hệ số ma sát (COF: *Coefficient Of Friction*), tính dễ gia công, và tính dễ xử lý của nó thường là không thỏa đáng.

COF cao khiến cho các màng polypropylen chưa được cải biến khó có thể được sử dụng một cách có hiệu quả trong thiết bị bao gói tự động. Do đó, các chất phụ gia trượt thường được bổ sung vào các thành phần polyme của màng nhằm giảm COF và cải thiện tính dễ gia công. Hầu hết các chất phụ gia trượt thường được sử dụng để giảm COF của các màng polypropylen có tính di trú, như các amit béo, erucamit và oleamit. Hiệu quả của các chất phụ gia này phụ thuộc vào khả năng di trú của chúng lên bề mặt của màng. Hơn nữa, sự có mặt của các chất phụ gia trượt amit béo, eruxamit và oleamit dẫn đến về bên ngoài bất lợi có mặt trên bề mặt màng được biểu thị bởi sự gia tăng độ mờ, sự giảm độ bóng và sự có mặt của các đường sọc. Các chất phụ gia trượt amit béo, erucamit và oleamit cũng có tác động bất lợi tới khả năng thấm ướt và sự bám dính của các lớp phủ kim loại bề mặt của màng này.

Hơn nữa, nếu các trime được sử dụng, thì vấn đề chi phí nảy sinh do nhựa này thường là đắt hơn so với các polypropylen chỉ chứa một loại comonome, cụ thể là chỉ chứa etylen.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do vậy, mục đích của sáng chế nhằm khắc phục các nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật đã biết, tức là nhằm cải thiện đặc tính cơ học và đặc tính bề mặt của màng làm từ nhựa có điểm nóng chảy T_m duy nhất. Cụ thể, mục đích của sáng chế là cải thiện nhiệt độ ép nhiệt, tính dễ xử lý và tính dễ gia công, và cải thiện hoặc ít nhất là duy trì đặc tính chịu kéo căng, độ tĩnh, COF, v.v.. Hơn nữa, một mục đích của sáng chế là để tạo ra màng có tính dễ phủ kim loại tốt, hệ số ma sát (COF) thấp, cải thiện tính dễ gia công và tính dễ xử lý. Đồng thời, hiệu quả về mặt chi phí của quy trình sản xuất được cải thiện.

Phát hiện của sáng chế là việc copolyme propylen etylen ngẫu nhiên biểu thị sự

phân bố hai hình thái của các điểm nóng chảy khiến cho màng có nhiệt độ ép nhiệt cao, có tính dễ xử lý, tính dễ phủ kim loại, và đồng thời, cải thiện hoặc duy trì đặc tính chịu kéo căng tốt của màng.

Nhựa mới này, là sản phẩm của quy trình hai hình thái theo sáng chế có hai quần thể tinh thể riêng biệt, mà sự có mặt của chúng ảnh hưởng tới đặc tính cơ học và đặc tính bề mặt nêu trên của các màng. Hơn nữa, copolyme propylen etylen ngẫu nhiên hai hình thái có giá thành thấp hơn so với các trime của propylen, etylen và buten đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Một phát hiện khác của sáng chế là sự kết hợp của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên hai hình thái có chất xúc tác Ziegler-Natta với thành phần polyetylen tỷ trọng cao (HDPE: High-Density Polyethylene) tạo ra màng có tính dễ phủ kim loại tốt, hệ số ma sát (COF) thấp, cải thiện tính dễ gia công và tính dễ xử lý có giá thành tương đối thấp. Điều đáng ngạc nhiên là sự có mặt của XS ở mức trung bình không ảnh hưởng bất lợi tới tính dễ phủ kim loại.

Do đó, sáng chế đề cập đến copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP), có:

- (a) tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 5 đến 15 g/10 phút,
- (b) hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng, tính theo khối lượng copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP), và
- (c) hai nhiệt độ nóng chảy (T_m) khác nhau xác định được bởi phép đo màu quét vi phân (DSC) theo tiêu chuẩn ISO 11357-3.

Hơn nữa, sáng chế đề cập đến chế phẩm chứa copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP), cụ thể là để sản xuất màng đúc và màng dễ phủ kim loại. Hơn nữa, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP), chế phẩm và màng này.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là đồ thị thể hiện sức căng bề mặt của bề mặt ngoài của lớp ngoài theo thời gian lão hóa sau khi xử lý điện hoa và trước khi lắng phủ bốc hơi nhôm.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, sáng chế được mô tả chi tiết hơn.

Thuật ngữ “ngẫu nhiên” biểu thị comonome etylen của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) được phân bố một cách ngẫu nhiên trong copolyme propylen. Thuật ngữ “ngẫu nhiên” đã được hiểu theo IUPAC (Glossary of basic terms in polymer science; IUPAC recommendations 1996).

Thuật ngữ “copolyme propylen etylen ngẫu nhiên” biểu thị copolyme cấu thành chỉ bởi hai đơn vị monome, tức là đơn vị propylen và đơn vị etylen. Nói cách khác, copolyme propylen etylen ngẫu nhiên theo sáng chế không chứa các comonome khác và do vậy, không bao gồm các trime. Thuật ngữ “copolyme propylen etylen ngẫu nhiên” theo sáng chế không bao gồm các hệ dị pha. Nói cách khác, copolyme propylen etylen ngẫu nhiên theo sáng chế không có pha đàn hồi.

Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) biểu thị hai nhiệt độ nóng chảy (T_m). Nhiệt độ nóng chảy (T_m) được xác định bằng phép đo màu quét vi phân (DSC: Differential Scanning Calorimetry) theo tiêu chuẩn ISO 11357-3.

Điều tin chắc là nhiệt độ nóng chảy hai hình thái (T_m) phát sinh từ hai quần thể tinh thể riêng biệt trong copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP).

Tuy nhiên, copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) có thể còn chứa các chất phụ gia, điều này được mô tả tiếp dưới đây.

Do đó, theo phương án thứ nhất của sáng chế là đề xuất copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP), có:

(a) tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 5 đến 15 g/10 phút,

(b) hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng, và

(c) hai nhiệt độ nóng chảy (T_m) khác nhau xác định được bởi phép đo màu quét vi phân (DSC) theo tiêu chuẩn ISO 11357-3.

Tốt hơn là, nhiệt độ nóng chảy (T_m) cao khác với nhiệt độ nóng chảy (T_m) thấp ít nhất là 4°C, tốt hơn nữa là với một trị số nằm trong khoảng từ 5 đến 40°C, tốt hơn nữa là với một trị số nằm trong khoảng từ 5 đến 20°C, còn tốt hơn nữa là với một trị số nằm trong khoảng từ 5 đến 15°C.

Ví dụ, nhiệt độ nóng chảy (T_m) cao có thể nằm trong khoảng từ 142 đến 165°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 142 đến 155°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 146 đến 152°C.

Ví dụ, nhiệt độ nóng chảy (T_m) thấp có thể nằm trong khoảng từ 125 đến dưới 141°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 130 đến dưới 141°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 137 đến 141°C.

Tuy nhiên, tốt hơn, nếu hai nhiệt độ nóng chảy (T_m) này chênh lệch nhau ít nhất 4°C.

Tốt hơn, nếu hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS: Xylene Cold Solubles) của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) bằng hoặc dưới 12% khối lượng, tốt hơn nữa là bằng hoặc dưới 10% khối lượng, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,0 đến 9,0% khối lượng, như nằm trong khoảng từ 2,0 đến 8,0% khối lượng. Phần trăm khối lượng này được tính theo tổng khối lượng của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP).

Hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) biểu thị cho việc copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) tốt hơn là không có thành phần đàn hồi bất kỳ, kiểu như cao su etylen propylen. Nói cách khác, copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) sẽ không phải là một polypropylen dị pha, tức là, hệ cấu thành bởi chất nền polypropylen trong đó pha đàn hồi được phân tán dưới dạng các thể bị bao. Các hệ như vậy được đặc tả bởi hàm lượng tan trong xylen lạnh khá cao.

Sự có mặt của pha thứ hai hoặc còn được gọi là thể bị bao có thể nhận thấy được, ví dụ, bởi kính hiển vi có độ phân giải cao, như kính hiển vi điện tử hoặc kính hiển vi nguyên tử, hoặc bởi phép phân tích cơ nhiệt động (DMTA). Đặc biệt là, trong DMTA sự có mặt của cấu trúc nhiều pha có thể được nhận diện bởi sự có mặt của ít nhất hai nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh riêng biệt.

Do đó, sẽ tốt hơn nếu copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo sáng chế không có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh dưới -30°C , tốt hơn là dưới -25°C , tốt hơn nữa là dưới -20°C .

Theo một phương án, copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) có phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2) theo tỷ số khối lượng [(R-PP1)/(R-PP2)] nằm trong khoảng từ 30/70 đến 70/30, trong đó

(d) hàm lượng etylen của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) bằng hoặc khác với hàm lượng etylen của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2).

Do đó, theo một phương án khác của sáng chế là về copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP), có

(a) tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 5 đến 15 g/10 phút,

(b) hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng,

(c) hai nhiệt độ nóng chảy (T_m) khác nhau xác định được bởi phép đo màu quét vi phân (DSC) theo tiêu chuẩn ISO 11357-3, và

trong đó copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) bao gồm phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2) theo tỷ số khối lượng [(R-PP1)/(R-PP2)] nằm trong khoảng từ 30/70 đến 70/30, trong đó

(d) hàm lượng etylen của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) bằng hoặc khác với hàm lượng etylen của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2).

Tốt hơn là copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo sáng chế chỉ chứa các thành phần polyme, tốt hơn nữa là chứa 30 tới 70% khối lượng R-PP1, tốt hơn là chứa 30 tới 60% khối lượng R-PP1, tốt hơn nữa là chứa 40 tới 50% khối lượng R-PP1, và chứa 70 tới 30% khối lượng R-PP2, tốt hơn là chứa 60 tới 40% khối lượng, tốt hơn nữa là chứa 60 tới 50% khối lượng R-PP2.

Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 5 đến 15 g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 11g/10 phút, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7 đến 9g/10 phút.

Theo một phương án được ưu tiên, tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 của cả hai phần, R-PP1 và R-PP2, là gần như nhau.

Theo một phương án khác, tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 của phần R-PP1 là khác với tốc độ dòng nóng chảy của phần R-PP2, như với một trị số nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5,0g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0g/10 phút

Tốt hơn, nếu copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo sáng chế có tổng hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,6 đến 8,2% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,6 đến 6% khối lượng, và đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 2 đến 6% khối lượng. Phần trăm khối lượng này được tính theo tổng khối lượng copolyme propylen ngẫu nhiên (R-PP).

Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) gồm hai phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên R-PP1 và R-PP2 có hàm lượng comonome của chúng, tức là hàm lượng etylen của chúng bằng nhau hoặc khác nhau. Tốt hơn là, hàm lượng etylen của

chúng khác nhau với một trị số nằm trong khoảng từ 0 đến 5% khối lượng. Ví dụ, hàm lượng etylen của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) khác với hàm lượng etylen của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2) với một trị số nằm trong khoảng từ 0 đến 2,55% khối lượng, hoặc tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 1,45% khối lượng, hoặc tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,36 đến 1,45% khối lượng.

Theo một phương án, một phần, là R-PP1, có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 1 đến 8% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,0 đến 6% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,6 to 4,0% khối lượng, tính theo lượng R-PP1.

Phần còn lại, là R-PP2, sẽ có hàm lượng etylen nằm trong khoảng 1-10% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 1-8% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 1,6-6,0% khối lượng, tính theo lượng R-PP2.

Tốt hơn, nếu hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (PP1) có hàm lượng comonome etylen thấp là bằng hoặc dưới 10% khối lượng, tốt hơn nữa là bằng hoặc dưới 8% khối lượng, như nằm trong khoảng từ 2 đến 8,0% khối lượng, như nằm trong khoảng từ 2,8 đến 6,0% khối lượng. Phần trăm khối lượng này được tính theo tổng khối lượng phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (PP1).

Tốt hơn, nếu hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (PP2) bằng hoặc dưới 12% khối lượng, như nằm trong khoảng từ 2,0 đến 12% khối lượng, như nằm trong khoảng từ 2,8 đến 11,5% khối lượng, ví dụ nằm trong khoảng từ 3,5 đến 9,0% khối lượng. Phần trăm khối lượng này được tính theo tổng khối lượng phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (PP2).

Theo một phương án được ưu tiên, copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) là không bị giảm nhớt. Như đã biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này việc giảm nhớt có thể đạt được, ví dụ, bằng cách sử dụng peroxit.

Do tin rằng nhiệt độ nóng chảy hai hình thái (T_m) phát sinh từ hai quần thể tinh thể riêng biệt trong copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP), nên sáng chế cũng có thể được mô tả liên quan tới quy trình sản xuất. Do đó, một phương án khác của sáng chế là đề cập đến copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, có thể tạo được bởi quy trình trùng hợp tuần tự bao gồm ít nhất hai thiết bị phản ứng nối tiếp nhau,

trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(A) trùng hợp propylen và etylen trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1), và

tạo ra phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1),

(B) chuyển phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và các comome chưa phản ứng từ thiết bị phản ứng thứ nhất sang thiết bị phản ứng thứ hai (R-2),

(C) nạp propylen và etylen vào thiết bị phản ứng thứ hai (R-2),

(D) trùng hợp propylen và etylen trong thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) và với sự có mặt của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1), và

tạo ra phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2), tức là copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) nêu trên gồm phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2),

trong đó hơn nữa

(i) tốt hơn là nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) nằm trong khoảng từ trên 65°C đến 95°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ trên 70°C đến 90°C,

(ii) tốt hơn là nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) nằm trong khoảng từ 75°C đến 100°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 80°C đến 95°C,

(iii) trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) và thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) quá trình trùng hợp xảy ra với sự có mặt của hệ chất xúc tác rắn (SCS) có diện tích bề mặt đo

được theo tiêu chuẩn ASTM D 3662 là dưới $30\text{m}^2/\text{g}$,

trong đó hơn nữa

(I) hệ chất xúc tác rắn (SCS) gồm:

(Ia) kim loại chuyển tiếp được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 4 tới 6 của bảng tuần hoàn (IUPAC),

(Ib) kim loại được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC), và

(Ic) chất cho điện tử nội (ID).

Việc mô tả “phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên” đối với copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) như được mô tả trên đây trong bản mô tả có nghĩa là sự giới hạn bất kỳ của phương án ở trên liên quan tới tốc độ dòng nóng chảy MFR2 (230°C), nhiệt độ nóng chảy (T_m) và/hoặc XCS, cũng như tổng hàm lượng etylen hoặc hàm lượng etylen của mỗi phần của nó, hoặc quy trình sản xuất của chúng được xem là rõ ràng có trong và được đề cập trong bản mô tả.

Sáng chế theo phương án tiếp theo đề cập đến copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo phương án bất kỳ và sự kết hợp như được mô tả trên đây để sản xuất màng đúc.

Sáng chế theo phương án tiếp theo đề cập đến copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo phương án bất kỳ và sự kết hợp như được mô tả trên đây để sản xuất màng dễ phủ kim loại.

Sáng chế theo phương án tiếp theo đề cập đến màng đúc làm bằng copolyme propylen ngẫu nhiên (R-PP) theo phương án bất kỳ và sự kết hợp của nó như được mô tả trên đây.

Sự mô tả “phương án bất kỳ và sự kết hợp” của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) như được mô tả nêu trên trong bản mô tả này có nghĩa là sự giới hạn bất

kỳ của các phương án nêu trên, liên quan tới tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C), nhiệt độ nóng chảy (T_m) và/hoặc XCS, cũng như tổng hàm lượng etylen hoặc hàm lượng etylen của mỗi phần của nó, hoặc quá trình sản xuất của chúng được xem là rõ ràng được bao gồm và được đề cập trong bản mô tả.

Hơn nữa, copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) để sản xuất màng đúc có thể chứa các chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, như các chất chống oxy hóa, các chất tẩy axit, tác nhân tạo mầm, chất chống chập dính, và chất khử tĩnh điện. Thông thường, hỗn hợp này có thể chứa các chất phụ gia đã nêu trong bản mô tả với lượng không quá 5,0% khối lượng, cũng tốt hơn nữa là không lớn hơn 3,0% khối lượng, như không lớn hơn 2,0% khối lượng.

Các chất phụ gia được ưu tiên gồm chất chống chập dính, chất chống oxy hóa, và/hoặc các chất tẩy axit như được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

Sáng chế theo phương án tiếp theo đề cập đến chế phẩm polypropylen chứa:

- (a) 99 tới 90% khối lượng của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo phương án bất kỳ và sự kết hợp của nó như được mô tả nêu trên,
 - (b) 1 tới 10% khối lượng của polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (190°C) nằm trong khoảng từ 15 đến 45 g/10 phút và tỷ trọng ít nhất là 940kg/m³, và
 - (c) tùy ý, các chất phụ gia, ví dụ các chất tẩy axit, các chất chống oxy hóa và/hoặc chất chống chập dính,
- tính theo khối lượng của chế phẩm này.

Trong chế phẩm này, HDPE có thể được thay thế một phần hoặc hoàn toàn bằng một hoặc nhiều thể đàn hồi polyolefin, polypropylen đã được cải biến bằng MAH (anhydrit maleic), và polyetylen.

Việc mô tả “phương án bất kỳ và sự kết hợp” của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) như được mô tả nêu trên trong bản mô tả này có nghĩa là sự giới

hạn bất kỳ của các phương án nêu trên, liên quan tới tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 ($230^{\circ}C$), nhiệt độ nóng chảy (T_m) và/hoặc XCS, cũng như tổng hàm lượng etylen hoặc hàm lượng etylen của mỗi phần của nó, hoặc quy trình sản xuất của chúng được xem là rõ ràng được bao gồm và được đề cập trong bản mô tả.

Tốt hơn là, lượng copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) nằm trong khoảng từ 99 đến 90% khối lượng, tốt hơn nữa là nó nằm trong khoảng từ 98 đến 92% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 97 đến 94% khối lượng.

Tốt hơn là, lượng polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 7% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,5 đến 4,0% khối lượng.

Việc bổ sung HDPE vào chế phẩm này là được đặc biệt ưu tiên và cần thiết đối với việc tạo ra lớp ngoài để phủ kim loại trong quy trình sản xuất màng để phủ kim loại. Cần phải hiểu rằng thuật ngữ “lớp ngoài” được dùng để chỉ lớp bên ngoài hoặc bề mặt của màng sẽ được phủ kim loại. Do đó, trong trường hợp màng để phủ kim loại là một lớp, thì lớp này làm bằng chế phẩm chứa HDPE nêu trên.

Polyetylen tỷ trọng cao (HDPE)

Polyetylen (PE) theo sáng chế là kết tinh và không tan trong xylen lạnh, tức là độ tan trong xylen bằng hoặc dưới 2%. Theo một phương án được ưu tiên, polyetylen (PE) là polyetylen tỷ trọng cao (HDPE). Polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) được sử dụng theo sáng chế là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và có bán trên thị trường.

Tốt hơn, nếu polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 ($190^{\circ}C$) nằm trong khoảng từ 15 đến 45 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 40g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 35g/10phút.

Polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) thường có tỷ trọng ít nhất là 940 kg/m^3 , tốt hơn nếu ít nhất là 945 kg/m^3 , tốt hơn nữa nếu ít nhất là 955 kg/m^3 , còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 945 đến 970 kg/m^3 , cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 950 đến 965 kg/m^3 .

Theo một phương án, sẽ tốt hơn nếu polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) không có mặt. Phương án như vậy là đặc biệt thích hợp để sản xuất màng đúc theo sáng chế.

Theo một phương án khác, sẽ tốt hơn nếu polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) có mặt. Phương án như vậy là đặc biệt thích hợp để sản xuất màng dễ phủ kim loại. Tốt hơn, nếu màng dễ phủ kim loại có thể là màng đúc.

Polyetylen (PE), tức là polyetylen tỷ trọng cao (HDPE), được tạo viên tròn cùng với copolyme propylen ngẫu nhiên (R-PP) để tạo ra hỗn hợp để sản xuất màng dễ phủ kim loại.

Các chất phụ gia

Chế phẩm copolyme propylen etylen ngẫu nhiên có thể chứa các chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, như các chất chống oxy hóa, các chất tẩy axit, tác nhân tạo mầm, chất chống chập dính, và chất khử tĩnh điện. Thông thường chế phẩm này có thể chứa các chất phụ gia đã nêu trong bản mô tả với lượng không quá 5,0% khối lượng, cũng tốt hơn nữa là không lớn hơn 3,0% khối lượng, như không lớn hơn 2,0% khối lượng.

Theo một phương án của sáng chế, chế phẩm polypropylen chứa từ 0,1 tới 5,0% khối lượng của một hoặc nhiều chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm chất chống chập dính (AB), chất chống oxy hóa, chất tẩy axit, tác nhân tạo mầm, và/hoặc chất khử tĩnh điện. Các chất phụ gia được ưu tiên bao gồm các chất chống chập dính, chất chống oxy hóa, và/hoặc chất tẩy axit.

Một phương án khác đề cập đến chất chống chập dính, các chất chống oxy hóa và/hoặc các chất tẩy axit, nhưng không có tác nhân trượt.

Hệ số ma sát (COF) là một số đo về sức cản tương đối mà một bề mặt sẽ trượt trên bề mặt tiếp giáp. Sức cản trượt càng lớn, thì giá trị hệ số ma sát (COF) càng cao.

Cần phải hiểu rằng việc bổ sung chất phụ gia là phổ biến trong lĩnh vực kỹ thuật này. Do đó, điều được xem là đã được mô tả và đã biết đối với người có hiểu biết trung

bình trong lĩnh vực kỹ thuật này là chất bất kỳ trong số các chất phụ gia đã được mô tả trong bản mô tả, với lượng đã được mô tả trong bản mô tả, có thể là được bổ sung một mình hoặc kết hợp với các chất khác được bổ sung vào bất kỳ trong số các hỗn hợp polypropylen và sự kết hợp đã mô tả trong bản mô tả.

Các chất chống oxy hóa thường được sử dụng trong lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ, gồm các phenol bị án ngữ không gian (như CAS No. 6683-19-8, cũng được bán dưới dạng thương phẩm Irganox 1010 FF™ của hãng BASF), các chất chống oxy hóa trên cơ sở phospho (như CAS No. 31570-04-4, cũng được bán dưới dạng các thương phẩm Hostanox PAR 24 (FF)™ của hãng Clariant, hoặc Irgafos 168 (FF)™ của hãng BASF), các chất chống oxy hóa lưu huỳnh (như CAS No. 693-36-7, được bán dưới dạng thương phẩm Irganox PS-802 FL™ của hãng BASF), các chất chống oxy hóa trên cơ sở nitơ (như 4,4'-bis(1,1'-đimethylbenzyl)điphenylamin), hoặc hỗn hợp các chất chống oxy hóa.

Các chất tẩy axit cũng thường đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các ví dụ bao gồm các canxi stearat, natri stearat, kẽm stearat, các oxit magie và kẽm, hydrotalxit tổng hợp (ví dụ, SHT, CAS-no. 11097-59-9), lactat và lactylat, cũng như các canxi và kẽm stearat.

Các chất chống chập dính phổ biến gồm các silic oxit tự nhiên như đất tảo silic (như CAS-no. 60676-86-0 (SuperfFloss™), CAS-no. 60676-86-0 (SuperFloss E™), hoặc CAS-no. 60676-86-0 (Celite 499™)), các silic oxit tổng hợp (như CAS-no. 7631-86-9, CAS-no. 7631-86-9, CAS-no. 7631-86-9, CAS-no. 7631-86-9, CAS-no. 7631-86-9, CAS-no. 7631-86-9, CAS-no. 112926-00-8, CAS-no. 7631-86-9, hoặc CAS-no. 7631-86-9), các silicat (như nhôm silicat (kaolanh) CAS-no. 1318-74-7, natri nhôm silicat CAS-no. 1344-00-9, kaolanh đã nung CAS-no. 92704-41-1, nhôm silicat CAS-no. 1327-36-2, hoặc canxi silicat CAS-no. 1344-95-2), các zeolit tổng hợp (như natri canxi nhôm-silicat hydrat CAS-no. 1344-01-0, CAS-no. 1344-01-0, hoặc natri canxi nhôm-silicat, hydrat CAS-no. 1344-01-0).

Được đặc biệt ưu tiên là chất chống chập dính (AB) là silic đioxit và/hoặc

silicat. Tốt hơn là, chất chống chập dính (AB) là silic đioxit (SiO_2), như silic đioxit tổng hợp. Thông thường, silic đioxit có thể tích lỗ rỗng nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2ml/g và/hoặc cỡ hạt nằm trong khoảng từ 3,5 đến 6,0 μm .

Tác nhân tạo mầm cũng đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Chúng có thể là được chọn từ nhóm bao gồm các benzoat, như natri hoặc lithi benzoat, các hợp chất sorbitol, như 2,4-đi(metylbenzyliden) sorbitol, các hợp chất trên cơ sở phospho như natri di(4-tert. butylphenol) phosphat, nhưng cũng có thể là các chất tạo mầm beta như N,N'-đixyclohexyl-2,6-naphtalen đicarboxyamid, các nhựa thông như canxi resinat, và các chất khác như talc.

Chất khử tĩnh điện cũng đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này. Chúng có thể được chọn từ nhóm bao gồm các glyxeryl este như CAS-no. 97593-29-8, CAS-no. 97593-29-8, hoặc CAS-no. 97593-29-8, các amin đã etoxyl hóa như Hostastat FA 18™ của hãng Clariant, các amit đã etoxyl hóa như N,N-bis(2-hydroxyetyl) dodecanamid, vật chống từ vĩnh cửu như loại Irgastat™ của hãng BASF, hoặc các sản phẩm trên cơ sở sorbitan như sorbitan monooleat.

Sáng chế theo phương án tiếp theo đề cập đến màng dễ phủ kim loại làm bằng chế phẩm polypropylen phương án được mô tả nêu trên, tức là chế phẩm polypropylen chứa:

(a) 99 tới 90% khối lượng của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo phương án bất kỳ và sự kết hợp của nó như được mô tả nêu trên,

(b) 1 tới 10% khối lượng của polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) có tốc độ dòng nóng chảy MFR2 (190°C) nằm trong khoảng từ 15 đến 45 g/10 phút và tỷ trọng ít nhất là 940 kg/m³, và

(c) tùy ý, các chất phụ gia, ví dụ, các chất tẩy axit, các chất chống oxy hóa và/hoặc chất chống chập dính, nhưng tốt hơn là không có tác nhân trượt;

tính theo khối lượng của chế phẩm này.

Trong chế phẩm này, HDPE có thể được thay thế một phần hoặc hoàn toàn bằng một hoặc nhiều thể đàn hồi polyolefin, PP đã được cải biến bằng MAH, và sáp polyetylen.

Tất cả các giới hạn và sự kết hợp của phương án được mô tả ở trên được xem là đã bộc lộ kết hợp với màng dễ phủ kim loại.

Phương án tiếp theo của sáng chế đề cập đến việc copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) để sử dụng cho việc sản xuất màng đúc.

Phương án khác của sáng chế đề cập đến copolyme propylen ngẫu nhiên propylen etylen (R-PP) để sử dụng cho việc sản xuất màng đúc dễ phủ kim loại. Tốt hơn, nếu màng dễ phủ kim loại này là màng đúc.

Phương án khác của sáng chế đề cập đến copolyme ngẫu nhiên propylen etylen (R-PP) để sử dụng cho việc điều chế các chế phẩm polypropylen thích hợp để chế tạo các màng đúc và/hoặc các màng đúc dễ phủ kim loại.

Nhờ đó, các màng đúc hoặc các màng đúc dễ phủ kim loại có thể là các màng một lớp, màng hai lớp, màng ba lớp hoặc màng nhiều lớp. Lớp lõi của các màng này có thể làm từ homo polypropylen có tốc độ dòng nóng chảy ($230^{\circ}\text{C}/2,16\text{kg}$) nằm trong khoảng từ 6 đến 12g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6 đến 10g/10phút. Tốt hơn, nếu nhiệt độ nóng chảy này của lớp lõi này là cao hơn so với nhiệt độ nóng chảy của lớp bao copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP).

Các đặc tính có lợi của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo sáng chế, tức là hai nhiệt độ nóng chảy (T_m) khác nhau, hoặc nhiệt độ nóng chảy hai hình thái (T_m), là đặc biệt quan trọng đối với các đặc tính ép nhiệt cần thiết cho việc sản xuất các màng, tốt hơn là các màng đúc. Hai nhiệt độ nóng chảy (T_m) cho phép có một nhiệt độ ép nhiệt thấp, điều này là có lợi cho việc sản xuất và gia công màng. Đồng thời, mô đun kéo và độ bền kéo là cao.

Quan trọng đối với màng dễ phủ kim loại là lớp ngoài. Đặc biệt tốt là, lớp ngoài làm bằng chế phẩm polypropylen phương án được mô tả nêu trên, tức là chế phẩm

polypropylen chứa:

(a) 99 tới 90% khối lượng của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo phương án bất kỳ và sự kết hợp của nó như được mô tả nêu trên,

(b) 1 tới 10% khối lượng của polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (190°C) nằm trong khoảng từ 15 đến 45 g/10 phút và tỷ trọng ít nhất là 940kg/m³, và

(c) tùy ý, các chất phụ gia, ví dụ, các chất tẩy axit, các chất chống oxy hóa và/hoặc chất chống chập dính, nhưng tốt hơn là không có tác nhân trượt;

tính theo khối lượng của chế phẩm này.

Lớp ngoài làm bằng chế phẩm này có khả năng phủ kim loại tốt cho dù copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) có hàm lượng tan trong xylen ở mức trung bình.

Tạo ra copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP)

Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo sáng chế được tạo ra trong một quy trình trùng hợp tuần tự. Thuật ngữ “quy trình trùng hợp tuần tự” biểu thị việc copolyme propylen ngẫu nhiên (R-PP) được tạo ra trong ít nhất hai thiết bị phản ứng nối tiếp nhau. Một cách chính xác hơn, thuật ngữ “quy trình trùng hợp tuần tự” mô tả trong bản mô tả biểu thị việc polyme của thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1), tức là phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên R-PP1, được chuyển thẳng cùng với các comonome chưa phản ứng vào thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) trong đó phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên R-PP2 được tạo ra. Do đó, một dấu hiệu quyết định của quy trình theo sáng chế là việc tạo ra copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) trong hai thiết bị phản ứng khác nhau, trong đó chất phản ứng của thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) được chuyển thẳng vào thiết bị phản ứng thứ hai (R-2), và do vậy copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) cấu thành bởi hai phần khác nhau, tức là R-PP1 và R-PP2. Do đó, quy trình theo sáng chế bao gồm ít nhất một thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) và một thiết bị phản ứng thứ hai (R-2). Theo một phương án cụ thể, quy trình

theo sáng chế gồm hai thiết bị phản ứng trùng hợp (R-1) và (R-2). 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 một thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ. Thuật ngữ “gồm” biểu thị chính xác khi mô tả liên quan tới các thiết bị phản ứng trùng hợp chính. Trong trường hợp bao gồm một thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ, R-PP1 biểu thị toàn bộ copolyme được tạo ra trong thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ và thiết bị phản ứng trùng hợp thứ nhất (R-1).

Tốt hơn, nếu thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) 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” biểu thị quy trình trùng hợp trong môi trường phản ứng chứa ít nhất 60% (khối lượng/khối lượng), tốt hơn là chứa 100% 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 (R-2) và thiết bị phản ứng nằm sau bất kỳ là các 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. Tốt hơn là, các thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR) bao gồm thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi được khuấy cơ học có tốc độ khí ít nhất là 0,2m/giây. Do vậy, điều cần phải hiểu rằng thiết bị phản ứng trong pha khí là thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi, tốt hơn là có máy khuấy cơ học.

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 hoặc trong WO 92/12182.

Tốt hơn là, trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1), tốt hơn nữa là trong thiết bị

phản ứng kiểu huyền phù đặc (SR), như trong thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp (LR), nhiệt độ lớn hơn 65°C , tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 68°C , còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 65°C đến 95°C , còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 65°C đến 90°C , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng $65-80^{\circ}\text{C}$, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng $70-75^{\circ}\text{C}$.

Áp suất trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1), tốt hơn là trong thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc (SR), như trong thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp (LR), nằm trong khoảng từ 25 ba (25.10^5Pa) đến 80 ba (80.10^5Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 ba (30.10^5Pa) đến 70 ba (70.10^5Pa), tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 (40.10^5Pa) đến 60 ba (60.10^5Pa). Hydro có thể được bổ sung để kiểm soát khối lượng mol theo cách đã biết trong lĩnh vực này.

Sau đó, hỗn hợp phản ứng từ thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) được chuyển sang thiết bị phản ứng thứ hai (R-2), tức là vào thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR-1), nhờ đó nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 75°C đến 100°C , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 80°C đến 95°C , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng $80-90^{\circ}\text{C}$.

Hơn nữa, tốt hơn nếu trong thiết bị phản ứng thứ hai (R-2), tốt hơn là trong thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR-1), áp suất nằm trong khoảng từ 5 ba (5.10^5Pa) đến 50 ba (50.10^5Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 ba (15.10^5Pa) đến 40 ba (40.10^5Pa), tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 (20.10^5Pa) đến 30 ba (30.10^5Pa). Hydro có thể được bổ sung vào để kiểm soát khối lượng mol theo cách đã biết trong lĩnh vực này.

Thời gian lưu có thể thay đổi trong cả hai vùng của thiết bị phản ứng.

Trong quy trình sản xuất copolyme propylen (R-PP) theo một phương án, thời gian lưu trong thiết bị phản ứng trùng hợp khối, ví dụ, thiết bị phản ứng kiểu vòng, nằm trong khoảng từ 0,2 đến 4 giờ, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,5 giờ, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,6 đến 1,5 giờ, và thời gian lưu trong thiết bị phản ứng

trong pha khí (GPR) nói chung sẽ nằm trong khoảng từ 0,2 đến 6,0 giờ, như nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4,0 giờ, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 1,9 giờ.

Các điều kiện trong các thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR) khác, nếu có mặt, là tương tự như với thiết bị phản ứng thứ hai (R-2).

Các kết quả đặc biệt tốt có thể đạt được bởi quy trình theo sáng chế trong trường hợp quy trình này bao gồm việc trùng hợp sơ bộ (P) trước khi trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1). Việc trùng hợp sơ bộ (P) có thể được tiến hành trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1), tuy nhiên sẽ tốt hơn, nếu việc trùng hợp sơ bộ (P) xảy ra trong một thiết bị phản ứng tách biệt, còn được gọi là thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ (P-R). Thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ có kích thước nhỏ hơn so với các thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) và thiết bị phản ứng thứ nhất thứ hai (R-2). Tốt hơn là, thể tích phản ứng của thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ (P-R) sẽ nằm trong khoảng từ 5% đến 30% thể tích phản ứng của thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1), như thiết bị phản ứng kiểu vòng. Trong thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ (P-R), việc trùng hợp sơ bộ (P) được thực hiện dưới dạng trùng hợp khối hoặc trùng hợp huyền phù như được xác định cho thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) nêu trên.

Tiếp theo, cần phải hiểu rõ rằng nhiệt độ trùng hợp sơ bộ là khá thấp, tức là bằng hoặc dưới 50°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10°C đến 50°C, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 12 đến 45°C, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 40°C, như nằm trong khoảng từ 18 đến 35°C.

Áp suất trong quá trình trùng hợp sơ bộ có thể nằm trong khoảng từ 20 (20.10⁵Pa) đến 80 ba (80.10⁵Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25 (25.10⁵Pa) đến 75 ba (75.10⁵Pa), như nằm trong khoảng từ 30 (30.10⁵Pa) đến 70 ba (70.10⁵Pa), hoặc nằm trong khoảng 30-50 ba (30-50.10⁵Pa). Thời gian lưu có thể thay đổi nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,5 giờ, như nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,8 giờ.

Do đó, sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) gồm một phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và một

phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2), quy trình này là quy trình trùng hợp tuần tự bao gồm ít nhất hai thiết bị phản ứng nối tiếp nhau,

trong đó quy trình này bao gồm các bước:

- (A) trùng hợp propylen và etylen trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1), và tạo ra phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1),
- (B) chuyển phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và các comome chưa phản ứng từ thiết bị phản ứng thứ nhất sang thiết bị phản ứng thứ hai (R-2),
- (C) nạp propylen và etylen vào thiết bị phản ứng thứ hai (R-2),
- (D) trùng hợp propylen và etylen trong thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) và với sự có mặt của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1), và tạo ra phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2), tức là copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) nêu trên gồm phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2),

trong đó hơn nữa

- (i) tốt hơn là nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) nằm trong khoảng từ trên 65°C đến 95°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ trên 70°C đến 90°C,
- (ii) tốt hơn là nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) nằm trong khoảng từ 75°C đến 100°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 80°C đến 95°C,
- (iii) quá trình trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) và thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) tốt hơn là xảy ra với sự có mặt của hệ chất xúc tác rắn (SCS) có diện tích bề mặt đo được theo tiêu chuẩn ASTM D 3662 dưới 30m²/g

trong đó hơn nữa

(I) hệ chất xúc tác rắn (SCS) gồm:

(Ia) kim loại chuyển tiếp được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 4 tới 6 của bảng tuần hoàn (IUPAC),

(Ib) kim loại được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC), và

(Ic) chất cho điện tử nội (ID),

và

(II) copolyme propylen (R-PP):

(Ia) có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 5 đến 15 g/10 phút,

(IIb) có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng và

(IIc) có hai nhiệt độ nóng chảy (T_m) khác nhau xác định được bởi phép đo màu quét vi phân (DSC) theo tiêu chuẩn ISO 11357-3.

Các dấu hiệu được ưu tiên khác của copolyme propylen (R-PP) có thể rút ra từ các mô tả nêu trên.

Phương án tiếp theo của sáng chế đề cập đến copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) được tạo ra bởi quy trình nêu trên.

Hệ chất xúc tác rắn (SCS)

Như nêu trên, một khía cạnh quan trọng khác của sáng chế là hệ chất xúc tác đặc biệt phải được sử dụng trong quy trình trùng hợp theo sáng chế.

Hệ chất xúc tác rắn (SCS) được sử dụng chứa:

(a) kim loại chuyển tiếp được chọn từ một trong số các nhóm 4 tới 6, cụ thể là nhóm 4 của bảng tuần hoàn (IUPAC), tốt hơn là Ti,

(b) kim loại được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC), tốt hơn là Mg,

(c) chất cho điện tử nội (ID),

(d) tùy ý, chất đồng xúc tác, như hợp chất nhôm, và

(e) tùy ý, chất cho điện tử ngoài, như hợp chất silan hữu cơ, đặc biệt là hợp chất silan hydrocarbyloxy.

Tốt hơn, nếu kim loại được đưa vào hệ chất xúc tác rắn (SCS) dưới dạng hợp chất kim loại (CM) cùng với chất cho điện tử nội (ID) hoặc tiền chất của nó (P-ID) tạo ra một phức chất (C). Hơn nữa, tốt hơn nếu kim loại chuyển tiếp được đưa vào hệ chất xúc tác rắn (SCS) dưới dạng hợp chất kim loại chuyển tiếp (CT). Các thông tin khác liên quan tới vấn đề này được mô tả dưới đây.

Một dấu hiệu đáng lưu ý của hệ chất xúc tác được sử dụng (SCS) là nó ở dạng rắn. Nói cách khác, để trùng hợp copolyme propylen ngẫu nhiên (R-PP), sự xúc tác dị thể được áp dụng, tức là trạng thái kết tụ (trạng thái rắn) của hệ chất xúc tác (SCS) là khác với trạng thái kết tụ của các chất phản ứng, tức là propylen và các α -olefin khác được sử dụng. Khác với các hệ chất xúc tác rắn đã biết, hệ chất xúc tác (SCS) được sử dụng theo sáng chế là hệ chất xúc tác tự mang, hoặc nói cách khác, hệ chất xúc tác rắn (SCS) được sử dụng không bao gồm lượng đáng kể của chất trợ về mặt xúc tác thường được dùng làm chất mang. Chất mang trợ theo sáng chế là chất bất kỳ thường được sử dụng nhằm làm giảm độ tan của hệ chất xúc tác trong các môi trường thường được sử dụng trong quy trình trùng hợp cũng như trong các dung môi phổ biến như pentan, heptan và toluen. Chất mang trợ tiêu biểu gồm các chất mang hữu cơ và vô cơ, như silic oxit, $MgCl_2$ hoặc polyme xốp. Các chất mang này nói chung được sử dụng với lượng ít nhất 50% khối lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 70% khối lượng. Do đó, trong quá trình tạo ra hệ chất xúc tác rắn (SCS) dùng theo sáng chế, không cần phải sử dụng chất mang ngoài và do vậy lượng chất mang trợ trong hệ chất xúc tác rắn (SCS) không lớn hơn 10,0% khối lượng, cũng tốt hơn nữa là nhỏ hơn 5,0% khối lượng, cũng tốt hơn nữa là có thể phát hiện được.

Thông thường, hệ chất xúc tác rắn (SCS) có diện tích bề mặt đo được theo phương pháp BET đã biết thông thường với khí N_2 làm chất hấp phụ phân tích (ASTM D 3663) là nhỏ hơn $30m^2/g$, ví dụ, nhỏ hơn $20m^2/g$. Theo một số phương án, tốt hơn nếu diện tích bề mặt nhỏ hơn $15m^2/g$, cũng tốt hơn nữa là nhỏ hơn $10m^2/g$. Theo một số phương án khác, hệ chất xúc tác rắn có diện tích bề mặt nhỏ hơn hoặc bằng $5m^2/g$, nó là giới hạn phát hiện thấp nhất bằng các phương pháp dùng theo sáng chế.

Hạt chất xúc tác rắn (SCS) có thể được xác định thêm hoặc theo cách khác theo thể tích lỗ rỗng đo được theo tiêu chuẩn ASTM 4641. Do vậy, cần phải hiểu rõ rằng hạt chất xúc tác rắn (SCS) có thể tích lỗ rỗng nhỏ hơn $1,0mL/g$. Theo một số phương án, tốt hơn, nếu thể tích lỗ rỗng nhỏ hơn $0,5mL/g$, còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn $0,3mL/g$ và thậm chí nhỏ hơn $0,2mL/g$. Theo một phương án được ưu tiên khác, thể tích lỗ rỗng là có thể phát hiện được khi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM 4641.

Hơn nữa, hạt chất xúc tác rắn (SCS) thường có cỡ hạt trung bình không lớn hơn $500\mu m$, tức là tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến $500\mu m$, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến $200\mu m$. Đặc biệt hơn, cỡ hạt trung bình nhỏ hơn $80\mu m$, còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn $70\mu m$. Khoảng được ưu tiên đối với cỡ hạt trung bình từ 5 đến $80\mu m$, tốt hơn nằm trong khoảng từ 10 đến $60\mu m$.

Tốt hơn, nếu hệ chất xúc tác rắn (SCS) có thể được tạo ra, tức là được tạo ra, bởi quy trình gồm bước cho tiếp xúc:

(a) dung dịch của phức chất (C) của kim loại được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC) và chất cho điện tử nội (ID), phức chất (C) này được tạo ra bởi phản ứng của hợp chất (CM) của hợp chất kim loại nêu trên với chất cho điện tử nội (ID) hoặc tiền chất (P-ID) của nó,

với

(b) hợp chất kim loại chuyển tiếp lỏng (CT) hoặc dung dịch của hợp chất kim loại chuyển tiếp (CT).

Do đó, một khía cạnh quan trọng của quá trình điều chế hệ chất xúc tác rắn đó là hoặc là phức chất (C) hoặc là hợp chất kim loại chuyển tiếp (CT) có mặt ở dạng rắn trong khi quá trình điều chế hệ chất xúc tác rắn (SCS), như trường hợp đối với hệ chất xúc tác được mang.

Dung dịch của phức chất (C) của kim loại được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC) và chất cho điện tử nội (ID) được tạo ra bởi phản ứng của hợp chất (CM) của hợp chất kim loại nêu trên với chất cho điện tử nội (ID) hoặc tiền chất (P-ID) của nó trong dung môi hữu cơ.

Hợp chất kim loại (CM) được sử dụng để điều chế phức chất (C) có thể là hợp chất kim loại (CM) bất kỳ được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC). Tuy nhiên, sẽ tốt hơn nếu phức chất (C) là phức chất kim loại nhóm 2, thậm chí được ưu tiên hơn là phức chất magie. Do đó, cần phải hiểu rõ rằng hợp chất kim loại (CM) được sử dụng để điều chế phức chất (C) là hợp chất kim loại nhóm 2, như hợp chất magie.

Do vậy, đầu tiên là hợp chất kim loại (CM) được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC), tốt hơn là từ hợp chất kim loại nhóm 2, như từ hợp chất magie, chứa tốt hơn là nhóm alkoxy được tạo ra. Tốt hơn nữa là hợp chất kim loại (CM) cần được tạo ra sẽ được chọn từ nhóm bao gồm đialkoxit kim loại nhóm 2, như magie đialkoxit, phức chất chứa đihalogenua kim loại nhóm 2, như magie đihalogenua, và rượu, và phức chất chứa đihalogenua kim loại nhóm 2, như magie đihalogenua, và đialkoxit kim loại nhóm 2, như magie đialkoxit.

Do vậy, hợp chất kim loại (CM) được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC), tốt hơn là từ hợp chất kim loại nhóm 2, như từ hợp chất magie, thường là không có titan.

Đặc biệt tốt là, hợp chất magie được tạo ra bởi phản ứng của hợp chất alkyl magie và/hoặc magie đihalogenua với rượu. Nhờ đó, ít nhất một tiền chất của hợp chất magie, được chọn từ nhóm bao gồm đialkyl magie R_2Mg , alkyl magie alkoxit $RMgOR$, trong đó mỗi R là alkyl có 1 tới 20 nguyên tử cacbon giống nhau hoặc khác nhau, và

magie đihalogenua MgX_2 , trong đó X là halogen, được cho phản ứng với ít nhất một rượu, được chọn từ nhóm bao gồm các rượu một lần $R'OH$ và các rượu đa chức $R'(OH)_m$, trong đó R' là nhóm hydrocarbyl có 1 tới 20 nguyên tử cacbon và m là một số nguyên được chọn trong số 2, 3, 4, 5 và 6, để tạo ra hợp chất magie (CM). R' là giống nhau hoặc khác nhau trong các công thức $R'OH$ và $R'(OH)_m$. Tốt hơn, nếu R của dialkyl magie là alkyl có 4 tới 12 nguyên tử cacbon giống nhau hoặc khác nhau. Các magie alkyl tiêu biểu gồm etylbutyl magie, dibutyl magie, đipropyl magie, propylbutyl magie, dipentyl magie, butylpentyl magie, butyloctyl magie và dioctyl magie. Các hợp chất alkyl-alkoxy magie tiêu biểu gồm etyl magie butoxit, magie dibutoxit, butyl magie pentoxit, magie dipentoxit, octyl magie butoxit và octyl magie octoxit. Đặc biệt tốt là, một R là nhóm butyl và R còn lại của R_2Mg là nhóm octyl, tức là hợp chất dialkyl magie là butyl octyl magie.

Rượu được sử dụng trong phản ứng với tiền chất của hợp chất magie như đã nêu ở trên là rượu một lần, thông thường các rượu một lần có 1 tới 20 nguyên tử cacbon, rượu đa chức (bao gồm các rượu hai chức và cao hơn) hoặc hỗn hợp của ít nhất một rượu một lần và ít nhất một rượu đa chức. Các phức chất đã làm giàu magie có thể được tạo ra bằng cách thay thế một phần của rượu một lần bằng rượu đa chức. Theo một phương án, được ưu tiên nếu sử dụng duy nhất một rượu một lần.

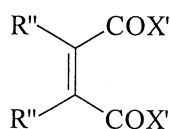
Các rượu một lần được ưu tiên gồm các rượu có công thức $R'OH$ trong đó R' là nhóm alkyl có 2 tới 16 nguyên tử cacbon, đặc biệt tốt là nhóm alkyl có 4 tới 12 nguyên tử cacbon, như 2-etyl-1-hexanol.

Các rượu đa chức tiêu biểu gồm etylen glycol, propen glycol, trimetylen glycol, 1, 2-butylen glycol, 1, 3-butylen glycol, 1, 4-butylen glycol, 2, 3-butylen glycol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,8-octandiol, pinacol, dietylen glycol, trietylen glycol, glyxerol, trimetylol propan và pentaerytritol. Đặc biệt tốt là, rượu đa chức được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, 2-butyl-2-etyl-1, 3-propandiol và glyxerol.

Các điều kiện phản ứng được sử dụng để tạo ra hợp chất kim loại (CM) được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần

hoàn (IUPAC), tốt hơn là hợp chất kim loại (CM) thuộc nhóm 2, thậm chí được ưu tiên hơn là hợp chất magie, có thể thay đổi tùy theo các tác nhân và các chất phản ứng được sử dụng. Tuy nhiên, theo một phương án của sáng chế, tiền chất của hợp chất magie được cho phản ứng với ít nhất một rượu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30 đến 80°C trong khoảng thời gian từ 10 tới 90 phút, tốt hơn là khoảng 30 phút.

Sau khi tạo ra hợp chất kim loại (CM) được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC), tốt hơn là hợp chất kim loại thuộc nhóm 2, thậm chí được ưu tiên hơn là hợp chất magie, thì hợp chất (CM) này được cho phản ứng tiếp với chất cho điện tử nội (ID) hoặc tiền chất của chất cho điện tử (P-ID). Tốt hơn, nếu chất cho điện tử nội (ID) là monoeste hoặc dieste của axit hoặc điaxit carboxylic, điaxit carboxylic có thể tạo ra phức chất có cấu trúc dạng chelat, tốt hơn là monoeste hoặc dieste của axit hoặc điaxit carboxylic thơm. Este hoặc dieste của axit carboxylic, tốt hơn là monoeste hoặc dieste của axit hoặc điaxit carboxylic thơm, có thể được tạo thành tại chỗ bởi phản ứng của axit carboxylic halogenua hoặc điaxit halogenua, tức là, tiền chất của chất cho điện tử nội (P-ID) được ưu tiên, với C₂-C₁₆ alkanol và/hoặc diol. Tốt hơn là, hợp chất kim loại (CM) được cho phản ứng với tiền chất của chất cho điện tử nội (P-ID), tức là với dihalogenua axit dicarboxylic có công thức (I):



trong đó:

mỗi R'' là nhóm hydrocarbyl có 1 tới 20 nguyên tử cacbon giống nhau hoặc khác nhau hoặc cả hai R'' cùng với hai nguyên tử cacbon không no trong (I) tạo ra vòng béo hoặc thơm có 5 tới 20 nguyên tử cacbon, và

X' là halogen

để tạo ra phức chất (C).

Nằm trong số các đihalogenua axit dicarboxylic không thơm, nhóm gồm đihalogenua axit maleic, đihalogenua axit fumaric và các dẫn xuất được thế R" của chúng như đihalogenua axit xitraconic và đihalogenua axit mesaconic, một cách tương ứng, là quan trọng nhất.

Nằm trong số các vòng, tốt hơn là, các đihalogenua axit dicarboxylic thơm, nhóm gồm đihalogenua axit phtalic (1,2-benzen đihalogenua axit dicarboxylic), hydroat 1, 2-xyclohexan đihalogenua axit dicarboxylic của nó, và các dẫn xuất của chúng, là quan trọng nhất. Đặc biệt tốt, nếu đihalogenua axit dicarboxylic là phtaloyl điclorua.

Tốt hơn là, hợp chất magie được cho phản ứng với halogenua điaxit carboxylic theo tỷ lệ mol Mg_{tổng cộng được bổ sung}/halogenua điaxit carboxylic là 1:1 và 1:0,1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1:0,6 đến 1:0,25.

Tốt hơn là, hợp chất kim loại (CM) được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC), tốt hơn nữa là hợp chất kim loại thuộc nhóm 2, thậm chí tốt hơn nữa là hợp chất magie, được cho phản ứng với chất cho điện tử nội (ID) hoặc với tiền chất của chất cho điện tử nội (P-ID), tức là đihalogenua axit dicarboxylic, trong ít nhất là một trong số các điều kiện dưới đây:

- bổ sung đihalogenua axit dicarboxylic ở nhiệt độ trong phòng, và
- gia nhiệt hỗn hợp phản ứng thu được tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 80°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 70°C
- giữ nhiệt độ này trong khoảng thời gian từ 10 tới 90 phút, tốt hơn là trong khoảng thời gian từ 25 tới 35 phút.

Dung môi hữu cơ được sử dụng để điều chế phức chất (C) có thể là dung môi hữu cơ bất kỳ miễn là đảm bảo rằng phức chất (C) được hòa tan ở nhiệt độ môi trường, tức là ở nhiệt độ lên tới 80°C (20 tới 80°C). Do đó, cần phải hiểu rõ rằng dung môi hữu cơ bao gồm, tốt hơn là gồm hydrocacbon có 5 tới 10 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là hydrocacbon thơm có 6 tới 10 nguyên tử cacbon, như toluen.

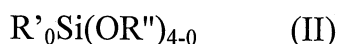
Các hợp chất kim loại chuyển tiếp (CT) thích hợp đặc biệt là các hợp chất kim loại chuyển tiếp (CT) của các kim loại chuyển tiếp thuộc các nhóm từ 4 tới 6, cụ thể là nhóm 4 hoặc 5, của bảng tuần hoàn (IUPAC). Các ví dụ thích hợp bao gồm Ti và V, được ưu tiên cụ thể là hợp chất của Ti, như TiCl_4 .

Ngoài các hợp chất được mô tả nêu trên, hệ chất xúc tác rắn (SCS) có thể chứa các chất khử chẳng hạn, như các hợp chất của nguyên tố thuộc nhóm 13, tốt hơn là các hợp chất Al chứa các gốc alkyl và/hoặc alkoxy, và tùy ý, các gốc halogen. Các hợp chất này có thể được bổ sung vào quá trình điều chế hệ chất xúc tác rắn (SCS) ở giai đoạn bất kỳ trước khi thu hồi cuối cùng.

Hệ chất xúc tác rắn (SCS) được sử dụng theo sáng chế ngoài các thành phần chất xúc tác có thể còn chứa chất đồng xúc tác thông thường, ví dụ, chất đồng xúc tác trên cơ sở các hợp chất của nguyên tố thuộc nhóm 13 của bảng tuần hoàn (IUPAC), ví dụ, nhôm hữu cơ, như các hợp chất nhôm, như các hợp chất nhôm alkyl, nhôm halogenua hoặc nhôm alkyl halogenua (ví dụ, trietyl nhôm), có thể được kể đến.

Hơn nữa, một hoặc nhiều chất cho ngoài có thể được sử dụng thường có thể được chọn, ví dụ, từ các chất cho silan hoặc các chất cho ngoài đã biết khác trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các chất cho ngoài là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và được sử dụng làm tác nhân điều chỉnh lập thể trong quá trình trùng hợp propylen. Tốt hơn, nếu các chất cho ngoài được chọn trong số diethylamino-trietoxy-silan (chất cho U), các hợp chất hydrocarbyloxy silan và các hợp chất hydrocarbyloxy alkan.

Các hợp chất hydrocarbyloxy silan tiêu biểu có công thức (II):



trong đó:

R' là hydrocarbyl có 3 tới 12 nguyên tử cacbon có mạch nhánh a- hoặc b-,

R'' là hydrocarbyl có 1 tới 12 nguyên tử cacbon, và

0 là một số nguyên từ 1 tới 3.

Các ví dụ cụ thể hơn về các hợp chất hydrocarbyloxy silan hữu ích làm các chất cho điện tử ngoài theo sáng chế gồm diphenyldimetoxy silan, đixyclopentyldimetoxy silan (chất cho D), đixyclopentyldiethoxy silan, xyclopentylmetyldimetoxy silan, xyclopentylmetyldiethoxy silan, đixyclohexyldimetoxy silan, đixyclohexyldiethoxy silan, xyclohexylmetyldimetoxy silan (chất cho C), xyclohexylmetyldiethoxy silan, metylphenyldimetoxy silan, diphenyldiethoxy silan, xyclopentyltrimetoxy silan, phenyltrimetoxy silan, xyclopentyltriethoxy silan, phenyltriethoxy silan. đặc biệt tốt là, các hợp chất silan hữu cơ gồm diethylamino-triethoxy-silan (chất cho U), xyclohexylmetyl dimetoxy silan (chất cho C), hoặc đixyclopentyl dimetoxy silan (chất cho D), với đixyclopentyl dimetoxy silan (chất cho D) là được ưu tiên đặc biệt.

Sau khi cho tiếp xúc dung dịch của phức chất (C) với thể lỏng của hợp chất kim loại chuyển tiếp (CT) hoặc dung dịch của hợp chất kim loại chuyển tiếp (CT) hoặc là hệ chất xúc tác rắn (SCS) kết tủa tự phát hoặc theo cách khác như tương được tạo ra, với trường hợp cuối này là được ưu tiên. Việc như tương được tạo ra hoặc sự kết tủa trung gian xảy ra phụ thuộc vào các điều kiện cụ thể được chọn. Sự trích dẫn được đưa ra, không kể những cái khác, gồm các công bố đơn patent Quốc tế WO 03/000754, WO 03/000757, và WO 2007/077027 cũng như đơn patent châu Âu EP 2 251 361. Dưới đây, phương pháp như tương được mô tả chi tiết hơn.

Phương pháp như tương

Hệ chất xúc tác rắn theo phương pháp như tương được tạo ra bởi các bước:

(a) điều chế dung dịch của phức chất (C) của kim loại được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC) và chất cho điện tử nội (ID), phức chất (C) này được tạo ra bởi phản ứng của hợp chất (CM) của hợp chất kim loại nêu trên với chất cho điện tử nội (ID) hoặc tiền chất (P-ID) của nó trong dung môi hữu cơ,

(b) trộn dung dịch của phức chất (C) với hợp chất kim loại chuyển tiếp lỏng (CT),

(c) nhờ đó tạo ra nhũ tương gồm một pha liên tục và pha được phân tán, pha được phân tán này là ở dưới dạng các giọt nhỏ và chứa phức chất (C) và hợp chất kim loại chuyển tiếp (CT),

(d) hóa rắn các giọt nhỏ của pha phân tán, nhờ đó tạo ra hệ chất xúc tác rắn (SCS).

Do đó, đối với phương pháp nhũ tương, tốt hơn, nếu phức chất (C) được hòa tan trong hydrocacbon thơm có 6 tới 10 nguyên tử cacbon, như toluen và được tiếp xúc với hợp chất kim loại chuyển tiếp lỏng (CT), tốt hơn là với hợp chất kim loại chuyển tiếp lỏng (CT) của các kim loại chuyển tiếp thuộc các nhóm từ 4 tới 6, cụ thể là nhóm 4, của bảng tuần hoàn (IUPAC), như Ti (ví dụ, $TiCl_4$). Do sự tiếp xúc của dung dịch của phức chất (C) với hợp chất kim loại chuyển tiếp (CT) lỏng, một nhũ tương được tạo ra. Quá trình tạo ra hai pha, tức là của nhũ tương, được hỗ trợ bằng cách tiến hành việc tiếp xúc ở nhiệt độ thấp, đặc biệt là trên $10^\circ C$ nhưng dưới $60^\circ C$, tốt hơn là nằm trong khoảng trên $20^\circ C$ và dưới $50^\circ C$. Nhũ tương này gồm một pha liên tục và một pha được phân tán dưới dạng các giọt nhỏ. Trong pha được phân tán có mặt phức chất (C) cũng như hợp chất kim loại chuyển tiếp (CT).

Các thành phần chất xúc tác bổ sung, như hợp chất nhôm, như nhôm alkyl, nhôm alkyl halogenua hoặc nhôm alkoxy hoặc nhôm alkoxy alkyl hoặc halogenua hoặc các hợp chất khác có tác động làm các chất khử có thể được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng ở bước bất kỳ trước khi thu hồi cuối cùng hệ chất xúc tác rắn. Hơn thế, trong quá trình điều chế, các tác nhân bất kỳ tăng cường sự tạo nhũ tương có thể được bổ sung vào. Nằm trong số các ví dụ có thể được kể đến là các tác nhân nhũ hoá hoặc các chất làm ổn định nhũ tương, ví dụ, các chất hoạt động bề mặt, như các dung dịch polyme acrylic hoặc metacrylic và các tác nhân giảm thiểu chảy rối, như các polyme anpha-olefin không có các nhóm phân cực, như các polyme của các anpha olefin có 6 tới 20 nguyên tử cacbon.

Các quy trình thích hợp để trộn nhũ tương đã tạo ra bao gồm việc sử dụng cơ học cũng như việc sử dụng tác động âm thanh để trộn, như đã biết đối với người có

hiểu biết trung bình trong lĩnh vực. Các thông số quy trình, như thời gian trộn, cường độ trộn, kiểu trộn, năng lượng được sử dụng để trộn, như tốc độ của máy trộn hoặc bước sóng tác động âm thanh được sử dụng, độ nhớt của pha dung môi, các chất phụ gia được sử dụng, như các chất hoạt động bề mặt, v.v. được sử dụng để điều chỉnh cỡ hạt của các hạt hệ chất xúc tác rắn (SCS).

Các hạt hệ chất xúc tác rắn (SCS) sau đó được tạo thành và được thu hồi theo cách thông thường, bao gồm việc hóa rắn các hạt chất xúc tác rắn bằng cách làm nóng (ví dụ, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 150°C, tốt hơn nữa là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90 đến 110°C) và bước tách (để thu hồi các hạt chất xúc tác). Về điều này hãy tham khảo các công bố đơn quốc tế WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2007/077027, WO 2004/029112 và WO 2007/077027 mô tả các điều kiện phản ứng thích hợp. Các mô tả này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn. Các hạt chất xúc tác rắn (SCS) thu được có thể được tiến hành các bước xử lý tiếp, như rửa, làm ổn định, trùng hợp sơ bộ, trước khi sử dụng cuối trong quy trình trùng hợp.

Trong quy trình tạo ra chất xúc tác theo một phương án ưu tiên, thành phần chất xúc tác rắn được tạo ra bởi quy trình bao gồm các bước: tạo dung dịch chứa phức chất magie bởi phản ứng của hợp chất alkoxy magie và chất cho điện tử hoặc tiền chất của nó trong môi trường phản ứng lỏng thơm có 6 tới 10 nguyên tử cacbon; phản ứng của phức chất magie với hợp chất của ít nhất một kim loại nhóm 4 có hóa trị bốn ở nhiệt độ lớn hơn 10°C và dưới 60°C để tạo ra nhũ tương có pha phân tán trong dầu không tan trong $TiCl_4$ /toluen, đặc có tỷ lệ mol kim loại nhóm 4/Mg nằm trong khoảng từ 0,1 tới 10 trong pha phân tán dạng dầu có tỷ lệ mol kim loại nhóm 4/Mg nằm trong khoảng 10 tới 100; khuấy nhũ tương này, tùy ý với sự có mặt của chất làm ổn định nhũ tương và/hoặc tác nhân làm giảm đến mức tối thiểu sự chảy rối, để duy trì các giọt nhỏ của pha phân tán nêu trên với cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 5 đến 200 μm . Các hạt chất xúc tác đã được tạo ra sau khi hóa rắn các hạt nêu trên của pha phân tán bằng cách gia nhiệt. Trong quy trình nêu trên, hợp chất nhôm alkyl có công thức $AlR_3 \cdot nX_n$, trong đó R là alkyl và/hoặc nhóm alkoxy có 1 tới 20, tốt hơn là 1 tới 10 nguyên tử cacbon, X là halogen và n bằng 0, 1, 2 hoặc 3, được bổ sung vào và cho tiếp xúc với

các giọt nhỏ của pha phân tán của nhũ tương được khuấy hoặc ở bước rửa các hạt đã hóa rắn trước khi thu hồi các hạt rắn thành phẩm. Tốt hơn, nếu hợp chất nhôm alkyl là trialkyl nhôm như trimetyl nhôm, trietyl nhôm, tri-isobutyl nhôm hoặc tri-n-octyl nhôm. Tuy nhiên, nó cũng có thể là alkyl nhôm halogenua, như dietyl nhôm clorua, đimetyl nhôm clorua và etyl nhôm sesquiclorua.

Các ví dụ tiêu biểu được sử dụng làm các chất cho ngoài bao gồm đixyclopentylđimetoxy silan (DCPDMS), xyclohexylmetyl-đimetoxy silan (CHMDMS) và đixyclopentadienylđietyloxy silan (DCPDES).

Dưới đây, sáng chế được minh họa tiếp bằng 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 xác định dưới đây được áp dụng đối với phần mô tả nêu trên của sáng chế và các ví dụ dưới đây trừ khi có quy định cụ thể khác.

Tính hàm lượng comonome của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên thứ hai (R-PP2):

$$\frac{C(R2) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2)$$

trong đó:

w(PP1) là phần khối lượng của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1), tức là sản phẩm của thiết bị phản ứng thứ nhất (R1), tính theo lượng R-PP;

w(PP2) là phần khối lượng của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2), tức là của polyme được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2), tính theo lượng R-PP;

C(PP1) là hàm lượng comonome [% khối lượng] của phần copolyme propylen etylen

ngẫu nhiên (R-PP1), tức là của sản phẩm của thiết bị phản ứng thứ nhất (R1),

C(R2) là hàm lượng comonome [% khối lượng] của sản phẩm được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2), tức là copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP),

C(PP2) là hàm lượng comonome theo tính toán [% khối lượng] của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2).

Tính hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2):

$$\frac{XS(R2) - w(PP1) \times XS(PP1)}{w(PP2)} = XS(PP2)$$

trong đó:

w(PP1) là phần khối lượng của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1), tức là sản phẩm của thiết bị phản ứng thứ nhất (R1),

w(PP2) là phần khối lượng của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2), tức là của polyme được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2),

XS(PP1) hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) [% khối lượng] của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1), tức là của sản phẩm của thiết bị phản ứng thứ nhất (R1),

XS(R2) là hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) [% khối lượng] của sản phẩm được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2), tức là copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP),

XS(PP2) là hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) [% khối lượng] của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2).

Tính tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2):

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

trong đó:

w(PP1) là phần khối lượng của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1), tức là sản phẩm của thiết bị phản ứng thứ nhất (R1),

w(PP2) là phần khối lượng của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2), tức là của polyme được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2),

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

MFR(PP) là tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) [g/10 phút] của sản phẩm được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2), tức là copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP),

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

Tỷ trọng được đo theo tiêu chuẩn ISO 1183-1 - Phương pháp A (2004). Việc chuẩn bị mẫu được thực hiện bằng cách đúc ép mẫu theo tiêu chuẩn ISO 1872-2:2007.

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

MFR₂ (190°C) được đo theo tiêu chuẩn ISO 1133 (190°C, 2,16kg tải).

Hàm lượng etylen được đo bằng phép đo quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được định chuẩn bằng ¹³C-NMR. Khi đo hàm lượng etylen trong polypropylen, một màng của mẫu (độ dày khoảng 250mm) được chuẩn bị bằng cách ép nóng. Diện tích của các vùng pic hấp thụ 720 và 733 cm⁻¹ được đo bằng quang phổ kế Perkin Elmer FTIR 1600. Phương pháp này được định chuẩn bằng dữ liệu hàm lượng etylen đo được bằng ¹³C-NMR.

Lượng tan trong xylen lạnh (XCS, % khối lượng): Hàm lượng tan trong xylen

lạnh (XCS) được xác định ở 25°C theo tiêu chuẩn ISO 16152; xuất bản lần thứ nhất; 2005-07-01

Nhiệt độ nóng chảy T_m , nhiệt độ kết tinh T_c : được đo bằng máy đo màu quét vi phân Mettler TA820 (DSC) trên các mẫu 5 tới 10mg. DSC được chạy theo tiêu chuẩn ISO 11357/phần 3/phương pháp C2 với chu kỳ nhiệt/lạnh/nhiệt với tốc độ quét 10°C/phút trong khoảng nhiệt độ từ +23 tới +210°C. Nhiệt độ kết tinh và entalpy được xác định từ bước làm mát, trong khi nhiệt độ nóng chảy và entalpy nóng chảy được xác định từ bước gia nhiệt thứ hai.

Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_g được xác định bởi phép phân tích cơ động lực theo tiêu chuẩn ISO 6721-7. Các phép đo được tiến hành theo chế độ xoắn trên các mẫu được đúc ép (40x10x1 mm³) trong khoảng nhiệt độ giữa -100°C và +150°C với tốc độ gia nhiệt 2°C/phút và tần số 1Hz.

Thử nghiệm độ bền kéo cho màng: tiêu chuẩn ASTM D882

Thử nghiệm mô đun uốn cho nhựa nền hoặc viên tròn của nó:

ISO 178. Các mẫu thử có kích thước 80 x 10 x 4,0mm³ (dài x rộng x dày), và được chuẩn bị bằng cách đúc áp lực theo tiêu chuẩn EN ISO 1873-2. Độ dài khâu độ nằm giữa các chất mang là 64mm, tốc độ thử nghiệm là 2 mm/phút và lực tác động là 100N.

Thử nghiệm nhiệt độ ép nhiệt cho màng: BICM90731 của Borouge/có bán từ hãng Borealis AG: độ rộng ép 25mm, áp lực ép 43,5psi (299kPa); thời gian duy trì hiện trạng 1 giây; SIT với lực ép 5N.

Tính dễ phủ kim loại:

- độ bóng bề mặt của lớp kim loại của màng đã được phủ kim loại được thử nghiệm bằng cách sử dụng máy đo độ bóng theo tiêu chuẩn ISO2813.
- khả năng bám dính kim loại của lớp đã được xử lý điện hoa của màng đã được phủ

kim loại với lớp kim loại được phủ được thử nghiệm bằng cách bóc lớp kim loại ra khỏi màng với tốc độ 500mm/phút, sau khi điều hòa ở 80°C trong 2 giờ.

- sự giảm sức căng bề mặt của lớp đã được xử lý điện hoa sau khi xử lý điện hoa theo thời gian lão hóa được thử nghiệm bằng cách sử dụng bút điện hoa ở nhiệt độ trong phòng.

Hệ số ma sát (CoF)

Hệ số ma sát (CoF) (bao gồm CoF tĩnh và CoF động) là một số đo về đặc tính ma sát của màng được xác định bằng cách sử dụng phương pháp theo các tiêu chuẩn ISO 8295:1995 và ASTM D1894: 2008.

B. Các ví dụ

1. Tạo ra copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo sáng chế

Chất xúc tác dùng trong các quy trình trùng hợp của các ví dụ là chất xúc tác như được điều chế trong Ví dụ 8 của WO 2004/029112A1 (xem các trang 22-23), chỉ khác là dietyl nhôm clorua được sử dụng làm hợp chất nhôm thay cho trietyl nhôm.

Một chất cho ngoài, dicyclopentylđimetoxy silan, được sử dụng. Tỷ lệ giữa nhôm và chất cho là 7,5. Polypropylen đã được trùng hợp cùng với etylen trong hệ thống nhiều thiết bị phản ứng hai hình thái dạng quy mô thử nghiệm đối với chế độ trùng hợp bao gồm quá trình trùng hợp sơ bộ, thiết bị phản ứng kiểu vòng và thiết bị phản ứng trong pha khí, với chất xúc tác của hệ nêu trên và trong các điều kiện trùng hợp nêu dưới đây (Bảng 1). Hai copolyme của propylen và etylen (Ví dụ 1 và Ví dụ) được trùng hợp và được tạo ra. Các đặc điểm kỹ thuật của hai copolyme đã được tạo ra được đưa ra trong Bảng 2.

Bảng 1: Các điều kiện trùng hợp copolyme ngẫu nhiên của propylen

	Ví dụ	Ví dụ1	Ví dụ2
	Toàn bộ sản phẩm (kg/giờ)	60	60
Trùng hợp sơ bộ	Nhiệt độ (°C)	30	30
	Áp suất (ba)	55	55
	Chất cho (g/tấn)	35	40
	Liệu nạp H ₂ (g/giờ)	2,5	2,5
	Liệu nạp C ₂ (g/giờ)	300	300
Thiết bị phản ứng kiểu vòng	Nhiệt độ (°C)	70	70
	Sản phẩm (kg/giờ)	25	25
	Áp suất (ba)	55 (55.10 ⁵ Pa)	55 (55.10 ⁵ Pa)
	Hàm lượng C ₂ (% khối lượng)	2	3,4
	C ₂ /năng suất (kg/tấn)	22	38
	Liệu nạp C ₂ (g/giờ)	350	600
	H ₂ /C ₃ trong vòng (mol/kmol)	4	4
	MFR (230°C)	8	8
Thiết bị phản ứng pha khí	C ₂ /C ₃ (mol/kmol)	14	28
	Hàm lượng C ₂ (% khối lượng)	2	4,2
	H ₂ /C ₃ (mol/kmol)	40	42
	MFR (230°C)	8	8
	Nhiệt độ (°C)	85	85
	Áp suất (ba)	21 (21.10 ⁵ Pa)	21 (21.10 ⁵ Pa)
	Chia tách (%)	55	55

Trong Bảng 1, cụm từ “H₂/C₃ (mol/kmol)” biểu thị tỷ số liệu nạp H₂/C₃, và cụm từ “C₂/C₃ mol/kmol” biểu thị tỷ số liệu nạp C₂/C₃. Thể tích của thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ là rất nhỏ, và năng suất là thấp hơn nhiều so với trong thiết bị phản ứng kiểu vòng và thiết bị phản ứng pha khí. Trong trường hợp này, R-PP1 biểu thị toàn

bộ các copolyme đã được tạo ra trong thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ và thiết bị phản ứng kiểu vòng, và R-PP2 biểu thị phần được tạo ra trong thiết bị phản ứng pha khí.

Các đặc điểm kỹ thuật của sản phẩm copolyme cuối và hai phần (R-PP1 & R-PP2) được tạo ra trong các thiết bị phản ứng khác nhau được đưa ra trong Bảng 2. Các trị số “hàm lượng C2 (% khối lượng)”, “XS%” và “MFR” của phần (R-PP1) 45% của copolyme thành phẩm và copolyme thành phẩm thu được bằng cách thử nghiệm trực tiếp sản phẩm của thiết bị phản ứng kiểu vòng và thiết bị phản ứng pha khí (tức là, thiết bị phản ứng sau cùng). Các trị số “hàm lượng C2 (% khối lượng)”, “XS%” và “MFR” của phần (R-PP2) 55% thu được bằng cách tính theo công thức tính đã được liệt kê trong bản mô tả “phương pháp đo”.

Bảng 2: Các đặc điểm kỹ thuật của copolyme thành phẩm và hai phần được tạo ra trong thiết bị phản ứng khác

		Phần 45% đã được tạo ra trong thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ và LR		Phần 55% đã được tạo ra trong GR		Sản phẩm copolyme thành phẩm	
		Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 1	Ví dụ 2
C ₂	[% khối lượng]	2	3,4	2	4,9	2	4,2
MFR ₂	[g/10 phút]	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
XS	[% khối lượng]	3,5	5,0	3,5	8,6	3,5	7,0
T _m (thấp)	[°C]					137	137
T _m (cao)	[°C]					149	146

Sau khi trùng hợp, copolyme được tạo viên tròn trong máy ép đùn. Chế phẩm chứa các chất phụ gia thông thường như chất tẩy axit thông thường (ví dụ, Ca stearat), chất chống oxy hóa (ví dụ, Irganox 1010, Irgafos 168), và chất chống chập dính (ví dụ, tổng hợp silic oxit) với tổng hàm lượng 0,45% khối lượng. Nhờ vậy, hai chế phẩm E1 và E2 trong viên tròn lần lượt được tạo ra từ Ví dụ 1 và Ví dụ 2, có cùng công thức chỉ khác về nhựa nền.

2. Tạo ra màng đúc

Các hỗn hợp E1 và E2 của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) được tạo ra trên đây, chứa các chất phụ gia, lần lượt được ép đùn trong máy đúc để tạo ra màng đúc một lớp có độ dày 30 μ m. Các đặc tính của màng đúc được thể hiện trong Bảng 3.

Các kết quả

Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) có hai Tms, nhờ đó, các màng đúc E1 và E2 cũng có hai Tms, và do vậy có tính dễ gia công tốt hơn và nhiệt độ ép nhiệt thấp hơn nhờ sự có mặt của Tm thấp. Đồng thời, màng đúc làm bằng copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) có mô đun kéo và độ bền kéo cao hơn một chút, có lợi đối với màng đúc để làm vật liệu bao gói cần đến đặc tính chịu kéo căng cao.

Bảng 3: Các đặc tính của màng đúc bằng các chế phẩm E1 và E2

Các đặc tính		Màng E1	Màng E2
Nhựa nền	[-]	Ví dụ1	Ví dụ2
Tm (thấp, °C)	[°C]	137	137
Tm (cao, °C)	[°C]	149	146
Mô đun kéo MD/TD	[MPa]	705/732	480/469
Độ bền kéo MD/TD	[MPa]	49,6/33,8	53,5/40,3
Mô đun uốn của E1 và E2	[MPa]	900	900
Khoảng nhiệt độ ép nhiệt	[°C]	122-127	111-121

Tóm lại, có thể tuyên bố rằng các copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo sáng chế cho các đặc tính độ cứng và dễ xử lý cao có lợi. Hơn nữa, các copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo sáng chế tạo một cửa sổ nhiệt độ ép nhiệt rộng.

Các Ví dụ 3-8 tiếp theo được thực hiện tương tự như ở các Ví dụ 1 và 2 nêu trên, nhưng làm thích ứng các điều kiện xử lý bao gồm các liệu nạp để cho các đặc tính polyme, MFR của vòng, MFR cuối và hàm lượng C2 như được đưa ra trong Bảng 4. Mô đun uốn của nhựa đã được đo như một đặc tính cơ học.

Bảng 4: Các đặc điểm kỹ thuật của các copolyme ngẫu nhiên của các Ví dụ 3-8

Ví dụ		Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8
MFR ₂ (230°C)	[g/10 phút]	7,2	7,2	8,3	7,2	7,6	7,2
Trung bình trên vết C2	[%]	2,3	2,16	6,3	8,2	3,8	3,9
Viên tròn Xs	[%]	2,9	2,74	2,9	7,1	6,3	6,6
Tm của PP (thấp)	[°C]	137,0	137,2	137,5	140,8	139,3	140,1
Tm của PP (cao)	[°C]	150,4	150,7	151,5	146,3	145,7	146,0
Tc của PP	[°C]	105,7	105,8 5	109,4	102,1	97,6	96,7
Mô đun uốn (24 giờ)	[MPa]	1179	1259	1260	830	777	795

Các copolyme ngẫu nhiên của các Ví dụ 3 tới 8 được sử dụng để tạo ra màng đúc hoặc các màng dễ phủ kim loại.

3. Tạo ra chế phẩm polypropylen cho các màng dễ phủ kim loại

Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) được tạo ra ở mục (1) được tạo viên tròn cùng với HDPE trong máy ép đùn. Chế phẩm chứa các chất phụ gia thông thường như chất tẩy axit thông thường (ví dụ, SHT), chất chống oxy hóa (ví dụ, Irganox 1010 và Irgafos 168) và chất chống chập dính (ví dụ, zeolit tổng hợp), nhưng không có tác nhân trượt, với tổng hàm lượng 0,33% khối lượng hoặc 0,43% khối lượng. Nhờ vậy, hai chế phẩm E3 và E4 trong viên tròn lần lượt được tạo ra từ Ví dụ 1

và Ví dụ 2, có cùng công thức chỉ khác về nhựa nền và khác nhau một chút về hàm lượng, như được thể hiện trong bảng 5.

Bảng 5: Công thức của chế phẩm E3 và E4

Công thức		E3	E4
Ví dụ1	[% khối lượng]	95,67	0
Ví dụ2	[% khối lượng]	0	95,57
HDPE	[% khối lượng]	4	4
Chất chống oxy hóa, chất tẩy axit, chất chống chập dính	[% khối lượng]	0,33	0,43

HDPE là polyetylen tỷ trọng cao thương phẩm MG9061 của Borealis AG có MFR₂ (190°C) là 30g/10 phút và tỷ trọng 960kg/m³.

4. Tạo ra màng để phủ kim loại

Các chế phẩm E3 và E4 của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) trong viên tròn được tạo ra ở mục (3), được đồng ép đùn cùng với homopolyme propylen HD601CF của Borealis AG trong máy đúc để tạo ra màng đúc có độ dày 30μm và có ba lớp, trong đó nhựa homo-PP (HD601CF) tạo ra một lớp lõi (dày 21μm) được kẹp giữa một lớp ngoài được cấu thành bởi E3 (dày 4,5μm) và lớp ép nhiệt được cấu thành bởi E4 (dày 4,5μm).

Bề mặt ngoài của lớp ngoài quay mặt về lớp lõi được xử lý bằng cách phóng điện hoa, và sau đó hơi nhôm được lắng đọng trên bề mặt đã được xử lý điện hoa để tạo ra lớp kim loại nhôm.

Kết quả

Màng đúc đã được phủ kim loại gồm 3 lớp đã được tạo ra như vậy (được gọi là

“màng theo sáng chế” trong Bảng 6) có tính tính dễ phủ kim loại tương đương với sản phẩm đã biết trước đây “FL7320/HD601CF/FL7641” (màng đúc đã được phủ kim loại gồm 3 lớp có bán trên thị trường của hãng Polyolefin Company Ptd Ltd, Singapore, được gọi là “màng đối chứng” trong Bảng 6). Sản phẩm đã biết trước đây có cùng độ dày cho mỗi như màng theo sáng chế. Các kết quả thử nghiệm về độ bóng và sự giảm sức căng bề mặt của màng theo sáng chế là tương đương hoặc gần như tương đương với màng đối chứng, và sự bám dính kim loại là tốt hơn so với màng đối chứng, như được thể hiện trong bảng 6. Sự giảm sức căng bề mặt của bề mặt ngoài của lớp ngoài được dựng đồ thị và được thể hiện trong Fig.1.

Trong Bảng 6, độ bóng là trị số độ bóng của bề mặt ngoài của lớp kim loại của màng đúc đã phủ kim loại. Sự bám dính kim loại biểu thị sự bám dính của bề mặt ngoài của lớp ngoài của màng đúc với lớp nhôm được phủ. Sự giảm sức căng bề mặt biểu thị sự giảm sức căng bề mặt của bề mặt ngoài của lớp ngoài của màng đúc sau khi xử lý điện hóa nhưng trước khi phủ bốc hơi nhôm.

Trong Fig.1, đường đồ thị có ký hiệu “■” biểu thị cho màng theo sáng chế, đường đồ thị có ký hiệu “▲” biểu thị cho màng đối chứng, và đường đồ thị có ký hiệu “◆” biểu thị cho màng đúc một lớp bằng chế phẩm E3 với độ dày 30 μ m.

Hơn thế, màng theo sáng chế có COF thấp bằng hoặc dưới “0,7” đối với lớp ép nhiệt mà không cần bổ sung tác nhân trượt bất kỳ. Trong màng đúc công nghiệp, giá trị COF được mong muốn là 0,6. Do đó, giá trị COF của màng theo sáng chế là rất gần với giá trị mong muốn.

Hơn nữa, các hỗn hợp theo sáng chế rất dễ gia công được thành màng đúc do có các đặc tính hai hình thái, và màng đúc được tạo ra như vậy có mô đun kéo và độ bền kéo cao hơn so với sản phẩm đã biết trước đây cũng với giá thành sản xuất tương đối thấp. Sản phẩm đã biết trước đây sử dụng trime của propylen, etylen và buten.

Bảng 6: Các đặc tính của các màng phủ kim loại

Các đặc tính		Màng theo sáng chế	Màng đối chứng
Độ bóng (60°)	[-]	137	138
Sự bám dính kim loại	[-]	1 dải/3 điểm	3 dải/1 điểm
COF tĩnh	[-]	0,7	
COF động	[-]	0,68	
Mô đun kéo MD/TD	[MPa]	932/916	876/875
Độ bền kéo MD/TD	[MPa]	55,9/37,1	51,5/32,3

HD601CF là nhựa dạng màng homopolypropylen thương phẩm, của hãng Borealis có tốc độ dòng nóng chảy (230°C/2,16kg) là 8g/10 phút (ISO 1133) và nhiệt độ nóng chảy (DSC) là 162°C (ISO 11357-3)

HDPE là polypropylen tỷ trọng cao thương phẩm (HDPE) “MG9601” của hãng Borealis có MFR (190°C/2,16 kg) là 30g/10 phút và tỷ trọng là 960 kg/m³

Do đó, màng được tạo ra theo sáng chế có tính dễ phủ kim loại tương đương với sản phẩm đã biết trước đây, hệ số ma sát (COF) thấp mà không cần đến tác nhân trượt, và còn cải thiện tính dễ gia công và tính dễ xử lý. Hơn nữa, màng này có đặc tính cơ học (như độ cứng cao) tốt hơn so với sản phẩm đã biết trước đây, cùng với giá thành sản xuất thấp hơn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP), có:

(a) tốc độ dòng nóng chảy MFR2 (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 5 đến 15 g/10 phút,

(b) hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng, tính theo khối lượng copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP), và

(c) hai nhiệt độ nóng chảy (T_m) khác nhau xác định được bởi phép đo màu quét vi phân (DSC) theo tiêu chuẩn ISO 11357-3,

trong đó hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) bằng hoặc dưới 12% khối lượng, và

gồm một phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và một phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2) theo tỷ số khối lượng [(R-PP1)/(R-PP2)] nằm trong khoảng từ 30/70 đến 70/30, trong đó:

(d) hàm lượng etylen của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) là bằng hoặc khác với hàm lượng etylen của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2).

2. Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo điểm 1, trong đó hai nhiệt độ nóng chảy (T_m) chênh lệch nhau ít nhất là 4°C.

3. Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nhiệt độ nóng chảy cao (T_m) nằm trong khoảng từ 142 đến 165°C, và nhiệt độ nóng chảy thấp (T_m) nằm trong khoảng từ 125 đến dưới 141°C.

4. Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo điểm 1 hoặc 2, trong đó:

(d) hàm lượng etylen của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) khác với hàm lượng etylen của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2)

một trị số nằm trong khoảng từ 0 đến 5% khối lượng.

5. Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo điểm 1 hoặc 2, trong đó:

(e) phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 1 đến 8% khối lượng, và

(f) phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2) có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng.

6. Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo điểm 1 hoặc 2, trong đó 10 MFR_2 (230°C) của R-PP 1 là bằng hoặc khác với MFR_2 (230°C) của R-PP2 một trị số nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0g/10 phút.

7. Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo điểm 1 hoặc 2, trong đó copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) không bị giảm nhót.

8. Copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo điểm 1 hoặc 2, thu được bởi quy trình trùng hợp tuần tự bao gồm ít nhất hai thiết bị phản ứng nối tiếp nhau, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(A) trùng hợp propylen và etylen trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1), và tạo ra phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1),

(B) chuyển phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và các comonome chưa phản ứng từ thiết bị phản ứng thứ nhất vào thiết bị phản ứng thứ hai (R-2),

(C) nạp propylen và etylen vào thiết bị phản ứng thứ hai (R-2), và

(D) trùng hợp propylen và etylen trong thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) và với sự có mặt của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1), và tạo ra phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2), tức là copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) gồm một phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và một phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2),

trong đó:

(i) nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) nằm trong khoảng từ 65°C đến 95°C,

(ii) nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) nằm trong khoảng từ 75°C đến 100°C, và

(iii) trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) và thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) quá trình trùng hợp xảy ra với sự có mặt của hệ chất xúc tác (SCS) có diện tích bề mặt đo được theo tiêu chuẩn ASTM D 3662 là dưới 30m²/g,

trong đó:

(I) hệ chất xúc tác rắn (SCS) bao gồm:

(Ia) kim loại chuyển tiếp được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 4 tới 6 của bảng tuần hoàn (IUPAC),

(Ib) kim loại được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC), và

(Ic) chất cho điện tử nội (ID).

9. Chế phẩm polypropylen chứa:

(a) 99 tới 90% khối lượng của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 8,

(b) 1 tới 10% khối lượng của polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) có tốc độ dòng nóng chảy MFR2 (190°C) nằm trong khoảng từ 15 đến 45 g/10 phút và tỷ trọng ít nhất là 940 kg/m³, và

(c) tùy ý, các chất phụ gia;

tính theo tổng khối lượng của chế phẩm này.

10. Chế phẩm polypropylen theo điểm 9, trong đó chế phẩm này không có tác nhân trượt.

11. Màng đúc làm bằng copolyme propylen ngẫu nhiên (R-PP) theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 8.

12. Màng dễ phủ kim loại làm bằng chế phẩm polypropylen theo điểm 9 hoặc 10.

13. Màng dễ phủ kim loại theo điểm 12, có lớp ngoài, lớp lõi, và lớp ép nhiệt, lớp lõi nằm kẹp giữa lớp ngoài và lớp ép nhiệt, trong đó chế phẩm polypropylen theo điểm 9 hoặc 10 được dùng cho lớp ngoài.

14. Quy trình sản xuất copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 8 gồm một phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và một phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2), quy trình này là quy trình trùng hợp tuần tự bao gồm ít nhất hai thiết bị phản ứng nối tiếp nhau, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(A) trùng hợp propylen và etylen trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1), và tạo ra phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1),

(B) chuyển phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và các comonome chưa phản ứng từ thiết bị phản ứng thứ nhất vào thiết bị phản ứng thứ hai (R-2),

(C) nạp propylen và etylen vào thiết bị phản ứng thứ hai (R-2), và

(D) trùng hợp propylen và etylen trong thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) và với sự có mặt của phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1), và tạo ra phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2), tức là copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP) gồm một phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP1) và một phần copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (R-PP2),

trong đó:

(i) nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) nằm trong khoảng từ 65°C đến 95°C,

(ii) nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) nằm trong khoảng từ 75°C đến 100°C, và

(iii) trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R-1) và thiết bị phản ứng thứ hai (R-2) quá trình trùng hợp xảy ra với sự có mặt của hệ chất xúc tác (SCS) có diện tích bề mặt đo được theo tiêu chuẩn ASTM D 3662 là dưới 30m²/g,

trong đó:

(I) hệ chất xúc tác rắn (SCS) gồm:

(Ia) kim loại chuyển tiếp được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 4 tới 6 của bảng tuần hoàn (IUPAC),

(Ib) kim loại được chọn từ một kim loại trong số các kim loại thuộc các nhóm từ 1 tới 3 của bảng tuần hoàn (IUPAC), và

(Ic) chất cho điện tử nội (ID), và

(II) copolyme propylen (R-PP)

(Ia) có tốc độ dòng nóng chảy MFR2 (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 5 đến 15 g/10 phút,

(IIb) có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng, và

(IIc) có hai nhiệt độ nóng chảy (T_m) khác nhau xác định được bởi phép đo màu quét vi phân (DSC) theo tiêu chuẩn ISO 11357-3.

Fig.1