



(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)



1-0030005

(51)⁷ C08L 23/08; C08L 23/12; C08L 23/14; (13) B
C08L 23/10

(21) 1-2016-02204

(22) 24/12/2013

(86) PCT/CN2013/001630 24/12/2013

(87) WO2015/095985 02/07/2015

(45) 25/11/2021 404

(43) 26/09/2016 342A

(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 Wagramer Str. 17-19 A-1220 Vienna, AUSTRIA

(72) CHEN, Rick (CN); LAMPELA Janne (FI).

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

(54) CHẾ PHẨM POLYPROPYLEN, QUY TRÌNH SẢN XUẤT COPOLYME

PROPYLEN DỊ PHA VÀ VẬT ĐÚC ÁP LỰC LÀM BẰNG CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm polypropylen chứa polypropylen dị pha có kết cấu nhựa nhiều hình thái và chất tạo nhân. Quy trình sản xuất copolyme propylen dị pha (HECO) có trong chế phẩm này và vật đúc áp lực được làm bằng chế phẩm này cũng được đề xuất.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polypropylen mới chứa copolyme propylen dị pha có sự phân bố nhiều hình thái của comonome trong pha nhựa, quy trình sản xuất nó cũng như việc dùng nó trong các vật đúc áp lực.

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 chăm sóc trẻ em (ghế đặt trên xe hơi, xe đẩy, xe tập đi của trẻ em), đồ chơi và các thùng chứa đồ nặng là những sản phẩm mà độ bền chịu va đập có một vai trò quan trọng không chỉ ở nhiệt độ trong phòng mà cả ở nhiệt độ thấp hơn. Ngoài ra, tính dễ xử lý cũng như độ cứng của các copolyme propylen này cũng là một vấn đề quan trọng. Điều đáng tiếc là, các tính này luôn phát triển theo chiều hướng trái ngược nhau, tức là việc cải thiện một tính chất sẽ phải trả giá bằng sự suy giảm các tính chất khác.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do vậy, mục đích của sáng chế là đề xuất vật liệu polyme dùng để đúc áp lực, 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 áp lực.

Phát hiện của sáng chế là các mục đích này đạt được nhờ chế phẩm propylen có tốc độ dòng nóng chảy tương đối cao, trong đó copolyme propylen này có sự phân bố nhiều hình thái của comonome trong pha nhựa.

Do đó, sáng chế đề xuất chế phẩm polypropylen bao gồm, tốt hơn là gồm:

(a) ít nhất 70% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen, là copolyme propylen dị pha (HECO) chứa:

- chất nền (M) là polypropylen (PP) và

- copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) phân tán trong chất nền (M) này, copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) này chứa:

- . phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) và
- . phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2),

trong đó copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) là phần tan trong xylen lạnh (XCS) của copolyme propylen dị pha (HECO),
trong đó:

(a1) copolyme propylen dị pha (HECO) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 3,0 đến 9,0g/10 phút,

(a2) copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) có độ nhớt thực (IV) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1628-1 (ở 135°C trong decalin) nằm trong khoảng từ 2,80 đến 4,80dl/g và lượng comonome nằm trong khoảng từ 38,0 đến 58,0%mol,

trong đó:

(a3) copolyme propylen dị pha (HECO) thỏa mãn bất đẳng thức (I):

$$\frac{C(EC1)}{C(EC)} < 1,0 \quad (I)$$

trong đó:

C(EC1) là lượng etylen [theo %mol] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1); và

C(EC) là lượng etylen [theo %mol] của copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC);

b) ít nhất 1ppm là chất tạo nhân, tốt hơn là chất tạo nhân polyme;

c) 0,5 tới 2,0% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen, là chất độn vô cơ; và

(d) 0,02 tới 5,0% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen, là các chất phụ gia khác với chất độn vô cơ và chất tạo nhân và copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) là phần tan trong xylen lạnh (XCS) duy nhất có mặt trong chế phẩm polypropylen này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Do đó, copolyme propylen dị pha (HECO) theo sáng chế có nhiều hình thái, tốt hơn là hai hình thái, về sự phân bố comonome của pha phân tán (của copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC)). Lượng comonome của cả phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) lẫn phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) có thể được đo hoặc phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) và hỗn hợp gồm phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) có thể được đo và phần copolyme etylen-propylen thứ hai (EC2) được tính. Việc tính lượng comonome là như được nêu ở dưới trong phần "Ví dụ thực hiện sáng chế".

Trong phần mô tả của sáng chế, các thuật ngữ "copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC)", "phân tán trong xylen lạnh (XCS) của copolyme propylen dị pha", "pha phân tán" và "nhựa etylen-propylen" có nghĩa như nhau, tức là chúng có thể được dùng hoán đổi cho nhau.

Tốt hơn là, chế phẩm polypropylen này có ít nhất 70% khối lượng copolyme propylen dị pha (HECO), tốt hơn nữa là ít nhất 85% khối lượng copolyme propylen dị pha (HECO), còn tốt hơn nữa là ít nhất 90% khối lượng copolyme propylen dị pha (HECO) và tốt nhất là ít nhất 95% khối lượng copolyme propylen dị pha (HECO).

Ngoài copolyme propylen dị pha (HECO), chế phẩm polypropylen này có thể còn chứa (các) thành phần polyme khác. Theo một phương án được đặc biệt ưu tiên, copolyme propylen dị pha (HECO) là thành phần duy nhất có mặt trong chế phẩm polypropylen này. Cần hiểu rằng chất tạo nhân, chất độn vô cơ tùy ý và các chất phụ gia tùy ý khác ở dưới dạng một chủ liệu chứa chất mang polyme có thể được bổ sung vào chế phẩm polypropylen này. Tuy nhiên, (các) chất mang polyme tùy ý của (các) chủ liệu bất kỳ gồm chất tạo nhân chất độn vô cơ tùy ý hoặc, một cách tương ứng, chất phụ gia tùy ý là được tính theo tổng lượng (như được xác định trong phần mô tả) của các chất tạo nhân, chất độn vô cơ tùy ý hoặc, một cách tương ứng, (các) chất độn khác tùy ý có mặt trong chế phẩm polypropylen này.

Tốt hơn, nếu chế phẩm polypropylen này có:

- nhiệt độ nóng chảy T_m nằm trong khoảng từ 162 đến 170°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 164 đến 168°C, xác định được bằng phương pháp đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) theo tiêu chuẩn ISO 11357/part 3/method C2; và/hoặc, tốt hơn là và
- nhiệt độ kết tinh T_c nằm trong khoảng từ 128 đến 135°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 129 đến 133°C, được xác định bằng phương pháp đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) theo tiêu chuẩn ISO 11357/part 3/method C2.

Copolymer propylen dị pha (HECO) của chế phẩm polypropylen theo sáng chế được tạo nhân bằng chất tạo nhân (b) (dưới đây còn được gọi là “chất tạo nhân”).

Tốt hơn là việc tạo nhân của copolymer propylen dị pha (HECO) đạt được nhờ việc sử dụng chất tạo nhân polyme. Do vậy, tốt hơn là, chất tạo nhân là chất tạo nhân polyme. Còn tốt hơn nữa là chất tạo nhân polyme là chất tạo nhân anpha, tốt hơn nữa là chất tạo nhân anpha polyme, ví dụ, polyme vinylxycloalkan và/hoặc polyme vinylalkan.

Chất tạo nhân polyme này có thể được đưa vào chế phẩm này bằng cách trộn hoặc trong quy trình trùng hợp copolymer propylen dị pha (HECO), tốt hơn là, chất tạo nhân polyme được đưa vào chế phẩm này bằng cách tiền trùng hợp chất xúc tác thường được dùng sử dụng để điều chế một phần hoặc toàn bộ copolymer propylen dị pha (HECO).

Tốt hơn là, copolymer propylen dị pha (HECO) gồm:

- chất nền (M) là polypropylen (PP)
- copolymer etylen-propylen thể đàn hồi (EC) được phân tán trong chất nền (M) này; và
- chất tạo nhân (b), tốt hơn là chất tạo nhân polyme, như được xác định chi tiết ở dưới.

Tốt hơn là, tốc độ dòng nóng chảy cuối của copolymer propylen dị pha (HECO) được điều chỉnh trong quy trình trùng hợp. Do đó, copolymer propylen dị pha được tạo ra trong thiết bị phản ứng (HECO) có tốc độ dòng nóng chảy như

được xác định trong phần mô tả hoặc trong Yêu cầu bảo hộ. “Copolyme propylen dị pha được tạo ra trong thiết bị phản ứng (HECO)” được dùng trong phần mô tả chỉ việc tốc độ dòng nóng chảy của copolyme propylen dị pha (HECO) không biến đổi cho mục đích sau xử lý. Do đó, theo một phương án được ưu tiên copolyme propylen dị pha (HECO) thuộc loại không giảm nhớt, cụ thể là không được làm không giảm nhớt bằng cách sử dụng peroxit. Do đó, tốc độ dòng nóng chảy không tăng bởi việc cắt ngắn chiều dài mạch của copolyme propylen dị pha (HECO) có trong chế phẩm polypropylen theo sáng chế bằng cách sử dụng peroxit. Do vậy, sẽ tốt hơn, nếu copolyme propylen dị pha (HECO) (và do vậy cũng là chế phẩm polypropylen) không chứa peroxit bất kỳ và/hoặc sản phẩm phân hủy của nó.

Điều ngạc nhiên đã thấy là sự kết hợp của tốc độ dòng nóng chảy, tính đa hình thái, như hai hình thái, về sự phân bố comonome của pha phân tán và sự có mặt của chất tạo nhân cho phép chế phẩm polypropylen có tính chất chống va đập cao một cách đáng ngạc nhiên (như được biểu hiện bằng độ bền chịu va đập cắt khác Charpy) mà không làm mất đi độ cứng của nó. Hơn nữa, sự kết hợp các tính này cho phép có được tính dễ gia công có lợi cho thành chế phẩm polypropylen rất được kỳ vọng cho việc gia công chế phẩm polypropylen thành các vật đúc áp lực, cụ thể là độ chảy mỹ mãn và nhiệt độ kết tinh cao một cách đáng ngạc nhiên mà chúng là các đặc tính cho phép cải thiện một cách đáng kể thời gian chu trình các vật đúc áp lực trong quy trình đúc áp lực.

Tốt hơn là, chế phẩm polypropylen và/hoặc copolyme propylen dị pha (HECO), tốt hơn là cả hai đều có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 3,5 đến 8,0g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4,0 đến 8,0g/10phút.

Copolyme propylen dị pha (HECO) theo sáng chế, ngoài propylen, còn chứa các comonome. Tốt hơn là, ngoài propylen, copolyme propylen này còn chứa etylen và/hoặc C_{4-12} anpha-olefin. 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 C_{4-12} anpha-olefin, tốt hơn là etylen.

Do vậy, copolyme propylen dị pha (HECO) theo sáng chế chứa các monome có thể trùng hợp được với propylen, ví dụ, các comonome như etylen và/hoặc C_{4-12} anpha-olefin, cụ thể là etylen và/hoặc C_{4-8} anpha-olefin, ví dụ, 1-buten và/hoặc 1-hexen. Tốt hơn là copolyme propylen dị pha (HECO) 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 đặc biệt, copolyme propylen dị pha (HECO) theo sáng chế, ngoài propylen, chỉ chứa các đơn vị có nguồn gốc từ etylen.

Theo định nghĩa, phần tan trong xylen lạnh (XCS) của copolyme propylen dị pha (HECO) theo sáng chế được xem là copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC). Do đó, việc trích dẫn trong phần mô tả này đối với lượng etylen và/hoặc độ nhớt thực của copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) được hiểu là để chỉ một cách tương ứng tới lượng etylen và độ nhớt thực của phần tan trong xylen lạnh (XCS) của copolyme propylen dị pha (HECO).

Như đã nêu trên, phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) có trong copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) bao gồm các comonome etylen, tốt hơn là, trong phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) và trong phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2), etylen là comonome duy nhất, tốt hơn nữa là, etylen là comonome duy nhất trong copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC).

Đặc biệt được ưu tiên, nếu copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) gồm phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2), trong đó phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) chỉ gồm propylen và etylen.

Tốt hơn, nếu chất nền (M) là polypropylen (PP) mà nó gồm propylen và, tùy ý, các đơn vị monome như etylen và/hoặc C₄₋₁₂anpha-olefin, tốt hơn nữa là các đơn vị monome etylen, còn tốt hơn nữa là chất nền (M) là polypropylen (PP) mà nó là một homopolyme propylen. Chất nền (M) được nhắc đến ở đây là polypropylen (PP). Do vậy, theo một phương án được ưu tiên, chất nền (M) là homopolyme propylen (H-PP).

Polypropylen (PP), như homopolyme propylen (H-PP), có thể được sản xuất trong nhiều thiết bị phản ứng khác nhau và do vậy nó có thể bao gồm ít nhất hai phần, tốt hơn nữa là gồm hai phần, ví dụ, phần polypropylen thứ nhất (PP1), tốt hơn là phần polypropylen thứ nhất (PP1) này là phần homopolyme propylen thứ nhất (H-PP1), và phần polypropylen thứ hai (PP2), tốt hơn là phần polypropylen thứ hai (PP2) này là phần homopolyme propylen thứ hai (H-PP2). Theo một phương án được ưu tiên, hai phần này có cùng lượng comonome và cùng tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C).

Ngoài ra, điều được đánh giá cao là tốt hơn, nếu copolyme propylen dị pha (HECO) 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 15,0 đến 25,0%mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 16,0 đến 23,0%mol và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 17,0 đến 22,0%mol.

Như đã nêu trên, copolyme propylen dị pha (HECO) theo sáng chế có nhiều hình thái, tốt hơn là hai hình thái, về lượng etylen copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC), do sự có mặt của các phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC1) và (EC2) có chứa các lượng khác nhau của etylen. Được ưu tiên hơn nữa là copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) thuộc loại hai hình thái về lượng etylen. Do vậy, tốt hơn là, copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) của copolyme propylen dị pha (HECO) gồm các phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC1) và (EC2). Theo một phương án được ưu tiên, copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) chỉ gồm duy nhất phần tan trong xylen lạnh (XCS) có mặt trong chế phẩm polypropylen. Do vậy, theo một phương án được ưu tiên, phần

tan trong xylen của chế phẩm polypropylen và của copolyme propylen dị pha (HECO) là như nhau.

Do đó, sẽ tốt hơn nếu tổng lượng etylen của copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) là khác với lượng etylen của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1). Thậm chí tốt hơn nữa là tổng lượng etylen [theo %mol] của copolyme etylen-propylen (EC) lớn hơn lượng etylen [theo %mol] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1). Do đó, copolyme propylen dị pha (HECO) thỏa mãn bất đẳng thức (I):

$$\frac{C(EC1)}{C(EC)} < 1,0 \quad (I)$$

trong đó:

C(EC1) là lượng etylen [theo %mol] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1); và

C(EC) là lượng etylen [theo %mol] của copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC)

Lượng etylen của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) có thể xác định được một cách dễ dàng trong quy trình sản xuất. Trong trường hợp trộn cơ học, thường là các tính chất của polyme cấu thành copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) trong chế phẩm được xác định. Trong trường hợp trộn trong thiết bị phản ứng, tức là, trong đó các phần riêng rẽ (có thể chứa chất nền) được tạo ra trong các thiết bị phản ứng nối tiếp nhau, các tính chất của polyme thu được sau khi tạo ra phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) được xác định. Việc vậy có thể dễ dàng đạt được bằng cách tách riêng phần polyme cho việc phân tích trước khi cấp vào công đoạn tiếp sau. Theo định nghĩa, trong trường hợp trộn trong thiết bị phản ứng, phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) là phần tan trong xylen lạnh (XCS) sau khi đã tạo ra chất nền và phần thể đàn hồi thứ nhất của copolyme propylen dị pha (HECO). Do đó, phần tan trong xylen lạnh (XCS) của hỗn hợp gồm chất nền và phần thể đàn hồi thứ nhất được xem là phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1). Do đó các tính chất, ví dụ, lượng etylen và độ nhớt thực, của phần tan trong xylen lạnh (XCS) của hỗn hợp gồm chất nền (M) và phần thể đàn hồi thứ

nhất của copolyme propylen dị pha (HECO) được xem là các tính chất của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1).

Vấn đề nêu trên được áp dụng tương tự cho copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2). Do đó, trong trường hợp trộn cơ học, thường là các tính chất của polyme cấu thành copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) trong chế phẩm được xác định. Trong trường hợp trộn trong thiết bị phản ứng, các tính chất của polyme thu được trước và sau khi tạo ra phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) được xác định và các tính chất, như lượng etylen hoặc độ nhớt thực, được tính. Để chính xác hơn, các tính chất, ví dụ, lượng etylen và độ nhớt thực, của phần tan trong xylen lạnh (XCS) của hỗn hợp polyme thu được trước và sau khi tạo ra phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) được xác định và sau đó các tính chất, như lượng etylen và độ nhớt thực, của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) được tính.

Việc tính lượng comonome và việc tính độ nhớt thực được nêu trong phần “Ví dụ thực hiện sáng chế”.

Tốt hơn là, phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) có lượng comonome nằm trong khoảng từ 30,0 đến 50,0%mol, tốt hơn nữa là, nằm trong khoảng từ 35,0 đến 48,0%mol và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 37,0 đến 45,0%mol.

Tốt hơn, nếu phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) có lượng comonome nằm trong khoảng từ 42,0 đến 60,0%mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 47,0 đến 60,0%mol và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 50,0 đến 58,0%mol.

Tốt hơn, nếu copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) có lượng comonome nằm trong khoảng từ 38,0 đến 58,0%mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 42,0 đến 50,0%mol và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 45,0 đến 50,0%mol.

Như đã nêu trên, sẽ tốt hơn nếu tổng lượng etylen của copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) là khác với lượng etylen của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1). Do vậy, thường và tốt hơn là, lượng etylen

của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) là khác với lượng etylen của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2), đặc biệt là trong trường hợp copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) gồm các phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC1) và (EC2).

Tốt hơn là, bất đẳng thức Ia, tốt hơn nữa là bất đẳng thức Ib, thậm chí tốt hơn nữa là bất đẳng thức (Ic) dưới đây, được thỏa mãn:

$$\frac{C(EC1)}{C(EC)} < 0,90 \quad (Ia)$$

$$\frac{C(EC1)}{C(EC)} < 0,85 \quad (Ib)$$

$$0,50 < \frac{C(EC1)}{C(EC)} < 0,85 \quad (Ic)$$

trong đó:

C(EC1) là lượng etylen [theo %mol] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1); và

C(EC) là lượng etylen [theo %mol] của copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC).

Theo một phương án được ưu tiên khác, tổng lượng etylen [theo %mol] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) lớn hơn lượng etylen [theo %mol] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1). 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),

$$C(EC2) - C(EC1) \geq 4,0\% \text{mol} \quad (II)$$

$$25,0\% \text{mol} \geq C(EC2) - C(EC1) \geq 4,0\% \text{mol} \quad (IIa)$$

$$20,0\% \text{mol} \geq C(EC2) - C(EC1) \geq 7,0\% \text{mol} \quad (IIb)$$

$$18\% \text{mol} \geq C(EC2) - C(EC1) \geq 10,0\% \text{mol} \quad (IIC)$$

trong đó:

C(EC1) là lượng etylen [theo %mol] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1); và

C(EC2) là lượng etylen [theo %mol] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2).

Theo một phương án được ưu tiên cụ thể, copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) là phần tan trong xylen lạnh (XCS) duy nhất có mặt trong chế phẩm polypropylen và gồm các phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC1) và (EC2) trong đó tốt hơn nếu phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) có lượng comonome nằm trong khoảng từ 37,5 đến 42,5%mol và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) có lượng comonome nằm trong khoảng từ 50,0 đến 58,0%mol.

Tốt hơn là, copolyme propylen dị pha (HECO) thỏa mãn bất đẳng thức (III):

$$\frac{IV(EC)}{IV(EC1)} < 1,00 \quad (III)$$

trong đó:

IV(EC1) là độ nhớt thực (IV) được đo theo tiêu chuẩn ISO 1628-1 (ở 135°C trong decalin) [theo dl/g] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1); và

IV(EC) là độ nhớt thực (IV) được đo theo tiêu chuẩn ISO 1628-1 (ở 135°C trong decalin) [theo dl/g] của copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC).

Như đã nêu trên về lượng etylen, độ nhớt thực của các phần riêng rẽ cũng có thể xác định được một cách dễ dàng trong quy trình sản xuất. Tham khảo các tài liệu trích dẫn khi xác định copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC), copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) và copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2).

Tốt hơn là, phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) có độ nhớt thực (IV) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1628-1 (ở 135°C trong decalin) nằm trong khoảng từ 3,00 đến 5,00dl/g, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3,00 đến 4,70dl/g, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3,00 đến 4,50dl/g và thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3,80 đến 4,40dl/g.

Tốt hơn, nếu phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) có độ nhớt thực (IV) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1628-1 (ở 135°C trong decalin) nằm trong khoảng từ 2,80 đến 4,80dl/g, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3,40 đến 4,40dl/g và đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 3,60 đến 4,20dl/g.

Tốt hơn, nếu copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) có độ nhớt thực (IV) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1628-1 (ở 135°C trong decalin) nằm trong khoảng từ 2,70 đến 4,70dl/g, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3,00 đến 4,70dl/g và đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 3,60 đến 4,20dl/g.

Tốt hơn là, trong copolyme propylen dị pha (HECO):

(a) tỷ lệ khối lượng giữa polypropylen (PP) và copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) [(PP)/(EC)] nằm trong khoảng từ 85/15 đến 60/40, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 80/20 đến 70/30;

và/hoặc, tốt hơn là và,

(b) tỷ lệ khối lượng của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) [(EC1)/(EC2)] nằm trong khoảng từ 70/30 đến 30/70, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 70/30 đến 50/50.

Tốt hơn là, trong copolyme propylen dị pha (HECO), polypropylen (PP)

(a) là homopolyme propylen (H-PP);

và/hoặc, tốt hơn là và

(b) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 15,0 đến 35,0g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 18,0 đến 35,0g/10 phút, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 18,0 đến 33,0g/10phút.

Thuật ngữ “homopolyme propylen” được dùng trong sáng chế này chỉ polypropylen gồm chủ yếu là các đơn vị propylen, tức là, với lượng lớn hơn 99,7% khối lượng, còn tốt hơn nữa là ít nhất 99,8% khối lượng. Theo một phương án được ưu tiên, chỉ phát hiện được duy nhất các propylen trong homopolyme propylen. Lượng comonome có thể được xác định được bằng phép quang phổ ¹³C NMR, như được mô tả ở dưới trong phần ví dụ thực hiện sáng chế.

Tốt hơn, nếu chế phẩm polypropylen có:

(a) ít nhất 70% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen, là copolyme propylen dị pha (HECO);

(b) ít nhất 1ppm chất tạo nhân, tốt hơn là ít nhất 1ppm chất tạo nhân polyme;

(c) 0,5 tới 2,0% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen, là chất độn vô cơ; và

(d) 0,02 tới 5,0% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen, là các chất phụ gia khác với chất độn vô cơ và chất tạo nhân .

Tốt hơn, nếu chất độn vô cơ có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,7 đến 1,5% khối lượng, tốt hơn nữa là với lượng nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,3% khối lượng và tốt nhất là với lượng nằm trong khoảng từ 0,9 đến 1,2% khối lượng tính theo khối lượng chế phẩm polypropylen.

Tốt hơn, nếu chất độn vô cơ được chọn trong số mica, volastonit, kaolinit, smectit, canxi cacbonat, montmorillonit, bột talc, phyllosilicat hoặc hỗn hợp của chúng. Chất độn vô cơ được ưu tiên nhất là bột talc.

Nhằm mục đích của sáng chế, các hợp chất nêu trên, cụ thể là chất độn vô cơ và các chất phụ gia khác với chất độn vô cơ, không được xem là chất tạo nhân.

Tốt hơn, nếu chế phẩm polypropylen này có:

(a) độ bền chịu va đập cắt khắc Charpy (NIS) đo được theo tiêu chuẩn ISO 179 1eA at +23°C nằm trong khoảng từ 40 đến 70 kJ/m², tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 43 đến 65kJ/m², còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 45 đến 65kJ/m², tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 65kJ/m², tốt nhất là nằm trong khoảng từ 52 đến 62 kJ/m²,

và/hoặc, tốt hơn là và

(b) độ bền chịu va đập cắt khắc Charpy (NIS) đo được theo tiêu chuẩn ISO 179 1eA ở -20°C ít nhất là 6,0 kJ/m², tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7,0kJ/m² đến 15 kJ/m², còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7,0kJ/m² đến 15 kJ/m² và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 8,0kJ/m² đến 15kJ/m²,

và/hoặc, tốt hơn là và

(c) mô đun kéo đo được ở 23°C theo tiêu chuẩn ISO 527-1 (tốc độ đầu kéo 1mm/phút) ít nhất là 950MPa. Thông thường, mô đun kéo sẽ không lớn hơn 2000MPa. Tốt hơn là, mô đun kéo đo được ở 23°C theo tiêu chuẩn ISO 527-1 (tốc độ đầu kéo 1mm/phút) nằm trong khoảng từ 970 đến 1300MPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 990 đến 1250MPa.

Ngoài chất tạo nhân, mà tốt hơn nếu nó là chất tạo nhân polyme, tốt hơn nữa là chất tạo nhân anpha, và chất độn vô cơ tùy ý, chế phẩm polypropylen theo sáng chế có thể chứa, tốt hơn là có tới 5,0% khối lượng là các chất phụ gia (khác với chất độn vô cơ và chất tạo nhân), 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 và vô cơ chất độn) nhỏ hơn 3,0% khối lượng, như nhỏ hơn 1,0% khối lượng tính theo khối lượng chế phẩm polypropylen. Nếu có mặt, (các) chất phụ gia(giây) có mặt với lượng ít nhất 0,02% khối lượng tính theo khối lượng chế phẩm polypropylen.

Tốt hơn, nếu chế phẩm polypropylen chứa chất tạo nhân polyme, tốt hơn nữa là chất tạo nhân anpha. Được ưu tiên hơn nữa là chế phẩm polypropylen này không có chất tạo nhân beta. Tốt hơn, nếu chất tạo nhân anpha 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) đibenzylidensorbitol (ví dụ, 1,3:2,4-đibenzylidensorbitol) và các dẫn xuất đibenzylidensorbitol đã được thế bằng C₁-C₈-alkyl, như metyldibenzylidensorbitol, etyldibenzylidensorbitol hoặc dimetyldibenzylidensorbitol (ví dụ, 1,3:2,4-đi(metylbenzyliden) sorbitol), hoặc các dẫn xuất nonitol đã được thế, như 1,2,3,-triđeoxy-4,6:5,7-bis-O-[(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-tert-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 tài liệu: "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 anpha, ví dụ, chất tạo nhân anpha polyme.

Tốt hơn, nếu chất tạo nhân anpha của chế phẩm polypropylen tối đa là 5,0% khối lượng. Theo một phương án được ưu tiên, chế phẩm polypropylen không có quá 3000ppm, tốt hơn nữa là từ 1 tới 2000ppm là chất tạo nhân anpha, 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-O-[(4-propylphenyl)metylen]-nonitol, polyme vinylxycloalkan, polyme vinylalkan, và hỗn hợp của chúng.

Theo một phương án được ưu tiên, chế phẩm polypropylen chứa vinylxycloalkan, như vinylxyclohexan (VCH), polyme và/hoặc polyme vinylalkan, là chất tạo nhân anpha có thể được ưu tiên. Theo phương án này, tốt hơn nếu chế phẩm polypropylen chứa vinylxycloalkan, như vinylxyclohexan (VCH), polyme và/hoặc polyme vinylalkan, tốt hơn là, vinylxyclohexan (VCH).

Chất tạo nhân có thể được đưa vào chế phẩm ở dưới dạng chủ liệu. Một số chất tạo nhân anpha, cụ thể là như được xác định theo sáng chế, cũng có thể được đưa vào chế phẩm theo phương pháp BNT được mô tả ở dưới.

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

Trong trường hợp chất tạo nhân được đưa vào chế phẩm polypropylen dưới dạng chủ liệu (MB), thì tốt hơn, nếu chất tạo nhân là chất tạo nhân polyme, mà nó tốt hơn nữa là chất tạo nhân anpha, tốt nhất là vinylxycloalkan, như vinylxyclohexan (VCH), polyme và/hoặc polyme vinylalkan, tốt hơn là, vinylxyclohexan (VCH), như được xác định trong phần mô tả và tốt hơn là có mặt 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 (100% khối lượng). Theo phương án này, tốt hơn nữa là, chủ liệu nêu trên 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 là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,5% khối lượng, tính theo tổng lượng chế phẩm polypropylen. 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 như được mô tả ở dưới.

Sẽ tốt hơn, nếu chất tạo nhân được đưa vào chế phẩm polypropylen trong quy trình trùng hợp copolyme propylen dị pha (HECO). Tốt hơn, nếu chất tạo nhân được đưa vào copolyme propylen dị pha (HECO) 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 dị pha (HECO). Việc đưa chất tạo nhân polyme như nêu trên vào copolyme propylen dị pha (HECO) trong quy trình trùng hợp copolyme propylen dị pha (HECO) ở đây còn được gọi là phương pháp BNT như 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 chế phẩm polypropylen 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.

Đối với phương pháp BNT, sự tham khảo được đưa ra đối với 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 anpha. 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).

Trong trường hợp chất tạo nhân được đưa vào chế phẩm polypropylen trong quy trình trùng hợp copolyme propylen dị pha (HECO), chất tạo nhân (b) là một phần của copolyme propylen dị pha (HECO).

Tốt hơn, nếu copolyme propylen dị pha (HECO) có trong chế phẩm theo sáng chế được sản xuất 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.

Tốt hơn là, copolyme propylen dị pha (HECO) được tạo ra trong thiết bị phản ứng, tốt hơn là được tạo ra trong quy trình trùng hợp tuần tự, trong đó polypropylen (PP) được tạo ra trong ít nhất một thiết bị phản ứng, tốt hơn là trong hai thiết bị phản ứng, và sau đó copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) đã được tạo ra trong ít nhất hai thiết bị phản ứng tiếp theo, tốt hơn là trong hai thiết bị phản ứng tiếp sau, trong đó phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) được tạo ra ở một trong hai thiết bị phản ứng tiếp sau và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) được tạo ra ở một thiết bị phản ứng tiếp sau còn lại. Đặc biệt được ưu tiên, nếu đầu tiên phần copolyme etylen-propylen

thể đàn hồi thứ nhất (EC1) được tạo ra và sau đó là phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2).

Thuật ngữ “thiết bị phản ứng trùng hợp” chỉ cho thiết bị mà trong nó 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, tức là không loại trừ các thiết bị phản ứng tiền trùng hợp.

Tốt hơn là, quy trình này bao gồm các bước:

- (a1) trùng hợp propylen và tùy ý, etylen và/hoặc ít nhất một C_{4-12} alpha-olefin trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) tạo ra phần polypropylen thứ nhất (PP1), tốt hơn là phần polypropylen thứ nhất (PP1) là phần homopolyme propylen thứ nhất (H-PP1),
- (b1) chuyển phần polypropylen thứ nhất (PP1) vào trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2),
- (c1) trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2) và với sự có mặt của phần polypropylen thứ nhất (PP1) propylen và tùy ý etylen và/hoặc C_{4-12} alpha-olefin để nhờ đó tạo ra phần polypropylen thứ hai (PP2), tốt hơn là phần polypropylen thứ hai (PP2) này là phần homopolyme propylen thứ hai (H-PP2), phần polypropylen thứ nhất (PP1) này cùng với phần polypropylen thứ hai (PP2) cấu thành polypropylen (PP),
- (d1) chuyển polypropylen (PP) ở bước (c1) vào trong thiết bị phản ứng thứ ba (R3),
- (e1) trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ ba (R3) và với sự có mặt của polypropylen (PP) thu được ở bước (c1) propylen và etylen và, tùy ý, C_{4-12} alpha-olefin để nhờ đó tạo ra phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1), polypropylen (PP) và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) cấu thành hỗn hợp (M1),
- (f1) chuyển hỗn hợp (M1) vào trong thiết bị phản ứng thứ tư (R4), và

(g1) trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ tư (R4) và với sự có mặt của hỗn hợp (M1) propylen và etylen và, tùy ý, C_{4-12} alpha-olefin để nhờ đó tạo ra phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2), hỗn hợp (M1) và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) cấu thành copolyme propylen dị pha (HECO).

Theo định nghĩa, phần tan trong xylen lạnh (XCS) của hỗn hợp (M1) được xem là phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1).

Tốt hơn là, ở các bước (e1) và (g1), duy nhất propylen và etylen đượctrùng hợp. Do vậy, tốt hơn nếu C_{4-12} alpha-olefin không có mặt trong các bước (e1) và (g1).

Đối với các phương án được ưu tiên của của copolyme propylen dị pha (HECO), polypropylen (PP), polypropylen thứ nhất (PP1), polypropylen thứ hai (PP2), phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1), cũng như đối với phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) sự trích dẫn được đưa ra theo các định nghĩa nêu trên.

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), thiết bị phản ứng thứ ba (R3) và thiết bị phản ứng thứ tư (R4) 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) này 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 được đánh giá cao là thiết bị phản ứng trong pha khí là thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi tốt hơn là có bộ 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), thiết bị phản ứng thứ ba (R3) và thiết bị phản ứng thứ tư (R4) là các thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR). Do đó, đối với quy trình theo sáng chế, ít nhất bốn, tốt hơn là bốn 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), thiết bị phản ứng trong pha khí thứ nhất (GPR-1), thiết bị phản ứng trong pha khí thứ hai (GPR-2) và thiết bị phản ứng trong pha khí thứ ba (GPR-3) nối tiếp nhau được sử dụng. Nếu cần, trước thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc (SR) được bố trí một thiết bị phản ứng trùng hợp sơ bộ.

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 0887379, 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 tài liệu 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 (chất nền (M)) 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 (a1) 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 (20.10⁵Pa) đến 80bar (80.10⁵Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40bar (40.10⁵Pa) đến 70bar (70.10⁵Pa),
- 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 (a1) tốt hơn là chứa phần copolyme propylen thứ nhất (PP1) được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai

(R2), tức là thiết bị phản ứng trong pha khí thứ nhất (GPR-1), 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.

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-1).

Tốt hơn, nếu các thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR-2) và (GPR-3) của bước (e1) và (g1) cũng được vận hành trong các điều kiện nêu trên, tốt hơn là chỉ khác là trong các thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR-2) và (GPR-3)

- 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 10bar ($10 \cdot 10^5$ Pa) đến 30bar ($30 \cdot 10^5$ Pa).

Thời gian lưu trú có thể khác nhau trong các thiết bị phản ứng khác nhau nêu trên.

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 các thiết bị phản ứng trong pha khí (GPR1 tới GPR3) thường sẽ nằm trong khoảng từ 0,2 đến 6,0 giờ, như nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4,0 giờ.

Trong quy trình theo sáng chế, bước tiền trùng hợp đã biết rõ có thể được thực hiện trước quy trình trùng hợp thực trong các thiết bị phản ứng (R1) tới (R4). Bước tiền trùng hợp thường được thực hiện 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.

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 theo sáng chế.

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 vào bước trùng hợp (a1) của quy trình sản xuất copolyme propylen dị pha (HECO).

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 tài liệu: 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 tài liệu 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 tài liệu: 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 dị pha (HECO) trong quy trình trùng hợp copolyme propylen, thì tốt hơn, nếu lượng chất tạo nhân có mặt trong copolyme propylen dị pha (HECO) 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 lượng copolyme propylen dị pha (HECO) và chất tạo nhân, tốt hơn là tính theo tổng khối lượng của copolyme propylen dị pha (HECO) bao gồm toàn bộ các chất phụ gia.

Sáng chế cũng đề cập đến các vật đúc áp lực làm bằng chế phẩm polypropylen theo sáng chế, tốt hơn là vật đúc áp lực này được chọn trong số:

- sản phẩm chăm sóc trẻ em, như ghế đặt trên xe hơi, xe đẩy hoặc xe tập đi của trẻ em, hoặc
- đồ chơi; hoặc
- các thùng chứa đồ nặng; hoặc
- bao gói vận chuyển, như khay và giỏ đựng.

Tốt hơn là, vật đúc này, đặc biệt là như được xác định ở đơn trên, tính theo tổng khối lượng của vật đúc 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 chế phẩm polypropylen, thậm chí còn tốt hơn nữa là chỉ gồm chế phẩm polypropylen.

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

Ví dụ thực hiện sáng chế

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 bằng cách sử dụng quang phổ kế Bruker Advance III 400NMR vận hành ở 400,15 và 100,62 MHz lần lượt cho ^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 tài liệu: 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 1 giây và sơ đồ khử ghép WALTZ16 hai cấp như được mô tả trong tài liệu: 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 tài liệu: 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 tài liệu: 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 phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) (cụ thể là tính cho phần copolyme etylen-

propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2), nhưng công thức này cũng có thể áp dụng được đối với các phần khác):

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

trong đó

w(PP1) là phần khối lượng [theo % khối lượng] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1), ví dụ, phần tan trong xylen lạnh (XCS) sau thiết bị phản ứng thứ ba (ví dụ, chứa chất nền (M) và phần thể đàn hồi thứ nhất); w(PP2) là phần khối lượng [theo % khối lượng] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2), ví dụ, hàm lượng của phần tan trong xylen lạnh (XCS) được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ tư (ví dụ, phần thể đàn hồi thứ hai được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ tư);

C(PP1) là lượng comonome [theo %mol] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1), ví dụ, của phần tan trong xylen lạnh (XCS) sau thiết bị phản ứng thứ ba (ví dụ, chứa chất nền (M) và phần thể đàn hồi thứ nhất);

C(PP) là lượng comonome [theo %mol] of phần tan trong xylen của copolyme propylen dị pha cuối (HECO),

C(PP2) là lượng comonome tính được [theo %mol] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2).

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

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).

Độ nhớt thực (IV) được đo theo tiêu chuẩn ISO 1628-1 (ở 135°C trong decalin).

Công thức dưới đây cho phép tính độ nhớt thực của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) (cụ thể là tính cho phần copolyme etylen-

propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2), nhưng công thức này cũng có thể áp dụng được đối với các phần khác):

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

trong đó:

w(PP1) là phần khối lượng [theo % khối lượng] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1), ví dụ, phần tan trong xylen lạnh (XCS) sau thiết bị phản ứng thứ ba (ví dụ, chứa chất nền (M) và phần thể đàn hồi thứ nhất);

w(PP2) là phần khối lượng [theo % khối lượng] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2), ví dụ, hàm lượng của phần tan trong xylen lạnh (XCS) được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ tư (ví dụ, phần thể đàn hồi thứ hai được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ tư);

IV(PP1) là độ nhớt thực [theo dl/g] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1), ví dụ, của phần tan trong xylen lạnh (XCS) sau thiết bị phản ứng thứ ba (ví dụ, chứa chất nền (M) và phần thể đàn hồi thứ nhất);

IV(PP) là độ nhớt thực [theo dl/g] của phần tan trong xylen của copolyme propylen dị pha cuối (HECO),

IV(PP2) là độ nhớt thực tính được [theo dl/g] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2).

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°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 kéo

Mô đun kéo, độ bền kéo khi đứt, độ bền kéo khi chảy, độ bền kéo và độ bền kéo khi đứt được đo ở 23°C theo tiêu chuẩn ISO 527-1 (tốc độ đầu kéo 1mm/phút đối với mô đun kéo, 50mm/phút đối với các chỉ số còn lại) bằng cách sử dụng các mẫu được đúc áp lực ở 230°C theo ISO 527-2(1B), được chuẩn bị theo tiêu chuẩn EN ISO 1873-2 (mẫu hình xương chó cỡ 10, dày 4mm).

Thử nghiệm va đập Charpy

Độ bền chịu va đập cắt khắc (NIS) được đo theo tiêu chuẩn ISO 179 1eA at +23°C và -20°C, sử dụng ba mẫu đúc áp lực với kích cỡ 80x10x4 mm³ được tạo ra theo tiêu chuẩn ISO 1873-2:2007.

Nhiệt độ biến dạng nhiệt (HDT) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 75-2, Phương pháp B (Tensile bar EN ISO 1873-2, sức căng bề mặt 0,45MPa) .

Quy trình trùng hợp theo sáng chế polyme polypropylen dị pha theo sáng chế Inv.HECO1, và các polyme polypropylen dị pha so sánh Comp.HECO1 và Comp.HECO2

Ba vật liệu này được tạo ra với các chi tiết được nêu trong Bảng 1 ở dưới.

Chất xúc tác được dùng trong các 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 tài liệu: 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 đixyclopentylđimetoxyasilan 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 (55.10⁵Pa).

Việc trùng hợp sau đó được thực hiện trong các điều kiện ở dưới.

Bảng 1

		Comp.HECO 1	Comp.HECO 2	Inv.HECO1
% khối lượng Ti trong chất xúc tác	[% khối lượng]	1,80	1,80	1,80
TEA ¹⁾ /Ti	[mol/mol]	969,25	1075,72	1402,43
TEA ¹⁾ /DON	[mol/mol]	0,80	0,71	0,55
Thiết bị phản ứng kiểu vòng (*)				
Dòng tách	[% khối lượng]	39,2	39,5	39,6
MFR ₂	[g/10 phút]	24,8	21,0	22,9
Lượng C2	[% khối lượng]	0	0	0
XCS	[% khối lượng]	0	1,9	1,7
H ₂ /C3	[mol/kmol]	8,301	8,291	8,442
Thiết bị phản ứng trong pha khí 1 (**)				
Dòng tách	[% khối lượng]	34,8	36,5	34,9
MFR ₂	[g/10 phút]	25,7	27,7	27,7
lượng C2	[% khối lượng]	0	0	0
XCS	[% khối lượng]	0	1,6	2,0
H ₂ /C3	[mol/kmol]	89,572	100,084	89,188
Thiết bị phản ứng trong pha khí 2 (***)				
Dòng tách	[% khối lượng]	26,3	24,5	17,4
lượng C2	[% khối lượng]	12	11,5	7,1
XCS	[% khối lượng]	26	24	18,6
C2 của XCS	[%mol]	47,9	47,5	39,5
IV của XCS	[dl/g]	3,25	3,44	4,19
H ₂ /C3	[mol/kmol]	49	39	15
C2/C3	[mol/kmol]	553	522	417
Thiết bị phản ứng trong pha khí 3 (****)				
Dòng tách	[% khối lượng]	0	0	9,0

MFR ₂	[g/10 phút]	0	0	4,9
lượng C2	[%mol]	0	0	20,0
XCS	[% khối lượng]	0	0	26,8
C2 of XCS	[%mol]	0	0	48,6
IV of XCS	[dl/g]	0	0	4,07
H ₂ /C3	[mol/kmol]	0	0	34,86
C2/C3	[mol/kmol]	0	0	747,29

1) trietyl nhôm

* = phần polypropylen thứ nhất (PP1))

** = chất nền cuối (M) = polypropylen (PP))

*** = sản phẩm phản ứng (polypropylen (PP) + phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất) (EC1)

**** = copolyme propylen dị pha cuối (HECO)

Các polyme polypropylen dị pha Comp.HECO 1, Comp.HECO 2 và Inv.HECO1 đã tạo ra ở trên được hóa hợp với các hợp chất được nêu trong Bảng 2 ở dưới để tạo ra các phẩm polypropylen theo sáng chế Inv. PP1 và các phẩm polypropylen so sánh Comp. PP1 và Comp. PP2, trong đó:

- “Comp PP1” là chế phẩm so sánh chứa copolyme propylen dị pha (HECO1) đã được tạo ra trong 3 thiết bị phản ứng và có cùng một hình thái nhựa; bột talc không được bổ sung
- “Comp PP2” là chế phẩm so sánh chứa copolyme propylen dị pha (HECO2) cũng đã được tạo ra trong 3 thiết bị phản ứng và có cùng một hình thái nhựa. Comp PP2 còn có 1,0% khối lượng bột talc,
- “Inv. PP1” là chế phẩm theo sáng chế chứa copolyme propylen dị pha (HECO3) đã được tạo ra trong 4 thiết bị phản ứng có hai hình thái nhựa về lượng comonome và độ nhớt thực. Inv. PP1 có 1,0% khối lượng bột talc.

Bảng 2: Inv. PP1 và Comp. PP1 và PP2

		Comp PP1	Comp PP2	Inv. PP1
HECO1	[% khối lượng]	99,55		
HECO2	[% khối lượng]		98,55	
HECO3	[% khối lượng]			98,55
Irganox 1010	[% khối lượng]	0,033	0,033	0,033
Irgafos 168	[% khối lượng]	0,065	0,065	0,065
CaSt	[% khối lượng]	0,052	0,052	0,052

GMS95	[% khối lượng]	0,3	0,3	0,3
Bột talc	[% khối lượng]	0	1,0	1,0

GMS95 là glyxerol mono stearat, độ tinh khiết 95%)

Bột talc là magie silicat hydroxit ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)

Các kết quả

Các tính chất của vật liệu được đưa ra trong Bảng 3 ở dưới.

Bảng 3

		Comp. PP1	Comp. PP2	Inv. PP1
MFR	[g/10 phút]	7,0	8,2	4,3
Mô đun kéo	[MPa]	1112	1179	1070
Độ bền kéo khi đứt	[%]	101	83,6	263,8
Độ bền kéo khi chảy	[%]	4,4	4,3	4,7
Độ bền kéo	[MPa]	20	21,6	18,7
Độ bền kéo khi đứt	[MPa]	15,2	16,4	16,5
HDT	[°C]	83,7	86,9	83,0
NIS at 23°C	[kJ/m ²]	39,5	28,5	59,6
NIS ở -20°C	[kJ/m ²]	7,74	7,54	11,7

Inv. PP1 được so sánh tiếp với các polypropylen thương phẩm Ref1 tới Ref10.

Inv. PP1 biểu hiện độ bền chịu va đập tốt ở nhiệt độ thấp và độ bền chịu va đập rất tốt ở nhiệt độ trong phòng như có thể thấy được từ các Bảng 4a và 4b.

Bảng 4a

Các tính chất		Inv. PC1	Ref1	Ref2	Ref3	Ref4	Ref5
MFR	[g/10 phút]	4,7	2,1	2,0	3,1	4,3	1,6
Tính chất kéo							
Mô đun kéo	[MPa]	1070	1290	1310	1250	1200	1170
Độ bền kéo khi chảy	[Mpa]	18,8	25,9	24,7	25,3	22,3	25,4
Độ bền kéo khi chảy	[%]	4,7	6,7	6,6	7,3	5,6	8,5
Tính chất chịu va đập							
NIS ở 23°C	[kJ/m ²]	59,6	51,8	70,3	23,5	60	49
NIS ở -20°C	[kJ/m ²]	11,7	6,4	7,6	6,2	7,8	6,4
Tính chất nhiệt							
HDT, 0,45MPa	[°C]	83	87	92	88	84	102
Tm	[°C]	166,7	163,7	165,3	163,8	164,4	163,1
Tc	[°C]	131	120	124,8	118,1	124,7	116,2

Bảng 4b

Các tính chất	Đơn vị	Inv. PP1	Ref6	Ref7	Ref8	Ref9	Ref10
MFR	[g/10 phút]	4,7	4,3	3,1	3,4	3,0	8,5
Tính chất kéo							
Mô đun kéo	[MPa]	1070	1230	1190	1190	1250	1230
Độ bền kéo khi chảy	[MPa]	18,8	24,2	23,9	24,4	24,1	23,9
Độ bền kéo khi chảy	[%]	4,7	6,2	6,3	6,5	6,4	6
Tính chất chịu va đập							
NIS ở 23°C	[kJ/m ²]	59,6	55,2	19,9	17,2	70,8	47,6
NIS ở -20°C	[kJ/m ²]	11,7	6,9	6,4	5,9	7,6	6,1
Tính chất nhiệt							
HDT, 0,45mPa	[°C]	83	101	78,3	81,5	87,9	84,1
Tm	[°C]	166,7	163,7	162,1	162,3	164,9	164,4
Tc	[°C]	131	123,6	114,8	115,2	126,1	126,5

Các kết luận chung đối với chế phẩm polypropylen theo sáng chế

Đối với chế phẩm polypropylen theo sáng chế (Inv. PP1), độ bền chịu va đập tốt ở cả nhiệt độ trong phòng lẫn -20°C đạt được nhờ việc sử dụng nhựa hai hình thái (về lượng etylen). Nhựa giàu propylen có rich độ nhớt cao (độ nhớt thực IV của phần không tan trong xylen XCS) được tạo ra trong thiết bị phản ứng tạo nhựa thứ nhất có tính chịu va đập mỹ mãn ở nhiệt độ trong phòng trong khi nhựa có hàm lượng etylen cao có độ nhớt thực IV của phần không tan trong xylen thấp hơn một chút trong thiết bị phản ứng tạo nhựa thứ hai góp phần tạo thêm bền chịu va đập ở nhiệt độ thấp.

Hơn nữa, việc MFR > 4g/10 phút cho phép việc xử lý có hiệu quả.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm polypropylen bao gồm:

(a) ít nhất 70% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen, là copolyme propylen dị pha (HECO) chứa:

- chất nền (M) là polypropylen (PP) và
- copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) phân tán trong chất nền (M) này, copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) này chứa:

. phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) và

. phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2),

trong đó copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) là phần tan trong xylen lạnh (XCS) của copolyme propylen dị pha (HECO),

trong đó:

(a1) copolyme propylen dị pha (HECO) có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 3,0 đến 9,0g/10 phút,

(a2) copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) có độ nhớt thực (IV) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1628-1 (ở 135°C trong decalin) nằm trong khoảng từ 2,80 đến 4,80dl/g và lượng comonome nằm trong khoảng từ 38,0 đến 58,0%mol,

trong đó:

(a3) copolyme propylen dị pha (HECO) thỏa mãn bất đẳng thức (I):

$$\frac{C(EC1)}{C(EC)} < 1,0 \quad (I)$$

trong đó:

C(EC1) là lượng etylen [theo %mol] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1); và

C(EC) là lượng etylen [theo %mol] của copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC);

b) ít nhất 1ppm là chất tạo nhân, tốt hơn là chất tạo nhân polyme;

c) 0,5 tới 2,0% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen, là chất độn vô cơ, và

(d) 0,02 tới 5,0% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen, là các chất phụ gia khác với chất độn vô cơ và chất tạo nhân và copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) là phần tan trong xylen lạnh (XCS) duy nhất có mặt trong chế phẩm polypropylen này.

2. Chế phẩm polypropylen theo điểm 1, trong đó copolyme propylen dị pha (HECO) thỏa mãn bất đẳng thức (III):

$$\frac{IV(EC)}{IV(EC1)} < 1,0 \quad (III)$$

trong đó:

IV(EC1) là độ nhớt thực (IV) được đo theo tiêu chuẩn ISO 1628-1 (ở 135°C trong decalin) [theo dl/g] của phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1); và

IV(EC) là độ nhớt thực (IV) được đo theo tiêu chuẩn ISO 1628-1 (ở 135°C trong decalin) [theo dl/g] của copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC).

3. Chế phẩm polypropylen theo điểm 1 hoặc 2, trong đó phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) có:

(a) lượng comonome nằm trong khoảng từ 30,0 đến 50,0%mol;

và/hoặc

(b) độ nhớt thực (IV) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1628-1 (ở 135°C trong decalin) nằm trong khoảng từ 3,00 đến 5,00dl/g.

4. Chế phẩm polypropylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) có:

(a) lượng comonome nằm trong khoảng từ 38,0 đến 58,0%mol;

và/hoặc

(b) độ nhớt thực (IV) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1628-1 (ở 135°C trong decalin) nằm trong khoảng từ 2,70 đến 4,70dl/g.

5. Chế phẩm polypropylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó

(a) tỷ lệ khối lượng giữa polypropylen (PP) và copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) $[(PP)/(EC)]$ nằm trong khoảng từ 85/15 đến 60/40;

và/hoặc

(b) tỷ lệ khối lượng giữa phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) $[(EC1)/(EC2)]$ nằm trong khoảng từ 70/30 đến 30/70.

6. Chế phẩm polypropylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polypropylen (PP):

(a) là homopolyme propylen (H-PP);

và/hoặc

(b) có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C) đo được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 15,0 đến 35,0g/10phút.

7. Chế phẩm polypropylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó copolyme propylen dị pha (HECO) được tạo ra trong thiết bị phản ứng, tốt hơn được tạo ra trong quy trình trùng hợp tuần tự, trong đó polypropylen (PP) được tạo ra trong ít nhất một thiết bị phản ứng và sau đó copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) được tạo ra trong ít nhất hai thiết bị phản ứng tiếp sau, trong đó phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) được tạo ra ở một trong hai thiết bị phản ứng tiếp sau này và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) được tạo ra ở thiết bị tiếp sau còn lại.

8. Chế phẩm polypropylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm polypropylen này có:

(a) độ bền chịu va đập cắt khắc Charpy (NIS) đo được theo tiêu chuẩn ISO 179 1eA at +23°C nằm trong khoảng từ 40 đến 70 kJ/m²,

và/hoặc

(b) độ bền chịu va đập cắt khắc Charpy (NIS) được đo theo tiêu chuẩn ISO 179 1eA ở -20°C ít nhất là 6,0 kJ/m²,

và/hoặc

(c) mô đun kéo đo được ở 23°C theo tiêu chuẩn ISO 527-1 (tốc độ đầu kéo 1mm/phút) ít nhất là 950MPa.

9. Chế phẩm polypropylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm polypropylen này có:

(a) nhiệt độ nóng chảy T_m xác định được bằng phương pháp đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) theo tiêu chuẩn ISO 11357/part 3/method C2 nằm trong khoảng từ 162 đến 170°C;

và/hoặc

(b) nhiệt độ kết tinh T_c xác định được bằng phương pháp đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) theo tiêu chuẩn ISO 11357/part 3/method C2 nằm trong khoảng từ 128 đến 135°C.

10. Chế phẩm polypropylen 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 anpha polyme.

11. Quy trình sản xuất copolyme propylen dị pha (HECO) có trong chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó copolyme propylen dị pha (HECO) này được tạo ra trong quy trình trùng hợp tuần tự bao gồm ít nhất ba thiết bị phản ứng, tốt hơn là trong bốn thiết bị phản ứng, trong đó trong thiết bị phản ứng thứ nhất hoặc trong hai thiết bị phản ứng đầu tiên, polypropylen (PP) được tạo ra và sau đó copolyme etylen-propylen thể đàn hồi (EC) được tạo ra trong ít nhất hai thiết bị phản ứng tiếp sau, trong đó phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) được tạo ra ở một trong hai thiết bị phản ứng tiếp sau này và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) được tạo ra ở thiết bị tiếp sau còn lại.

12. Quy trình theo điểm 11, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(a1) trùng hợp propylen và tùy ý, etylen và/hoặc ít nhất một C_{4-12} alpha-olefin trong thiết bị phản ứng thứ nhất (R1) tạo ra phần polypropylen thứ nhất (PP1), tốt hơn là polypropylen thứ nhất (PP1) là phần homopolyme propylen thứ nhất (H-PP1),

(b1) chuyển phần polypropylen thứ nhất (PP1) vào trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2),

(c1) trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ hai (R2) và với sự có mặt của phần polypropylen thứ nhất (PP1) propylen và tùy ý, etylen và/hoặc C_{4-12} alpha-olefin để nhờ đó tạo ra phần polypropylen thứ hai (PP2), tốt hơn là phần polypropylen thứ hai (PP2) là phần homopolyme propylen thứ hai (H-PP2), phần polypropylen thứ nhất (PP1) cùng với phần polypropylen thứ hai (PP2) cấu thành polypropylen (PP),

(d1) chuyển polypropylen (PP) ở bước (c1) vào trong thiết bị phản ứng thứ ba (R3),

(e1) trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ ba (R3) và với sự có mặt của polypropylen (PP) thu được ở bước (c1) propylen và etylen và, tùy ý, C_{4-12} alpha-olefin để nhờ đó tạo ra phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1), polypropylen (PP) và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ nhất (EC1) cấu thành hỗn hợp (M1),

(f1) chuyển hỗn hợp (M1) vào trong thiết bị phản ứng thứ tư (R4), và

(g1) trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ tư (R4) và với sự có mặt của hỗn hợp (M1) propylen và etylen và, tùy ý, C_{4-12} alpha-olefin để nhờ đó tạo ra phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2), hỗn hợp (M1) và phần copolyme etylen-propylen thể đàn hồi thứ hai (EC2) cấu thành copolyme propylen dị pha (HECO).

13. Vật đúc áp lực được làm bằng chế phẩm polypropylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 10.

14. Vật đúc theo điểm 13, trong đó vật đúc này là:

- sản phẩm chăm sóc trẻ em, như ghế đặt trên xe hơi, xe đẩy hoặc xe tập đi của trẻ em, hoặc
- đồ chơi; hoặc
- thùng chứa đồ nặng; hoặc
- bao gói vận chuyển, như khay và giỏ đựng.