



(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)



1-0032674

(51)⁷ C08L 23/06

(13) B

(21) 1-2016-02305

(22) 26/11/2014

(86) PCT/EP2014/075691 26/11/2014

(87) WO 2015/078924 04/06/2015

(30) 13194881.2 28/11/2013 EP

(45) 25/07/2022 412

(43) 26/12/2016 345A

(73) 1. Abu Dhabi Polymers Company Limited (Borouge) (AE)

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

2. Borealis AG (AT)

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

(72) BURYAK, Andrey (RU); GORIS, Roger (BE); KUMAR, Ashish (IN).

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

(54) CHẾ PHẨM POLYETYLEN, POLYME POLYETYLEN ĐA HÌNH THÁI, VẬT
PHẨM CHỨA CHẾ PHẨM HOẶC POLYME NÀY VÀ QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ
POLYME POLYETYLEN ĐA HÌNH THÁI

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyetylen chứa polyme polyetylen đa hình thái có
MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,5 g/10 phút, tỷ trọng ít nhất là 954 kg/m³, Mw/Mn
nằm trong khoảng từ 12 đến 22, Mz/Mw nằm trong khoảng từ 6 đến 8 và trong đó
 $Mz/Mw > 10,75 - [0,25 * (Mw/Mn)]$.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến polyme polyetylen đa hình thái, vật phẩm chứa chế
phẩm hoặc polyme nêu trên và quy trình điều chế polyme polyetylen đa hình thái.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến polyme polyetylen đa hình thái thích hợp để dùng trong ứng dụng đúc hoặc để sản xuất ống, cụ thể là ứng dụng đúc thổi, cũng như quy trình sản xuất chúng. Cụ thể là, sáng chế đề cập đến polyetylen tỷ trọng cao đa hình thái với sự phân bố khối lượng phân tử rộng, có sự cân bằng tốt giữa độ cứng, độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường (ESCR, environmental stress crack resistance), khả năng chịu va đập và khả năng gia công. Sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất polyetylen tỷ trọng cao đa hình thái trong chuỗi phản ứng polyme hóa nhiều giai đoạn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc dùng polyetylen để sản xuất vật phẩm đúc và ống đã được biết đến. Có rất nhiều tài liệu đề cập đến tất cả cách sử dụng polyetylen để sản xuất các vật phẩm có giá trị. Để hữu dụng trong việc sản xuất vật phẩm hoàn thiện này, polyme được dùng phải có tính chất nhất định.

Ví dụ, polyme cần có tính chất lưu biến tốt để tối đa hóa khả năng gia công (nghĩa là, giảm áp suất nóng chảy và/hoặc nhiệt độ nóng chảy) trong quy trình ép đùn và đúc, đặc biệt là đúc thổi. Như đã biết, bằng cách làm tăng tốc độ dòng nóng chảy (MFR, melt flow rate), có thể giảm áp suất nóng chảy và nhiệt độ nóng chảy, nhưng MFR cao có tác dụng tiêu cực với độ bền nóng chảy, cần có để tránh cho ống thổi không bị vỡ khi đúc thổi.

Do đó, cần cân bằng tối ưu giữa MFR và độ bền nóng chảy. Hiện nay, polyme polyetylen được tạo ra sử dụng chất xúc tác Cr (Cr PE) được sử dụng rộng rãi trong nhiều quy trình đúc thổi do chúng có sự cân bằng giữa các tính chất lưu biến so với các polyme polyetylen hai hình thái tương tự được tạo ra sử dụng chất xúc tác Ziegler Natta (ZN PE), tuy nhiên các tính chất liên quan đến việc gia công (nhiệt độ nóng chảy cao và/hoặc áp suất xử lý cao) ít đáp ứng nhu cầu hơn so với ZN PE. Đây là thử thách khi phát triển các polyme cạnh tranh, cụ thể là giải pháp ZN PE, cho khả năng gia công

tương tự hoặc tốt hơn so với Cr PE tương đương mà không làm mất đi các tính chất khác của vật phẩm.

Vật phẩm đúc và ống cũng cần có độ cứng cao để cho phép sản xuất vật phẩm trọng lượng nhẹ và do đó, giảm thiểu được việc sử dụng nguyên liệu thô. Vật phẩm phải có khả năng bảo quản lâu dài và do đó, phải có độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường (ESCR) cao. Vật phẩm cần có khả năng chịu va đập để tránh hư hại khi rơi hoặc tránh hư hại trong quy trình vận chuyển và sử dụng. Tuy nhiên, việc cải thiện một trong các tính chất sẽ có thể làm giảm tính chất khác. Ngoài ra, việc tối ưu hóa khả năng gia công có thể tác động bất lợi đến khả năng chịu va đập và ESCR. Do đó, các giải pháp hiện nay có xu hướng kết hợp hài hòa giữa thiết kế vật phẩm và/hoặc khả năng gia công.

Các phương pháp đã biết để tăng ESCR của nhựa, ví dụ, gồm làm tăng hàm lượng comonome trong nhựa và/hoặc làm giảm tốc độ dòng nóng chảy (MFR). Tuy nhiên, mặc dù quan sát được ESCR được cải thiện khi sử dụng phương pháp này, nhưng hàm lượng comonome lại tăng lên, dẫn đến giảm độ cứng và giảm MFR, điều này dẫn đến khả năng gia công giảm do tăng độ nhớt.

Trong đúc thổi, khả năng đáp ứng các yêu cầu về độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn cũng quan trọng. Nếu độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn quá thấp thì các đặc tính bổ sung, như quai xách trên vật chứa, không thể tạo ra được. Thuật ngữ “độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn” chỉ tính chất giãn nở của ống đúc thổi dạng tự do khi tháo khỏi khuôn sau khi cấp nhựa tiền chất nóng chảy vào khuôn dưới áp lực, bằng máy ép đùn. Để thu được độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn cao như mong muốn, phản ứng phân nhánh đối với các mạch dài (LCB, long chain branching) thường được đưa vào polyme. Tuy nhiên, LCB làm tăng nhiệt độ gia công và, do đó, làm tăng việc tiêu thụ năng lượng, tức là chi phí sản xuất. Ngoài ra, LCB cũng làm mất đi tính chất ESCR mà quan trọng với nhiều ứng dụng đúc.

Do đó, cần có chế phẩm copolyme etylen tỷ trọng cao đa hình thái có thể tạo ra các tính chất gia công thuận lợi mà không làm mất đi các tính chất cơ học.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất chế phẩm polyetylen, chế phẩm này chứa polyme polyetylen đa hình thái có MFR_2 là từ 0,01 đến 0,5 g/10phút, tỷ trọng thấp nhất là 954 kg/m³, M_w/M_n là từ 12 đến 22, M_z/M_w là từ 6 đến 8 và trong đó

$$M_z/M_w > 10,75 - [0,25 * (M_w/M_n)] \quad (I).$$

Trong bản mô tả này, chế phẩm polyetylen còn được gọi là “chế phẩm PE” hoặc “chế phẩm PE theo sáng chế”. “Polyme polyetylen đa hình thái” trong bản mô tả này được hiểu là tính đa hình thái của polyetylen theo khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng (thuật ngữ khác về phân bố khối lượng phân tử (MWD, molecular weight distribution)). Trong bản mô tả này, polyme polyetylen đa hình thái còn được gọi là “polyme PE” hoặc “polyme PE theo sáng chế”.

Đáng ngạc nhiên là, polyme PE có độ cứng cao, ESCR tốt, khả năng gia công (ví dụ, độ bền nóng chảy và độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn) và khả năng chịu va đập tốt. Polyme PE của chế phẩm polyetylen này đa hình thái đối với phân bố khối lượng phân tử trung bình khối lượng như được giải thích dưới đây và có tỷ trọng cao đặc hiệu, tốc độ dòng nóng chảy (MFR) đặc hiệu, phân bố khối lượng phân tử (MWD) đặc hiệu và, đặc biệt là, mối liên quan cụ thể giữa M_z và M_w . Polyme polyetylen có trong chế phẩm polyetylen tốt hơn là được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác Ziegler Natta.

Chế phẩm PE chứa polyme PE đa hình thái theo sáng chế có độ cứng cao (cho phép tạo thành, *không kể những cái khác*, vật phẩm chai có trọng lượng nhẹ), khả năng chống rạn nứt tốt (để ngăn ngừa, *không kể những cái khác*, sự hư hỏng của vật phẩm trong quy trình bảo quản), khả năng gia công (để giảm nhiệt độ nóng chảy và vì vậy, giảm chi phí sản xuất) cũng như khả năng chịu va đập tốt (để tránh hư hỏng vật phẩm trong quá trình vận chuyển và sử dụng).

Ngoài ra, bất ngờ là, việc kết hợp các đặc tính trong polyme PE đa hình thái theo sáng chế tạo ra cả hai ưu điểm là môđun kéo cao và ESCR cao bất ngờ.

Một số polyetylen tỷ trọng cao được mô tả trong các tài liệu chuyên ngành. WO2007/024746 bộc lộ polyetylen tỷ trọng cao, nhưng polyetylen đa hình thái có cân bằng đặc tính đặc hiệu được nêu ở trên và dưới đây không được bộc lộ trong tài liệu này.

WO2011/057924 mô tả Ziegler Natta tạo ra polyme HDPE đa hình thái có các thành phần polyme đồng nhất và copolyme. Tuy nhiên, MFR_2 của polyme này cao hơn mức cần thiết theo sáng chế. Polyme được lấy làm ví dụ cũng không thỏa mãn mối liên quan giữa M_w/M_n và M_z/M_w cần thiết theo sáng chế.

WO2009/085922 mô tả rất nhiều hỗn hợp polyme cho ứng dụng đúc thổi. Các hỗn hợp này thường có Mw/Mn rộng và tỷ trọng cao.

Nhiều nhựa HDPE đa hình thái cũng có bán trên thị trường, như được thể hiện ở các ví dụ dưới đây. Tuy nhiên, không có polyme nào theo các tài liệu kỹ thuật này, có đặc tính cụ thể theo sáng chế, tạo ra cân bằng đặc tính mong muốn cao với chế phẩm PE theo sáng chế.

Polyme PE theo sáng chế có mối liên quan cụ thể giữa các tỷ lệ Mw/Mn và Mz/Mw như được nêu trên. Cấu trúc phân bố phân tử này giúp cho vật phẩm, và cụ thể là ống và vật phẩm đúc thổi, với ưu điểm cân bằng đặc tính, đặc biệt là về độ cứng, độ bền va đập, ESCR, độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn, độ bền nóng chảy và khả năng gia công. Do đó, tất cả các đặc tính này của polyme PE ở mức độ mong muốn cao đối với nhu cầu ứng dụng đúc. Cân bằng đặc tính này khó đạt được mà không làm mất đi một hoặc nhiều đặc tính khác, như được thể hiện ở phần thử nghiệm với các loại polyme polyetylen khác nhau không thỏa mãn mối liên quan mong muốn.

Ngoài ra, polyme PE theo sáng chế tạo ra độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn cao vừa đủ mà không cần đưa LCB vào polyme. Tác dụng của mối liên quan của Mz/Mw và Mw/Mn theo sáng chế để cải thiện các đặc tính này không thể được dự đoán từ tài liệu tình trạng kỹ thuật.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm PE, trong đó polyme PE như được nêu trong bản mô tả này có Mw/Mn nằm trong khoảng từ 12 đến 22, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 12 đến 20, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 14 đến 20, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 16 đến 20.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất polyme polyetylen đa hình thái có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,5 g/10phút, tỷ trọng là 954 kg/m³ hoặc lớn hơn, Mw/Mn nằm trong khoảng từ 12 đến 22, Mz/Mw nằm trong khoảng từ 6 đến 8 và trong đó

$$Mz/Mw > 10,75 - [0,25 * (Mw/Mn)];$$

polyme này bao gồm (A) thành phần polyme khối lượng phân tử thấp của etylen và tùy ý ít nhất một comonome C3-20 alpha olefin; và

(B) thành phần polyme khối lượng phân tử cao của etylen và tùy ý ít nhất một comonome C3-20 alpha olefin.

Thành phần polyme polyetylen khối lượng phân tử trung bình khối lượng thấp (A), trong bản mô tả này được viết tắt là thành phần LMW (A), có khối lượng phân tử trung bình thấp hơn khối lượng phân tử trung bình của thành phần (B) có khối lượng cao hơn, trong bản mô tả này được viết tắt là thành phần HMW (B). Cả hai thành phần LMW (A) và HMW (B) tốt hơn là thu được bằng cách polyme hóa bằng cách sử dụng xúc tác Ziegler Natta, lý tưởng là cùng chất xúc tác Ziegler Natta.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất vật phẩm, như ống hoặc vật phẩm đúc, tốt hơn là vật phẩm đúc thổi, chứa chế phẩm PE như được nêu trên.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất việc sử dụng chế phẩm PE như được nêu trên để sản xuất vật phẩm như vật phẩm đúc hoặc ống, tốt hơn là vật phẩm đúc thổi.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình điều chế polyme polyetylen đa hình thái nêu trên, quy trình này bao gồm các bước:

polyme hóa etylen và tùy ý ít nhất một comonome C3-20 alpha olefin để tạo ra thành phần LMW (A); và sau đó

polyme hóa etylen và tùy ý ít nhất một comonome C3-20 alpha olefin khi có mặt thành phần (A) để tạo ra thành phần HMW (B);

để thu được polyme polyetylen đa hình thái có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,5 g/10phút, tỷ trọng 954 kg/m³ hoặc lớn hơn, Mw/Mn nằm trong khoảng từ 12 đến 22, Mz/Mw nằm trong khoảng từ 6 đến 8, và trong đó:

$$Mz/Mw > 10,75 - [0,25 \cdot (Mw/Mn)]$$

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình điều chế chế phẩm PE như được nêu trên bao gồm các bước:

polyme hóa etylen và tùy ý ít nhất một comonome C3-20 alpha olefin để tạo ra thành phần LMW (A); sau đó

polyme hóa etylen và tùy ý ít nhất một comonome C3-20 alpha olefin khi có mặt thành phần (A) để tạo ra thành phần HMW (B);

để thu được polyme polyetylen đa hình thái có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,5 g/10phút, tỷ trọng 954 kg/m³ hoặc lớn hơn, Mw/Mn nằm trong khoảng từ 12 đến 22, Mz/Mw nằm trong khoảng từ 6 đến 8, và trong đó

$M_z/M_w > 10,75 - [0,25 \cdot (M_w/M_n)]$; và

tùy ý kết hợp polyme PE thu được với thành phần khác, ví dụ chất phụ gia.

Quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước thu hồi polyme đã thu được, ví dụ từ thiết bị phản ứng, trong đó polyme được tạo ra cuối cùng. Sáng chế cũng có thể bao gồm bước ép viên polyme trong thiết bị ép đùn để tạo ra polyme PE hoặc chế phẩm PE ở dạng hạt.

Quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước đúc polyme PE hoặc chế phẩm PE thu được bằng quy trình nêu trên để tạo ra vật phẩm như vật phẩm đúc, tốt hơn là vật phẩm đúc thổi, hoặc bước ép đùn polyme PE hoặc chế phẩm PE để tạo ra ống.

Định nghĩa

Thuật ngữ M_z dùng để chỉ khối lượng phân tử trung bình Z của polyme PE. M_z , như các tham số khối lượng phân tử khác (M_w và M_n), được đo bằng cách thiết lập cân bằng nhiệt động mà phân tử phân tán theo kích thước phân tử. M_z nhạy hơn các giá trị trung bình khác đến phân tử lớn nhất có trong mẫu và do đó giá trị các tác giả sáng chế đưa ra trong sáng chế là các polyme có khối lượng phân tử cuối thể hiện rõ ràng cao hơn.

M_w dùng để chỉ khối lượng phân tử trung bình khối.

Sáng chế được mô tả có tham chiếu đến các ví dụ không nhằm mục đích giới hạn và các hình vẽ kèm theo.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện mối liên quan giữa M_z/M_w và M_w/M_n của polyme PE theo sáng chế và polyme HDPE thương mại được chọn.

Fig.2 thể hiện mối liên quan giữa ESCR và môđun kéo của polyme PE theo sáng chế và polyme HDPE thương mại được chọn.

Fig.3 thể hiện mối liên quan giữa chỉ số đa phân tán (PI, polydispersity) và độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn của polyme PE theo sáng chế và lựa chọn polyme HDPE thương mại.

Fig.4 thể hiện mối liên quan giữa độ bền va đập charpy và môđun kéo của polyme PE theo sáng chế và polyme HDPE thương mại được chọn.

Fig.5 thể hiện mối liên quan giữa độ bền va đập charpy thử khắc (23°C) với thử nghiệm Bell ESCR của polyme PE theo sáng chế và polyme HDPE thương mại được chọn.

Mô tả chi tiết sáng chế

Đã phát hiện ra rằng chế phẩm PE theo sáng chế đề xuất vật liệu được cải thiện cho ống hoặc ứng dụng đúc, cụ thể là ứng dụng đúc, tốt hơn là ứng dụng đúc thổi, và đặc biệt là để sản xuất các vật chứa như chai. Polyme PE theo sáng chế kết hợp các tính chất cơ học rất tốt, ví dụ khả năng chống nứt, độ cứng và độ bền va đập với khả năng gia công tốt. Thêm vào đó, độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn và độ bền nóng chảy của polyme PE cao vừa đủ cho nhu cầu ứng dụng đúc.

Polyme PE theo sáng chế là polyme etylen tỷ trọng cao đa hình thái và có thể là etylen polyme đồng nhất hoặc etylen copolyme. Etylen copolyme có nghĩa là polyme mà phần lớn khối lượng của nó dẫn xuất từ các đơn vị etylen monome. Sự đóng góp comonome trong polyme PE tốt hơn là lên đến 10% mol, tốt hơn nữa là lên đến 5% mol. Tuy nhiên lý tưởng là mức độ comonome có trong polyme PE theo sáng chế rất thấp như nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2%mol, ví dụ trong khoảng từ 0,1 đến 1%mol.

Monome hoặc các monome có thể đồng trùng hợp khác có trong polyme PE tốt hơn là C3-20, đặc biệt là C3-10, các comonome alpha olefin, đặc biệt là các comonome không no có một hoặc nhiều gốc etylen, cụ thể là các olefin C3-10-alpha như một hoặc nhiều propen, but-1-en, hex-1-en, oct-1-en, và 4-metyl-pent-1-en. Sử dụng 1-hexen và/hoặc 1-buten đặc biệt được ưu tiên. Tốt hơn là chỉ có một comonome.

Được ưu tiên nếu polyme PE theo sáng chế là copolyme và vì vậy bao gồm etylen và ít nhất một comonome như được định nghĩa bên trên. Comonome lý tưởng là 1-buten.

Polyme PE theo sáng chế là đa hình thái và vì vậy bao gồm ít nhất hai thành phần. Polyme PE theo sáng chế tốt hơn là bao gồm

- (A) thành phần LMW mà tốt hơn là thành phần etylen homo- hoặc copolyme, và
- (B) thành phần HMW mà tốt hơn là thành phần etylen homo- hoặc copolyme.

Thường được ưu tiên nếu thành phần khối lượng phân tử cao có khối lượng phân tử trung bình khối lượng (M_w) hơn thành phần khối lượng phân tử thấp ít nhất 5000, như hơn ít nhất 10.000.

Polyme PE theo sáng chế là đa hình thái. Thông thường, chế phẩm polyetylen, trong bản mô tả này polyme PE, bao gồm ít nhất hai phân đoạn polyetylen, mà đã được tạo ra trong các điều kiện polyme hóa khác nhau dẫn đến khối lượng phân tử (trung bình khối lượng) và phân bố khối lượng phân tử cho các phân đoạn khác nhau, được hiểu là "đa hình thái". Do đó, theo nghĩa này các chế phẩm theo sáng chế là các polyetylen đa hình thái. Tiền tố "đa" đề cập đến số phân đoạn polyme khác nhau chế phẩm đang bao gồm. Vì vậy, ví dụ, chế phẩm đa hình thái bao gồm hai phân đoạn được gọi là "hai hình thái".

Dạng đường cong phân bố khối lượng phân tử, tức là hình dáng sơ đồ của phân đoạn khối lượng polyme như chức năng của khối lượng phân tử của nó, polyetylen đa hình thái này sẽ thể hiện hai hoặc nhiều cực đại hoặc ít nhất được mở rộng một cách phân biệt so sánh với đường cong cho các phân đoạn riêng.

Ví dụ, nếu polyme được tạo ra theo quy trình nhiều giai đoạn tuần tự, sử dụng thiết bị phản ứng cặp đôi theo loạt và sử dụng các điều kiện khác nhau ở mỗi thiết bị phản ứng, mỗi phân đoạn polyme được tạo ra ở các thiết bị phản ứng khác nhau sẽ có phân bố khối lượng phân tử và khối lượng phân tử trung bình khối lượng riêng của chúng. Khi đường cong phân bố khối lượng phân tử của polyme này được ghi, đường cong riêng từ các phân đoạn này được chồng lên đường cong phân bố khối lượng phân tử cho tổng sản phẩm polyme thu được, thông thường sản xuất đường cong với hai hoặc nhiều cực đại.

Polyme PE theo sáng chế có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,5 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5 g/10phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 g/10 phút, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4 g/10 phút, đặc biệt nhất là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,3 g/10 phút.

Polyme PE theo sáng chế tốt hơn là có MFR₅ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5 g/10phút, như nằm trong khoảng từ 0,2 đến 2 g/10phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5 g/10phút.

Polyme PE theo sáng chế tốt hơn là có MFR₂₁ nằm trong khoảng từ 10 đến 40 g/10phút, như nằm trong khoảng từ 15 đến 30 g/10phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 30 g/10phút.

Tỷ lệ $FRR_{21/2}$ của polyme PE tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80 đến 140, như nằm trong khoảng từ 100 đến 130.

Tỷ trọng của polyme PE là 954 kg/m^3 hoặc lớn hơn. Tỷ trọng của polyme PE tốt hơn là 965 kg/m^3 hoặc thấp hơn. Tỷ trọng ưu tiên nằm trong khoảng từ 954 đến 962 kg/m^3 .

Khối lượng phân tử và phân bố phân tử của polyme PE theo sáng chế được đánh giá là quan trọng. Polyme PE tốt hơn là có phân bố khối lượng phân tử M_w/M_n (MWD), là tỷ lệ của khối lượng phân tử trung bình khối lượng M_w và khối lượng phân tử trung bình số M_n , nằm trong khoảng từ 12 đến 20, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 14 đến 20, đặc biệt nhất là nằm trong khoảng từ 16 đến 20.

Khối lượng phân tử trung bình khối lượng M_w của polyme PE tốt hơn ít nhất là 100000 g/mol , tốt hơn nữa ít nhất là 120000 g/mol , và tốt nhất ít nhất là 130000 g/mol . Hơn nữa, M_w của polyme PE tốt hơn nhiều nhất là 300000 g/mol , tốt hơn nữa nhiều nhất là 275000 g/mol . Khoảng quan tâm gồm khoảng từ 130000 đến 220000 , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 140000 đến 180000 g/mol .

Tỷ lệ M_z/M_w của polyme PE nằm trong khoảng từ 6 đến 8, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6,25 đến 7,5, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 6,5 đến 7,25.

Giá trị thực tế của M_z của polyme PE tốt hơn là nằm trong khoảng từ 600000 đến 2000000 , như nằm trong khoảng từ 800000 đến 1500000 , đặc biệt là nằm trong khoảng từ 900000 đến 1400000 , đặc biệt nhất là nằm trong khoảng từ 900000 đến 1300000 g/mol .

Như đã nêu bên trên, thiết yếu là polyme PE đáp ứng mối liên quan:

$$M_z/M_w > 10,75 - [0,25 * (M_w/M_n)].$$

Vì vậy, giá trị của $M_z/M_w + 0,25*(M_w/M_n) - 10,75$ là dương, tức là trên 0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3, như nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2, lý tưởng là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 1.

Chỉ số tính đa phân tán (polydispersity index - PI) lưu biến của polyme PE theo sáng chế có thể nằm trong khoảng từ 2,6 đến $3,5 \text{ Pa}^{-1}$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,75 đến $3,25 \text{ Pa}^{-1}$.

Các khoảng này xác định polyme PE mà sở hữu tính chất cơ học tốt. Tốt hơn là, polyme PE theo sáng chế có môđun kéo ít nhất 1000 kPa, tốt hơn nữa ít nhất là 1030 kPa, tốt hơn ít nhất là 1040 kPa, tốt hơn nữa là 1050 kPa. Giới hạn phía trên của môđun kéo này thông thường là 1200 kPa.

Polyme PE tốt hơn là có độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường được đo là FNCT (6,0 MPa, 50°C) trong 60 giờ hoặc hơn, tốt hơn nữa là 70 giờ hoặc hơn, tốt hơn nữa là 75 giờ hoặc hơn.

Polyme PE có thể có ESCR (thử nghiệm bell) trong 800 giờ hoặc hơn, như 900 giờ hoặc hơn, đặc biệt là 1000 giờ hoặc hơn. Một số loại thậm chí có giá trị ESCR trong 1100 giờ hoặc hơn.

Polyme PE có thể có độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn nhỏ hơn 2,10 (ở ứng suất trượt tác dụng 72 s^{-1}) như nhỏ hơn 2,0. Thiết kế polyme PE nâng cao rõ rệt độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn của polyme, là ưu điểm vì nó cho phép phần nóng chảy được đặt vào ống đúc thổi đã tạo dạng phức. Đặc biệt ưu tiên nếu độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn nhỏ hơn 2,0 và PI lớn hơn $2,5 \text{ Pa}^{-1}$. Có thể hi vọng rằng giá trị PI cao sẽ dẫn đến độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn cao, nhưng không quan sát được các polyme PE theo sáng chế.

Polyme PE có thể có độ bền va đập charpy thử khắc (23°C) ít nhất là 25 kJ/m^2 , như ít nhất là 30 kJ/m^2 .

Các mối liên quan khối lượng phân tử đã định nghĩa bên trên biểu thị mở rộng polyme cụ thể, tức là ngụ ý mối liên quan duy nhất giữa các phần LMW và HMW trong đường cong MWD. Sự cân nhắc phân bố khối lượng phân tử xuất hiện dẫn đến tính chất ưu điểm mà các tác giả sáng chế quan sát trong sáng chế.

Như đã nêu bên trên, polyme PE theo sáng chế tốt hơn là bao gồm thành phần LMW (A) và thành phần HMW (B). Tỷ lệ khối lượng của thành phần LMW (A) với thành phần HMW (B) trong chế phẩm tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30:70 đến 70:30, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 35:65 đến 65:35, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 40:60 đến 60:40. Theo một số phương án tỷ lệ có thể nằm trong khoảng từ 45 đến 55% theo trọng lượng thành phần LMW (A) và nằm trong khoảng từ 55 đến 45% theo trọng lượng thành phần HMW (B), như nằm trong khoảng từ 45 đến 52% theo trọng lượng

thành phần LMW (A) và nằm trong khoảng từ 55 đến 48% theo trọng lượng thành phần HMW (B).

Thành phần LMW (A) và thành phần HMW (B) của polyme PE có thể là cả etylen copolyme hoặc etylen polyme đồng nhất, mặc dù tốt hơn là ít nhất một trong các thành phần LMW và HMW này là etylen copolyme. Tốt hơn là, polyme PE bao gồm thành phần etylen polyme đồng nhất và etylen copolyme. Trong trường hợp một trong các thành phần LMW hoặc HMW là etylen polyme đồng nhất, tốt hơn là thành phần có khối lượng phân tử trung bình khối lượng thấp (M_w), tức là thành phần LMW (A).

Polyme PE được ưu tiên vì vậy bao gồm, tốt hơn là gồm, thành phần LMW (A) là etylen polyme đồng nhất và thành phần HMW (B), tốt hơn là etylen copolyme với buten là comonome.

Thành phần LMW (A) của polyme PE tốt hơn là có MFR₂ 10 g/10phút hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 50 g/10phút hoặc cao hơn, và tốt nhất là 100 g/10phút hoặc cao hơn.

Hơn nữa, thành phần LMW (A) tốt hơn là, có MFR₂ 1000 g/10 phút hoặc thấp hơn, tốt hơn là 800 g/10 min hoặc thấp hơn, và tốt nhất là 600 g/10 phút hoặc thấp hơn. Khoảng ưu tiên nằm trong khoảng từ 100 đến 500 g/10phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150 đến 400 g/10 phút.

Khối lượng phân tử trung bình khối lượng M_w của thành phần LMW (A) của polyme PE tốt hơn là 10.000 g/mol hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 15000 g/mol hoặc cao hơn. M_w của phân đoạn (A) tốt hơn là 90000 g/mol hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 80000 g/mol hoặc thấp hơn, và tốt nhất là 70000 g/mol hoặc thấp hơn.

Tốt hơn là, thành phần LMW (A) là etylen homo- hoặc copolyme có tỷ trọng ít nhất là 965 kg/m³. Tốt hơn nếu tỷ trọng của thành phần LMW (A) ít nhất là 970 kg/m³.

Tốt nhất là, thành phần LMW (A) của polyme PE là etylen polyme đồng nhất. Nếu thành phần LMW (A) là copolyme, comonome tốt hơn là 1-buten.

Tốt hơn là, thành phần HMW (B) của polyme PE là etylen homo- hoặc copolyme có tỷ trọng nhỏ hơn 965 kg/m³. Tốt nhất là, thành phần HMW (B) của polyme PE là copolyme. Etylen copolyme ưu tiên sử dụng một hoặc nhiều alpha-olefin (ví dụ C3-12 alpha-olefin) làm (các) comonome. Ví dụ về alpha-olefin thích hợp gồm but-1-en, hex-1-en và oct-1-en. But-1-en đặc biệt được ưu tiên là ít nhất một trong (các) comonome

có trong thành phần HMW (B) của polyme PE. Tốt hơn là thành phần HMW (B) của polyme PE bao gồm một comonome mà là but-1-en.

Trong bản mô tả này đặc tính của thành phần LMW (A) và/hoặc thành phần HMW (B) của polyme PE theo sáng chế được nêu, các giá trị này thông thường có hiệu lực cho trường hợp trong đó chúng có thể được đo trực tiếp trên thành phần LMW (A) hoặc thành phần HMW (B) tương ứng, ví dụ khi thành phần này được tạo ra tách biệt hoặc được tạo ra trong giai đoạn thứ nhất của quy trình nhiều giai đoạn. Tuy nhiên, polyme PE cũng có thể và tốt hơn là được tạo ra trong quy trình nhiều giai đoạn trong đó ví dụ thành phần LMW (A) và thành phần HMW (B) được tạo ra trong các giai đoạn tiếp theo. Trong trường hợp này, tính chất của thành phần LMW (A) hoặc thành phần HMW (B) được tạo ra trong bước thứ hai (hoặc các bước khác) của quy trình nhiều giai đoạn có thể suy ra từ polyme, mà được tạo ra tách biệt trong một giai đoạn bằng cách sử dụng các điều kiện polyme hóa đồng nhất (ví dụ nhiệt độ đồng nhất, áp suất cục bộ của chất gây phản ứng/chất pha loãng, môi trường huyền phù, thời gian phản ứng) đối với giai đoạn của quy trình nhiều giai đoạn trong đó phân đoạn được tạo ra, và bằng cách sử dụng chất xúc tác mà không có polyme tạo ra trước đó có mặt. Theo cách khác, tính chất của thành phần LMW (A) hoặc thành phần HMW (B) được tạo ra trong giai đoạn cao hơn của quy trình nhiều giai đoạn cũng có thể được tính toán, ví dụ theo B. Hagström, Conference on Polymer Processing (Polyme Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, August 19 to 21, 1997, 4:13.

Vì vậy, mặc dù không đo được một cách trực tiếp trên các sản phẩm quy trình nhiều giai đoạn, tính chất của thành phần LMW (A) hoặc thành phần HMW (B) đã tạo ra ở các giai đoạn cao hơn trong quy trình nhiều giai đoạn có thể được xác định bằng cách sử dụng một hoặc tất cả phương pháp trên. Người có hiểu biết thông thường trong lĩnh vực sẽ có thể lựa chọn phương pháp thích hợp.

Polyme PE đa hình thái (ví dụ hai hình thái) như bên trên mô tả có thể được tạo ra bằng cách trộn cơ học thành phần LMW (A) và thành phần HMW (B) (ví dụ các polyetylen một hình thái) có cực đại đã được định tâm khác nhau ở phân bố khối lượng phân tử của chúng. Thành phần LMW (A) và thành phần HMW (B) một hình thái cần trộn có thể có bán trên thị trường hoặc có thể được điều chế bằng cách sử dụng quy trình thông thường bất kỳ đã biết bởi người có hiểu biết thông thường trong lĩnh vực.

Tốt hơn là, thành phần LMW (A) và thành phần HMW (B) của polyme PE đa hình thái có thể được tạo ra bằng việc polyme hóa trong một thiết bị phản ứng bằng cách sử dụng các điều kiện mà tạo sản phẩm polyme đa hình thái (ví dụ hai hình thái), ví dụ bằng cách sử dụng hệ thống chất xúc tác hoặc hỗn hợp có hai hoặc nhiều vị trí xúc tác khác, mỗi vị trí thu được từ tiền chất vị trí xúc tác của nó, hoặc bằng việc polyme hóa sử dụng hai hoặc nhiều giai đoạn hơn, tức là nhiều giai đoạn, quy trình polyme hóa với các điều kiện quy trình khác nhau trong các giai đoạn hoặc vùng khác nhau (ví dụ nhiệt độ, áp suất, môi trường polyme hóa, áp suất cục bộ hydro, v.v. khác nhau) và bằng cách sử dụng các hệ thống chất xúc tác giống hoặc khác nhau, tốt hơn là hệ thống chất xúc tác giống nhau.

Chế phẩm polyme đã tạo ra trong quy trình nhiều giai đoạn cũng được chỉ định làm hỗn hợp "tại chỗ".

Tốt nhất là thành phần LMW (A) và thành phần HMW (B) của polyme PE được tạo ra bằng cách trộn tại chỗ trong quy trình nhiều giai đoạn. Quy trình theo sáng chế tốt hơn là bao gồm các bước:

polyme hóa etylen và tùy ý ít nhất một C3-20 alpha olefin comonome để tạo thành thành phần LMW (A); và tiếp theo là

polyme hóa etylen và tùy ý ít nhất một C3-20 alpha olefin comonome trong điều kiện có thành phần (A) để tạo thành thành phần HMW (B).

Được ưu tiên nếu ít nhất một thành phần LMW (A) và thành phần HMW (B) được tạo ra trong phản ứng pha khí.

Ưu tiên khác là, nếu một trong các thành phần LMW và HMW (A) và (B) của polyme PE, tốt hơn là thành phần LMW (A), được tạo ra trong phản ứng huyền phù, tốt hơn là trong lò phản ứng, và một trong các thành phần LMW và HMW (A) và (B), tốt hơn là thành phần HMW (B), được tạo ra trong phản ứng pha khí.

Tốt hơn là, polyme PE đa hình thái (ví dụ hai hình thái) được tạo ra bằng quy trình polyme hóa etylen nhiều giai đoạn, ví dụ bằng cách sử dụng loạt thiết bị phản ứng, tùy ý bổ sung comonome tốt hơn là chỉ trong (các) thiết bị phản ứng được sử dụng để sản xuất thành phần HMW (B) hoặc các comonome khác nhau được sử dụng trong mỗi giai đoạn. Quá trình nhiều giai đoạn được định nghĩa thông thường là quy trình polyme hóa trong đó polyme bao gồm hai hoặc nhiều phân đoạn được tạo ra bằng cách tạo ra

mỗi hoặc ít nhất hai phân đoạn polyme trong giai đoạn phản ứng phân tách, thông thường với các điều kiện phản ứng khác nhau trong mỗi giai đoạn, khi có mặt sản phẩm phản ứng của giai đoạn trước đó mà bao gồm chất xúc tác polyme hóa. Phản ứng polyme hóa được sử dụng trong mỗi giai đoạn có thể bao gồm các phản ứng polyme đồng nhất hóa hoặc copolyme hóa etylen thông thường, ví dụ polyme hóa pha khí, pha huyền phù, pha lỏng, bằng cách sử dụng các thiết bị phản ứng thông thường, ví dụ thiết bị phản ứng phản ứng vòng, thiết bị phản ứng pha khí, thiết bị phản ứng theo mẻ v.v (xem ví dụ WO97/44371 và WO96/18662).

Do đó, được ưu tiên là các thành phần LMW và HMW (A) và (B) của polyme PE được tạo ra trong các giai đoạn khác nhau của quy trình nhiều giai đoạn.

Tốt hơn là, quy trình nhiều giai đoạn bao gồm ít nhất một giai đoạn pha khí trong đó, tốt hơn là, thành phần HMW (B) được tạo ra.

Ưu tiên khác là, nếu phân đoạn (B) được tạo ra trong giai đoạn tiếp theo trong điều kiện có thành phần LMW (A) mà được tạo ra trong giai đoạn trước đó.

Trước đó đã biết đến sản xuất các polyme olefin đa hình thái, cụ thể là hai hình thái, như polyetylen đa hình thái, trong quá trình nhiều giai đoạn bao gồm hai hoặc nhiều thiết bị phản ứng kết nối theo loạt. Như trường hợp của lĩnh vực kỹ thuật này, có thể đề cập ở EP 517 868, được đưa vào đây bằng cách viện dẫn toàn bộ, kể cả tất cả phương án ưu tiên của nó như mô tả trong đó, là quy trình nhiều giai đoạn ưu tiên để sản xuất chế phẩm polyetylen theo sáng chế.

Tốt hơn là, các giai đoạn polyme hóa chính của quy trình nhiều giai đoạn để sản xuất polyme PE theo sáng chế như được mô tả trong EP 517 868, tức là việc sản xuất các thành phần LMW và HMW (A) và (B) được thực hiện là kết hợp của polyme hóa huyền phù với thành phần LMW (A)/polyme hóa pha khí với thành phần HMW (B). Polyme hóa huyền phù tốt hơn là được thực hiện trong cái gọi là lò phản ứng. Ưu tiên nữa là, giai đoạn polyme hóa huyền phù đến trước giai đoạn pha khí.

Tùy ý, các giai đoạn polyme hóa chính có thể được đi trước bởi polyme hóa sơ bộ, trong đó có trường hợp lên đến 20% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 5% khối lượng, trong tổng chế phẩm được tạo ra. Chất tiền trùng hợp tốt hơn là etylen polyme đồng nhất. Ở quy trình polyme hóa sơ bộ, tốt hơn là tất cả chất xúc tác được nạp vào lò phản ứng và

polyme hóa sơ bộ được thực hiện là polyme hóa huyền phù. Polyme hóa sơ bộ này dẫn đến ít hạt mịn được tạo ra trong các thiết bị phản ứng sau đây và cuối cùng thu được nhiều vật phẩm đồng nhất. Trong trường hợp polyme hóa sơ bộ được sử dụng, chất tiền trùng hợp được tạo ra có thể nhằm mục đích tạo thành phần phân đoạn khối lượng phân tử thấp (A). Tức là thành phần chất tiền trùng hợp tùy ý được đếm với khoảng (%) theo trọng lượng) thành phần LMW (A).

Tốt hơn là, các điều kiện polyme hóa trong phương pháp hai giai đoạn được ưu tiên được chọn sao cho polyme khối lượng phân tử thấp so sánh không chứa comonome được tạo ra trong một giai đoạn, tốt hơn là giai đoạn thứ nhất, do hàm lượng tác nhân truyền chuỗi (khí hydro) cao, trong khi polyme khối lượng phân tử cao có hàm lượng comonome được tạo ra ở giai đoạn khác, tốt hơn là giai đoạn thứ hai. Trình tự của các giai đoạn này có thể, tuy nhiên, ngược lại.

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

Tác nhân truyền chuỗi, tốt hơn là hydro, được bổ sung khi cần thiết vào thiết bị phản ứng, và tốt hơn là nằm trong khoảng 100 đến 800 mol H₂/kmol etylen được bổ sung vào thiết bị phản ứng, khi phân đoạn LMW được tạo ra trong thiết bị phản ứng này, và nằm trong khoảng 50 đến 500 mol H₂/kmol etylen được bổ sung vào thiết bị phản ứng pha khí khi thiết bị phản ứng này sản xuất phân đoạn HMW.

Polyme PE theo sáng chế được điều chế bằng cách sử dụng chất xúc tác polyme hóa. Chất xúc tác polyme hóa có thể là chất xúc tác kết hợp của kim loại chuyển tiếp, như Ziegler-Natta (ZN), metallocen, non-metallocen, chất xúc tác Cr v.v.. Chất xúc tác có thể được hỗ trợ, ví dụ với chất trợ thông thường kể cả silic oxit, Al-chứa chất trợ và chất trợ gốc magie diclorua. Tốt hơn nếu chất xúc tác là chất xúc tác ZN, tốt hơn nữa là chất xúc tác là silic oxit tựa chất xúc tác ZN.

Xúc tác Ziegler-Natta còn tốt hơn nếu bao gồm hợp chất kim loại nhóm 4 (nhóm đánh số theo hệ thống IUPAC mới), tốt hơn là titan, magie diclorua và nhôm.

Chất xúc tác có thể có bán trên thị trường hoặc được tạo ra theo hoặc tương tự với tài liệu. Để điều chế chất xúc tác ưu tiên có thể sử dụng theo sáng chế tham khảo ở WO2004055068 và WO2004055069 của Borealis, EP 0 688 794 và EP 0 810 235. Nội dung của các tài liệu nêu trên được viện dẫn toàn bộ trong bản mô tả này, cụ thể liên quan đến tổng hợp và tất cả phương án được ưu tiên về chất xúc tác mô tả trong đó cũng như phương pháp sản xuất chất xúc tác này. Đặc biệt chất xúc tác ưu tiên Ziegler-Natta được mô tả trong EP 0 810 235.

Được ưu tiên là chất xúc tác dùng để tạo thành thành phần LMW (A) cũng dùng để tạo thành thành phần HMW (B). Nó thông thường chuyển từ giai đoạn thứ nhất sang giai đoạn thứ hai của quy trình theo sáng chế.

Chất hoạt hóa

Như đã được biết, chất xúc tác Ziegler-Natta được dùng cùng với chất hoạt hóa. Chất hoạt hóa thích hợp là hợp chất alkyl kim loại và đặc biệt là hợp chất alkyl nhôm. Các hợp chất này gồm halogenua nhôm alkyl, như etyl nhôm diclorua, dietyl nhôm clorua, etyl nhôm sesquiclorua, dimetyl nhôm clorua và tương tự. Chúng cũng gồm hợp chất trialkylnhôm, như trimetyl nhôm, trietyl nhôm, tri-isobutylnhôm, trihexylnhôm và tri-n-octylnhôm. Ngoài ra chúng gồm hợp chất alkylnhôm oxy, như metyl nhôm oxan (methylaluminiumoxane - MAO), hexaisobutylnhôm oxan (hexaisobutylaluminiumoxane - HIBAO) và tetraisobutylnhôm oxan (tetraisobutylaluminiumoxane - TIBAO). Các hợp chất nhôm alkyl khác, như isoprenylnhôm, cũng có thể được dùng. Đặc biệt chất hoạt hóa ưu tiên là trialkylnhôm, trong đó cụ thể trietyl nhôm, trimetyl nhôm và tri-isobutylnhôm được dùng.

Khoảng chất hoạt hóa được dùng phụ thuộc vào chất xúc tác và chất hoạt hóa cụ thể. Thông thường trietyl nhôm được dùng trong khoảng mà tỷ lệ mol của nhôm với kim loại chuyển tiếp, như Al/Ti, nằm trong khoảng từ 1 đến 1000, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 100.

Sản phẩm cuối thu được, tức là polyme PE, gồm hỗn hợp trộn kỹ của các polyme (trong đó thành phần LMW (A) và thành phần HMW (B)) từ hai hoặc nhiều thiết bị phản ứng, các đường cong phân bố khối lượng phân tử khác nhau của các polyme này cùng tạo thành đường cong phân bố khối lượng phân tử có cực đại mở rộng hoặc hai

hoặc nhiều cực đại, tức là sản phẩm cuối là hỗn hợp polyme hai hình thái hoặc đa hình thái.

Polyme PE được thu hồi từ thiết bị phản ứng polyme hóa kể cả xử lý sau phản ứng thường và sau đó thường là được thúc ra ngoài theo thiết bị ép đùn thông thường để tạo thành polyme PE ở dạng hạt. Vì vậy theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất polyme PE theo sáng chế ở dạng hạt. Theo khía cạnh khác sáng chế cũng đề xuất chế phẩm PE theo sáng chế ở dạng hạt.

Chế phẩm PE theo sáng chế tốt hơn nếu chứa, tốt hơn nữa là gồm, polyme PE. Chế phẩm PE có thể bao gồm tùy ý các thành phần polyme khác và phụ gia tùy ý. Tốt nhất là chế phẩm PE theo sáng chế chứa, tốt hơn nữa là gồm, polyme PE là (các) thành phần polyme duy nhất và tùy ý, và tốt hơn nếu, phụ gia.

Lượng polyme PE trong chế phẩm PE theo sáng chế tốt hơn ít nhất là 50% theo trọng lượng, như ít nhất là 60% theo trọng lượng, tốt hơn nữa ít nhất là 70% theo trọng lượng, đặc biệt ít nhất là 80% theo trọng lượng. Theo một số phương án, % theo trọng lượng của polyme PE trong chế phẩm PE theo sáng chế là 90% theo trọng lượng hoặc hơn, như 95% theo trọng lượng hoặc hơn.

Thành phần polyme tùy ý khác và phụ gia tùy ý có thể được bổ sung vào polyme PE ở bước ép đùn hạt trong suốt quy trình polyme hóa hoặc được tạo hợp chất với hạt PE để tạo thành chế phẩm PE.

Sẽ hiểu rằng (các) phụ gia tùy ý có thể được bổ sung vào chế phẩm polyme PE ở dạng mẻ cái, tức là cùng với polyme mang. Trong trường hợp này polyme mang không được coi là (các) thành phần polyme của chế phẩm PE, nhưng được tính toán với lượng (% theo trọng lượng) phụ gia dựa trên tổng lượng chế phẩm PE (100% theo trọng lượng).

Tốt hơn nếu, chế phẩm PE bao gồm polyme PE là thành phần polyme duy nhất. Tốt hơn nữa là, chế phẩm PE gồm polyme PE và tùy ý, (và tốt hơn là), phụ gia. Chế phẩm PE vì vậy tốt hơn là chứa số lượng nhỏ phụ gia sử dụng thông thường như chất chống oxi hóa, chất ổn định UV, chất tẩy rửa cặn axit, chất màu, chất tạo mầm, chất chống nhiễm tĩnh điện, chất độn, v.v., thông thường ở lượng lên đến 10% theo khối lượng, tốt hơn là lên đến 5% theo khối lượng.

Chế phẩm PE theo sáng chế sau đó có thể được biến đổi thành vật phẩm như được mô tả ở trên và dưới đây. Như được đề cập ở trên, chế phẩm PE theo sáng chế có

thể được kết hợp trong suốt quy trình tạo thành vật phẩm với các thành phần polyme khác mà khác với polyme PE theo sáng chế, trước khi biến đổi thành vật phẩm mong muốn. Tuy nhiên vật phẩm theo sáng chế, như ống hoặc vật phẩm đúc, tốt hơn là vật phẩm đúc thổi, chẳng hạn vật chứa, như chai, tốt hơn là bao gồm ít nhất là 90% theo trọng lượng chế phẩm PE theo sáng chế, như ít nhất là 95% theo trọng lượng. Vật phẩm theo sáng chế, như ống hoặc vật phẩm đúc, tốt hơn là vật phẩm đúc thổi, chẳng hạn vật chứa, như chai, tốt hơn là bao gồm ít nhất là 90% theo trọng lượng polyme PE theo sáng chế, như ít nhất là 95% theo trọng lượng.

Theo một phương án, vật phẩm gồm chủ yếu là chế phẩm PE theo sáng chế và các chất phụ gia tùy ý khác được bổ sung trong suốt quy trình biến đổi thành vật phẩm. Như được đề cập ở trên, thuật ngữ “gồm” có nghĩa là polyme PE của chế phẩm PE theo sáng chế là thành phần polyme duy nhất, như được định nghĩa ở trên, có trong vật phẩm. Tuy nhiên sẽ được đánh giá rằng polyme này có thể chứa chất phụ gia polyme chuẩn một số trong đó có thể ở dạng mẻ cái đã được biết đến bao gồm chất phụ gia cùng với polyme mang. Polyme mang này không được coi là “thành phần polyme khác” có trong vật phẩm, nhưng được tính với lượng tổng (% theo trọng lượng) của chất phụ gia có trong vật phẩm.

Ứng dụng

Ngoài ra, sáng chế đề cập đến vật phẩm như ống hoặc vật phẩm đúc, tốt hơn là vật phẩm đúc thổi, bao gồm chế phẩm PE như được mô tả ở trên và việc dùng chế phẩm PE này để sản xuất vật phẩm, tốt hơn là ống hoặc vật phẩm đúc.

Trường hợp polyme theo sáng chế được dùng để tạo thành ống, ống này thông thường sẽ là ống thành mỏng, mà ống thành mỏng có ý nghĩa đã được biết.

Tuy nhiên vật phẩm được ưu tiên là, vật phẩm đúc, tốt hơn là vật phẩm đúc thổi, tốt hơn là vật chứa chất lỏng đúc thổi, như chai. Vật phẩm đúc thổi được ưu tiên là chai được tạo ra tùy ý có tay cầm. Chai này có thể có thể tích ví dụ nằm trong khoảng từ 200 ml đến 10 L hoặc lớn hơn.

Việc đúc thổi của chế phẩm bên trên đã mô tả có thể được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị đúc thổi thông thường.

Sẽ đánh giá rằng thông số bất kỳ đã đề cập bên trên được đo theo thử nghiệm chi tiết đưa ra dưới đây. Theo thông số bất kỳ mà phương án hẹp hơn và rộng hơn được bọc

lộ, các phương án này được bộc lộ liên quan với các phương án hẹp hơn và rộng hơn của các tham số khác.

Thử nghiệm phân tích: Phương pháp thử nghiệm:

Tốc độ dòng nóng chảy

Tốc độ dòng nóng chảy (melt flow rate - MFR) được xác định theo ISO 1133 và được ký hiệu là g/10 phút. MFR là dấu hiệu của độ nhớt nóng chảy của polyme. MFR được xác định ở 190°C với PE. Tải mà tốc độ dòng nóng chảy được xác định dưới đó thông thường được hiểu là chỉ số phụ, ví dụ MFR₂ được đo trong điều kiện 2,16 kg tải (điều kiện D), MFR₅ được đo trong điều kiện 5 kg tải (điều kiện T) hoặc MFR₂₁ được đo trong điều kiện 21,6 kg tải (điều kiện G).

Số lượng FRR (tỷ lệ tốc độ dòng – flow rate ratio) là dấu hiệu của mở rộng lưu biến và biểu thị tỷ lệ của tốc độ dòng ở các tải trọng khác nhau. Vì vậy, FRR_{21/2} biểu thị giá trị của MFR₂₁/MFR₂.

Tỷ trọng

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

Với mục đích của sáng chế này tỷ trọng của hỗn hợp có thể được tính toán từ tỷ trọng của thành phần theo:

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

trong đó ρ_b là tỷ trọng của hỗn hợp,

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

ρ_i là tỷ trọng của thành phần “i”.

Khối lượng phân tử

Khối lượng phân tử trung bình, phân bố khối lượng phân tử (Mn, Mw, Mz MWD)

Khối lượng phân tử trung bình (Mz, Mw và Mn), phân bố khối lượng phân tử (MWD) và mở rộng của nó, mô tả bằng MWD= Mw/Mn (trong đó Mn là số trung bình khối lượng phân tử và Mw là khối lượng phân tử trung bình khối lượng) được xác định bằng sắc ký thẩm gel (Gel Permeation Chromatography - GPC) theo ISO 16014-1:2003,

ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 và ASTM D 6474-12 bằng cách sử dụng các công thức sau:

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

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

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

Với khoảng cách thể tích chất rửa giải không đổi ΔV_i , trong đó A_i , và M_i là diện tích lát cắt đỉnh sắc ký và khối lượng phân tử (molecular weight - MW) polyolefin, lần lượt có liên quan với thể tích chất rửa giải, V_i , trong đó N bằng số điểm dữ liệu thu được từ biểu đồ sắc ký giữa các giới hạn tích hợp.

Thiết bị GPC nhiệt độ cao, trang bị hoặc máy dò hồng ngoại (IR) (IR4 hoặc IR5 từ PolymeChar (Valencia, Tây Ban Nha) hoặc khúc xạ kế phân hóa (RI) từ Agilent Technologies, trang bị 3 cột Agilent-PLgel Olexis và 1 cột Agilent-PLgel Olexis Guard được dùng. Vì dung môi và pha di động 1,2,4-triclobenzen (TCB) được làm ổn định bằng 250 mg/L 2,6-Di tert butyl-4-metyl-phenol) được sử dụng. Hệ thống sắc ký được vận hành ở 160°C và với tốc độ dòng không đổi 1 mL/min. 200 μ L dung dịch mẫu được tiêm ở mỗi lần phân tích. Thu gom dữ liệu được thực hiện bằng cách sử dụng phần mềm Agilent Cirrus phiên bản 3.3 hoặc phần mềm kiểm soát PolymeChar GPC-IR.

Nhóm cột được hiệu chuẩn bằng cách sử dụng hiệu chuẩn phổ quát (theo ISO 16014-2:2003) với 19 tiêu chuẩn polystyren (PS) MWD hẹp nằm trong khoảng 0,5 kg/mol đến 11 500 kg/mol. Chuẩn PS được hòa tan ở nhiệt độ phòng qua vài giờ. Sự biến đổi của khối lượng phân tử đỉnh polystyren sang khối lượng phân tử polyolefin được thực hiện bằng cách sử dụng phương trình Mark Houwink và hằng số Mark Houwink sau:

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

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

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

Đợt đa thức thứ tự thứ ba được dùng để làm cho hợp số liệu hiệu chuẩn.

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

Tính chất kéo

Tính chất kéo được đo trên mẫu đúc ép đùn theo ISO 527-2, thanh đa mục đích kiểu mẫu 1A, dày 4 mm. Môđun kéo được đo ở tốc độ 1 mm/phút. Việc điều chế mẫu được tiến hành theo ISO 1872-2

Độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường (FNCT)

Độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường (ESCR) có thể được đo theo phương pháp thử độ rão cắt toàn phần (FNCT) theo ISO/DIS 16770 ở 50°C với vết cắt sâu 1 mm và kích thước mẫu 6 mm x 6 mm x 90 mm. Dung môi đã dùng là Arcopal N110 2% theo trọng lượng trong nước khử ion hóa. Mẫu đúc nén được sử dụng (ISO 1872-2), tốc độ làm lạnh ở bước đúc nén: 15 K/min. Thời gian xảy ra hỏng hóc (t_f) được đo ở 4 mức độ áp lực khác nhau (σ) nằm trong khoảng 5-7 MPa. Đồ thị $\log(t_f)$ và $\log(\sigma)$ được điều chỉnh cho vừa với đường thẳng và phương trình ở dạng $\log(t_f) = A \log(\sigma) + B$. Giá trị FNCT ở áp lực 6 MPa sau đó được tính toán dựa trên phép nội suy tuyến tính bằng cách sử dụng phương trình.

Tỷ lệ phồng (độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn)

Độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn được xác định bằng cách sử dụng lưu biến kế mao dẫn đường kính xi lanh gấp ba, Rheograph 6000 (Göttfert GmbH, Đức), được cặp đôi với thiết bị phát hiện tia laze độ phân giải cao. Máy dò đường kính là Zumbach Odac 30J (hệ thống phát/nhận), Kiểu laze: laze diốt VLD 0,9 mW và Laze lớp 2, bước sóng: 630-680 nm, P: <1mW

Các điều kiện thử nghiệm sau được sử dụng:

Thử nghiệm được thực hiện ở 210°C +/- 1°C. Mẫu được làm nóng trước 10 phút.

Pittông thử nghiệm: 11,99 mm (đường kính)

Thùng thử nghiệm: 12 mm (đường kính)

Chiều dài khuôn lỗ tròn/đường kính/chạy theo góc: 30mm/2mm/180°

Bộ chuyển đổi áp suất: 500bar +/-2,5

Khoảng cách thoát khuôn / chùm laze: 20mm +/-1

Khoảng cách thoát khuôn / thiết bị cắt hơi: 65mm +/-1

Tốc độ cắt xuất hiện 72 s⁻¹

Các điều kiện để điểm đo tiếp nhận sự đo đếm độ nhót và xác định phòng:

Ổn định áp suất: thời gian so sánh: 7s; tiếp thu tính chịu: 5%

Số đo với mỗi tốc độ cắt xuất hiện: 2

Quy trình thử nghiệm:

Trước khi bắt đầu đo đếm cắt chất ép đùn bằng thiết bị cắt hơi (chiều dài chất ép đùn 65mm). Bước thứ nhất là đo độ nhót lúc bắt đầu với tốc độ cắt xuất hiện thấp nhất. Sau khi tiếp nhận điểm đo, tức thời việc xác định sự phồng ra bắt đầu với cùng tốc độ cắt xuất hiện như được sử dụng cho sự đo đếm độ nhót. Ở điểm này, pit tông dừng lại. Tất cả các bước được lặp lại cho mỗi tốc độ cắt xuất hiện.

Đánh giá:

Tỷ lệ phồng được báo cáo (độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn động) là trung bình của hai lần đo ở nhiệt độ thử nghiệm.

Tỷ lệ phồng được xác định là tỷ lệ giữa đường kính dải và đường kính khuôn, như sau:

$$dds = \frac{dstrand^2}{ddie^2}$$

Phương pháp thực hiện theo ASTM D 3835 – 02 “Phương pháp thử nghiệm chuẩn để xác định tính chất của vật liệu polyme bằng phương tiện là lưu biến kế mao dẫn”

Độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường

Độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường (environmental stress crack resistance - ESCR) được đo bằng cách sử dụng thử nghiệm Bell theo ASTM 1693, điều kiện B ở 50°C. Với thử nghiệm Bell, trung bình hai giá trị F50 được cho trong bảng.

Mỗi F50 được tính toán từ 10 mẫu. Với mẫu không vỡ sau 2000 giờ, thử nghiệm được ngắt.

Chỉ số tính đa phân tán lưu biến

Chỉ số tính đa phân tán lưu biến (PI lưu biến) được tính toán là $10^5/G_c$ mà G_c là viết tắt của môđun giao nhau.

Môđun giao nhau G_c

Môđun giao nhau liên quan đến chỉ số tính đa phân tán lưu biến bằng phương trình:

$$PI = 10^5/G_c$$

Môđun giao nhau G_c là giá trị của G' (môđun lưu trữ) và G'' (môđun tổn hao) ở tần số mà hai môđun cân bằng. Đó là nơi các đường cong $G'(\omega)$ và $G''(\omega)$ giao nhau. Sự điều chỉnh cho vừa các điểm trên cả hai đường cong trong vùng lân cận của điểm giao nhau với rãnh then đường lập phương cho phép xác định mục tiêu của môđun giao nhau.

Độ bền va đập Charpy thử khắc

Việc đo độ bền va đập Charpy thử khắc được thực hiện theo ISO 179/1 eA ở 23°C bằng cách sử dụng mẫu thử nghiệm đúc ép đùn (80 x 10 x 4 mm), được đúc như mô tả trong EN ISO 1873-2.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Polyme hóa

Thiết bị phản ứng vòng có thể tích 500 dm³ được vận hành ở 95°C và áp suất 60 bar để sản xuất thành phần polyme khối lượng phân tử thấp (A). Thiết bị phản ứng được đưa vào 110 kg/h chất pha loãng propan, etylen và hydro cùng với chất xúc tác Lynx 200 (TM) như được sản xuất và cung cấp bởi BASF (SE) và TEAL (trietyl nhôm) làm chất đồng xúc tác.

Huyền phù polyme được xén bớt từ thiết bị phản ứng vòng thứ hai và chuyển vào thùng bốc hơi được vận hành ở áp suất 3 bar và nhiệt độ 70°C mà các hydrocacbon về cơ bản được loại bỏ khỏi polyme. Polyme sau đó được đưa vào thiết bị phản ứng pha khí vận hành ở nhiệt độ 85°C và áp suất 20 bar. Ngoài ra etylen, 1-buten, nitơ là khí trơ và hydro được đưa vào thiết bị phản ứng. Sự cấp liệu polyme hóa và các điều kiện được

thể hiện trong bảng 1. Polyme thu được được làm sạch bằng nitơ (khoảng 50 kg/h) trong một giờ, ổn định bằng chất ổn định UV thông thường và Ca-stearat và sau đó được ép đùn tạo hạt trong máy ép đùn trục vít đôi quay ngược CIM90P (được sản xuất bởi Japan Steel Works) sao cho năng suất là 221 kg/h và tốc độ trục vít là 349 vòng/phút. Profin nhiệt độ trong mỗi vùng là 90/120/190/250°C.

Bảng 1 Cấp liệu polyme hóa và các điều kiện

	<i>Ví dụ 1</i>	<i>Ví dụ 2</i>
Thiết bị phản ứng 1 – Lặp		
Nhiệt độ (°C)	95	95
Áp suất (kPa)	60	60
Nạp xúc tác (g/h)	0,9	1,0
Nạp C2 (kg/h)	39	39
Nạp chất đồng xúc tác (g/h)	2,4	2,3
Tỷ lệ H ₂ /C ₂ (mol/kmol)	658	669
Tỷ lệ C ₄ /C ₂ (mol/kmol)	0	0
Tỷ lệ Al/Ti (mol/mol)	17	14
Tốc độ sản xuất(kg/h)	36	36
chia %	52	51
Thiết bị phản ứng 2 – Pha khí		
Nhiệt độ (°C)	85	85
Áp suất (kPa)	20	20
Nạp C2 (kg/h)	55	55

Tỷ lệ H ₂ /C ₂ (mol/kmol)	127	128
Tỷ lệ C ₄ /C ₂ (mol/kmol)	11	10
Tốc độ sản xuất(kg/h)	34	34
Chia %	48	49
MFR ₂ cuối (g/10 min)	0,21	0,2
Tỷ trọng cuối (kg/m ³)	957	957,4

Kết quả được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2

		Tỷ trọng	MFR ₂	MFR ₅	MFR ₂₁	FRR _{21/2}	PI	M _w /M _n	M _z /M _w
		kg/m ³	g/10 phút	g/10 phút	g/10 phút		Pa(-1)		
Ví dụ theo sáng chế	1	957	0,21	0,91	24,3	115,7	2,92	18,4	6,5
	2	957,4	0,2	0,9	23,7	118,5	2,95	19,0	7,1
Ví dụ so sánh	Tham chiếu 1	955,7	0,39	1,3	22,3	57,2	1,5	12,7	4,7
	Tham chiếu 2	957,1	0,32	1,26	29,3	91,6	2,44	14,5	6,8
	Tham chiếu 3	954	0,42	1,93	40,9	97,4	2,47	13,4	6,1
	Tham chiếu 4	951,5	0,46	1,94	40,3	87,6	2,13	13,0	5,7
	Tham chiếu 5	952,6	0,33	1,53	30,5	92,4	2,13	7,6	7,9

	Tham chiều 6	950,5	0,37	1,59	29,9	80,8	2,1	9,7	6,2
--	--------------------	-------	------	------	------	------	-----	-----	-----

Các tham chiếu 1 đến 4 là Ziegler Natta PE hai hình thái dùng trong thương mại

Các tham chiếu 5 và 6 là Cr PE một hình thái dùng trong thương mại

Bảng 3		Môđun kéo	Thử nghiệm Bell ESCR	FNCT (6,0 MPa, 50 C)	Độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn ở 72 s(- 1)	CIS (23°C)	M_z/M_w $+0,25*(M_w/M_n) -$ $10,75$
		MPa	giờ			kJ/m2	
Ví dụ theo sáng chế	1		>1164	92	1,89	39	0,40
	2	1063	>1164	80	1,91		1,06
Ví dụ so sánh	Tham chiều 1	1010	468	50	1,86	50	-2,91
	Tham chiều 2	1090	108	30	1,90	41	-0,31
	Tham chiều 3	964	516	60	1,82	27,1	-1,35
	Tham chiều 4	899	612	76	1,85	30,1	-1,79
	Tham chiều 5	950	24	20	2,42	59,2	-0,94
	Tham chiều 6	931	72	20	2,19	53,8	-2,17

Ví dụ theo sáng chế có sự cân bằng giữa tính chất cơ học và khả năng gia công mà mong muốn cao với vật phẩm đúc và ống, tốt hơn là với vật phẩm đúc như được mô tả ở trên hoặc dưới đây hoặc trong các điểm yêu cầu bảo hộ. Sự cân bằng đặc tính tốt là do mối liên quan M_z/M_w và M_w/M_n của polyme PE theo sáng chế. Tức là tính chất cơ học và tính chất khả năng gia công của ví dụ theo sáng chế rõ ràng không đổi tốt hơn các tham chiếu như được thể hiện ở các bảng bên trên và fig.1 đến fig.5 dưới đây. Các tác giả sáng chế có thể kết luận rằng ví dụ theo sáng chế có mối liên quan duy nhất giữa các tham số phân bố khối lượng phân tử (thỏa mãn mối liên quan sau đây $M_z/M_w > 10,75 - 0,25*(M_w/M_n)$) cho phép chúng đạt được sự kết hợp của tính chất cơ học và khả năng gia công tốt này.

Các ví dụ so sánh không thể đạt được sự kết hợp của tính chất cơ học nêu trên. Ví dụ từ Fig.2 dưới đây có thể thấy rằng cả hai polyme Cr có khả năng chống rạn nứt do ứng suất kém kết hợp với độ cứng thấp. Các ví dụ so sánh khác có cân bằng chống rạn nứt do ứng suất-độ cứng gần như nhau nhưng ví dụ theo sáng chế vẫn tốt hơn chúng, vì vậy cung cấp cân bằng ESCR-độ cứng tốt nhất trong tất cả các polyme.

Fig.3 thể hiện giá trị của chỉ số tính đa phân tán (polydispersity index - PI) và độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn. Đường có thể được sử dụng để đánh giá khả năng dễ ép đùn của polyme. Giá trị cao (= độ rộng lưu biến cao) có nghĩa là sẽ mỏng hơn khi cắt, ví dụ độ nhớt thấp trong điều kiện tốc độ cắt cao, có liên quan với ép đùn polyme. Trong thực tế điều này có nghĩa rằng các polyme với chỉ số tính đa phân tán cao có thể được xử lý ở nhiệt độ thấp và/hoặc áp suất nóng chảy thấp. Khi đề cập tới độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn các tác giả sáng chế có thể thấy rằng có sự khác biệt đáng kể giữa HDPE được tạo ra với chất xúc tác gốc Cr (các tham chiếu 5, 6) và HDPE gốc ZN đa hình thái.

Fig.4 thể hiện sự thiếu hụt của các tham chiếu 3 và 4 về cân bằng độ cứng-và đập. Chúng ta có thể thấy rằng chúng thể hiện cân bằng kém giữa sự dẻo dai va đập và độ cứng.

ESCR và va đập charpy bao hàm tính chất có liên quan sự toàn vẹn của vật phẩm đúc cuối. Fig.5 thể hiện rằng một trong các tính chất này tốt ở các tham chiếu thương mại mà tính chất khác mất, trong khi cả hai tính chất đều tốt ở mẫu theo sáng chế, và thậm chí được cải thiện hơn các tham chiếu.

Kết luận, chúng ta có thể thấy rằng không ví dụ so sánh nào cung cấp sự kết hợp tốt của tính chất cơ học và khả năng gia công cần thiết với lớp HDPE đúc thổi. Các tham chiếu Cr 5 và 6 có cân bằng ESCR-độ cứng yếu trong khi các tham chiếu Ziegler Natta 3 và 4 có khả năng chịu va đập thấp ở cùng độ cứng. Tham chiếu 2 và đặc biệt là tham chiếu 1 có độ rộng lưu biến thấp hơn so với ví dụ theo sáng chế có nghĩa xử lý khó khăn hơn.

Quy trình đúc thổi

Mục tiêu của sự phát triển này là để tạo lớp đúc thổi hoàn thiện các yêu cầu với máy đúc thổi hiện đại. Tính chất quan trọng là cả gia công và tính chất của sản phẩm cuối.

Các ví dụ tham chiếu và ví dụ theo sáng chế được thử nghiệm chính xác trên cùng thiết bị, nhưng các điều kiện xử lý phải được điều chỉnh (tối ưu hóa) phụ thuộc vào vật liệu được sử dụng. Với sự điều chỉnh này, các lợi ích rõ ràng của việc sử dụng nhiệt độ nóng chảy thấp v.v. của ví dụ theo sáng chế có thể thấy.

Mục đích là sản xuất chai lên đến 10 L cho gia dụng và hóa chất công nghiệp như mỹ phẩm, chất tẩy rửa, chất tẩy rửa công nghiệp và các sản phẩm sữa và thực phẩm. Tính chất quan trọng cho chai là khía cạnh hình ảnh như có bề mặt hoàn thiện nhưng cũng có tải trọng hàng đầu, khả năng rơi/va đập và tiềm năng cho chai nhẹ.

Tính chất quan trọng để xử lý trên máy đúc thổi là độ bền nóng chảy, ổn định ép đùn và tiềm năng để ép đùn ở khoảng cách khuôn rất hẹp ở nhiệt độ thấp.

Polyme theo các ví dụ 1 và 2 phải chịu thử nghiệm đúc thổi. Các thử nghiệm chứng minh:

- Nhiệt độ nóng chảy có thể giảm khoảng 30°C so với sản xuất bằng loại gốc chất xúc tác Cr. Nhiệt độ nóng chảy thấp cho tiềm năng giảm thời gian làm lạnh/tuần hoàn và tiết kiệm năng lượng.
- Độ bền nóng chảy rất tốt: không có vồng có thể quan sát được ngay cả với ống đúc thổi lớn rộng, mỏng. Không giảm kích cỡ ống đúc thổi từ dưới lên trên.
- Độ bền nóng chảy tốt cũng dẫn đến mối hàn chất lượng tốt ở đáy, quai và đáy.
- Bề mặt chai mờ/mượt, do thị trường đúc thổi đòi hỏi.

- Ngay cả ống đúc thổi thành rộng, mỏng cũng có thể được ép đùn thành công ở tốc độ ép đùn cao. Điều này cần thiết để sản xuất các sản phẩm thành mỏng, khả năng tuần hoàn cao.
- Thử nghiệm ESCR và thử nghiệm rơi trên chai chứng minh khả năng tốt.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Polyme polyetylen đa hình thái có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,5 g/10phút, tỷ trọng là 954 kg/m³ hoặc lớn hơn, độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường (ESCR, environmental stress crack resistance) thấp nhất bằng 800 giờ, Mw/Mn nằm trong khoảng từ 12 đến 22, Mz/Mw nằm trong khoảng từ 6 đến 8, và trong đó:

$$Mz/Mw > 10,75 - [0,25 \cdot (Mw/Mn)];$$

polyme này chứa:

(A) polyme etylen đồng nhất khối lượng phân tử thấp; và

(B) thành phần polyme khối lượng phân tử cao của etylen và ít nhất một comonome C₃₋₁₀ alpha olefin.

2. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có Mw/Mn nằm trong khoảng từ 12 đến 20.

3. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có Mw/Mn nằm trong khoảng từ 14 đến 20.

4. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có Mw/Mn nằm trong khoảng từ 16 đến 20.

5. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó cả polyme etylen đồng nhất khối lượng phân tử thấp và thành phần polyme khối lượng phân tử cao đều có thể thu được bằng cách polyme hóa polyme etylen đồng nhất khối lượng phân tử thấp và thành phần polyme khối lượng phân tử cao này trong điều kiện có mặt chất xúc tác Ziegler Natta.

6. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó cả polyme etylen đồng nhất khối lượng phân tử thấp và thành phần polyme khối lượng phân tử cao đều có thể thu được bằng cách polyme hóa polyme etylen đồng nhất khối lượng phân tử thấp và thành phần polyme khối lượng phân tử cao này trong điều kiện có mặt chất xúc tác Ziegler Natta.

7. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5 g/10phút.

8. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 g/10phút.

9. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4 g/10phút.

10. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,3 g/10 phút.

11. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có một hoặc nhiều tính chất sau:

(a) PI nằm trong khoảng từ 2,6 đến 3,5 Pa⁻¹;

(b) môđun kéo thấp nhất bằng 1000 kPa;

(c) độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường được đo theo thử nghiệm độ rão có khía hoàn toàn (FNCT, full notch creep test) ở 6,0 MPa và 50°C bằng 60 giờ hoặc lớn hơn;

(d) độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn nhỏ hơn 2,10 s⁻¹ (ở ứng suất trượt tác dụng là 72 s⁻¹); và

(e) độ bền va đập charpy thử khắc (ở 23°C) ít nhất là 25 kJ/m².

12. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có một hoặc nhiều tính chất sau:

(a) chỉ số đa phân tán (PI, polydispersity index) nằm trong khoảng từ 2,75 đến 3,25 Pa⁻¹;

(b) môđun kéo thấp nhất bằng 1050 kPa;

(c) độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường được đo theo thử nghiệm độ rão có khía hoàn toàn (FNCT) ở 6,0 MPa và 50°C bằng 75 giờ hoặc lớn hơn;

(d) độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn nhỏ hơn 2,0 s⁻¹ (ở ứng suất trượt tác dụng là 72 s⁻¹); và

(e) độ bền va đập charpy thử khắc ở 23°C ít nhất là 30 kJ/m².

13. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 954 đến 962 kg/m³.

14. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó thành phần polyme khối lượng phân tử cao là copolyme etylen buten.

15. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có ESCR thấp nhất bằng 1000 giờ.

16. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có một hoặc hai tính chất dưới đây:

(a) $M_z/M_w + 0,25*(M_w/M_n) - 10,75$ với polyme này nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3;

(b) M_z/M_w nằm trong khoảng từ 6,25 đến 7,5.

17. Polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó polyme này có một hoặc hai tính chất dưới đây:

(a) $M_z/M_w + 0,25*(M_w/M_n) - 10,75$ với polyme này nằm trong khoảng từ 0,2 đến 1;

(b) M_z/M_w nằm trong khoảng từ 6,5 đến 7,2.

18. Chế phẩm polyetylen chứa polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, thành phần polyme khác tùy ý và (các) chất phụ gia tùy ý.

19. Vật phẩm chứa polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1.

20. Vật phẩm theo điểm 19, trong đó vật phẩm này là vật phẩm đúc thổi.

21. Vật phẩm theo điểm 19, trong đó vật phẩm này chứa polyme polyetylen đa hình thái, (các) polyme khác tùy ý và (các) chất phụ gia tùy ý.

22. Quy trình điều chế polyme polyetylen đa hình thái theo điểm 1, quy trình này bao gồm các bước:

polyme hóa etylen để tạo ra polyme etylen đồng nhất khối lượng phân tử thấp; sau đó

polyme hóa etylen và ít nhất một comonome C_{3-10} alpha olefin trong điều kiện có polyme etylen đồng nhất khối lượng phân tử thấp để tạo ra thành phần polyme khối lượng phân tử cao để thu được polyme polyetylen đa hình thái có MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,5 g/10phút, tỷ trọng là 954 kg/m³ hoặc lớn hơn, độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường (ESCR, environmental stress crack resistance) thấp nhất

bằng 800 giờ, M_w/M_n nằm trong khoảng từ 12 đến 22, M_z/M_w nằm trong khoảng từ 6 đến 8, và trong đó:

$$M_z/M_w > 10,75 - [0,25 * (M_w/M_n)];$$

thu hồi polyme đã được tạo ra; và tùy ý

ép viên polyme trong máy ép đùn để tạo ra chế phẩm polyetylen ở dạng hạt.

23. Quy trình theo điểm 22, trong đó quy trình này còn bao gồm bước đúc chế phẩm polyetylen ở dạng hạt để tạo ra vật phẩm.

24. Quy trình theo điểm 23, trong đó quy trình này còn bao gồm bước ép đùn chế phẩm polyetylen ở dạng hạt để tạo ra ống.

25. Quy trình theo điểm 23, trong đó quy trình này bao gồm bước đúc chế phẩm polyetylen ở dạng hạt để tạo ra vật phẩm đúc thổi.

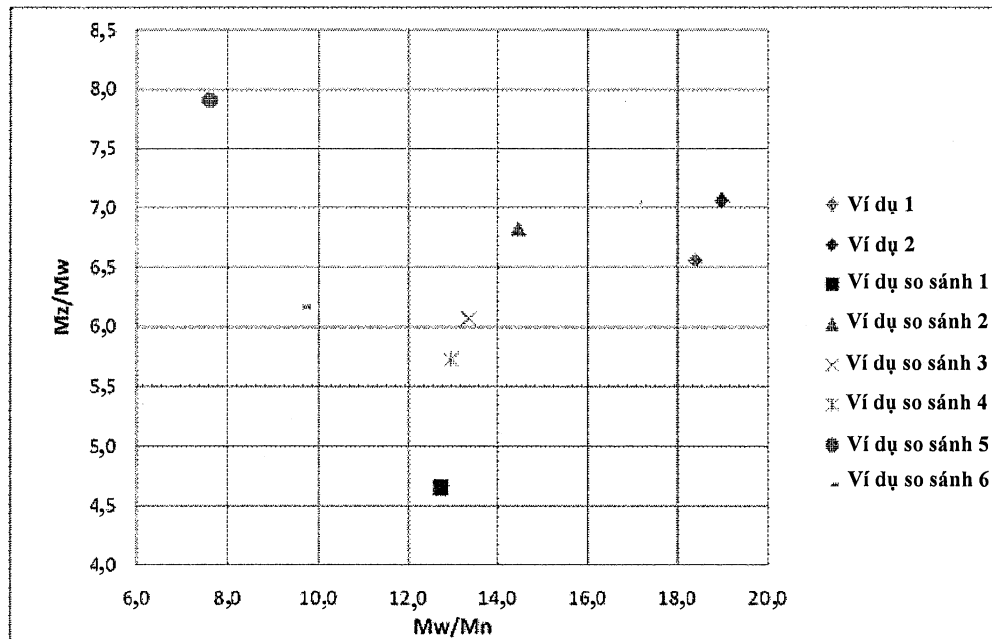


Fig.1

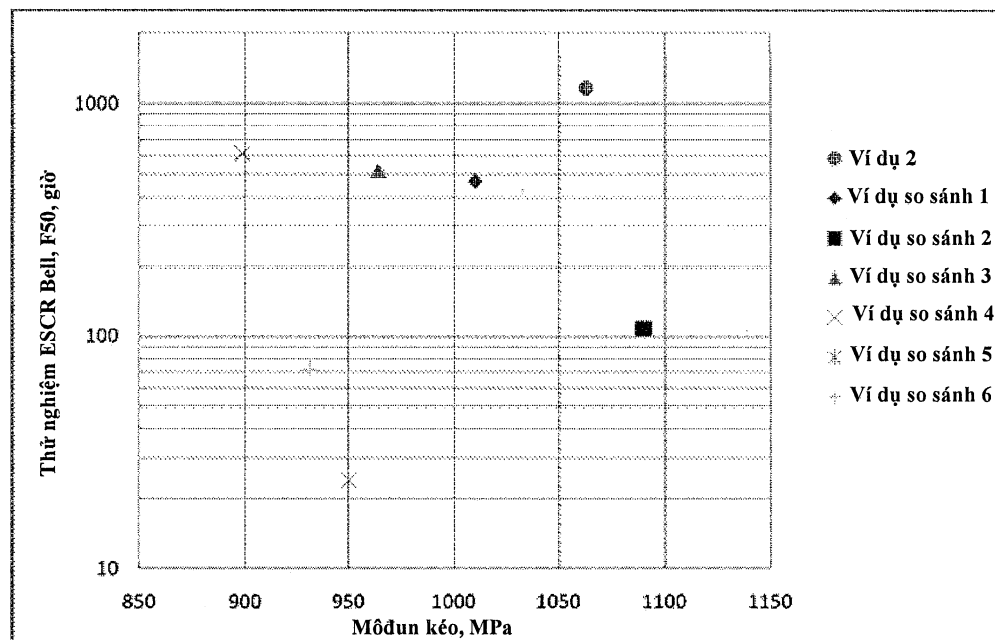


Fig.2 Thử nghiệm Bell ESCR và môđun kéo

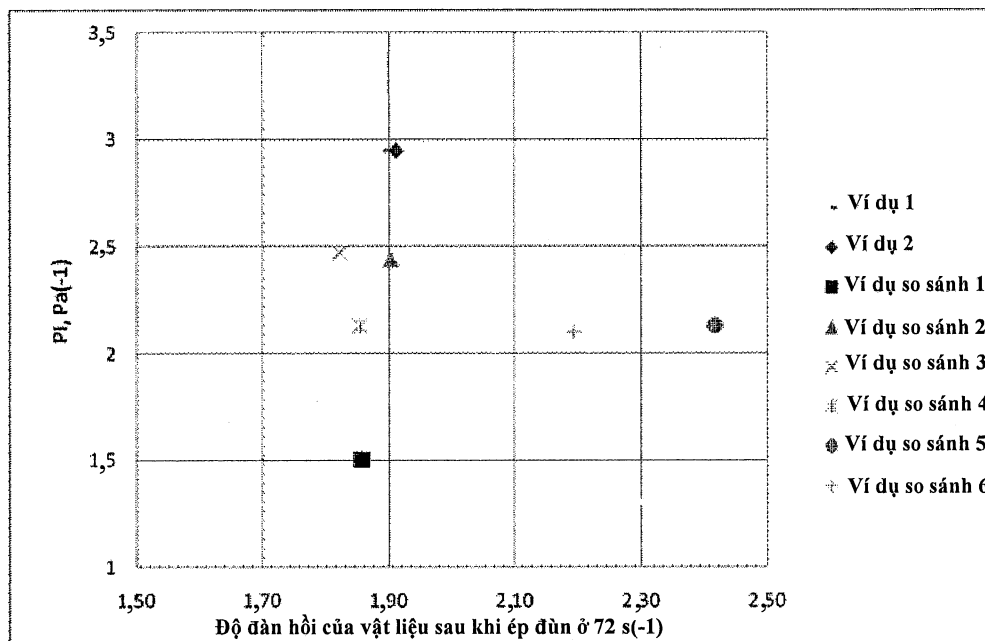


Fig.3 Chỉ số đa phân tán (polydispersity index - PI) và độ đàn hồi của vật liệu sau khi ép đùn ở tốc độ cắt xuất hiện là 72 s⁻¹

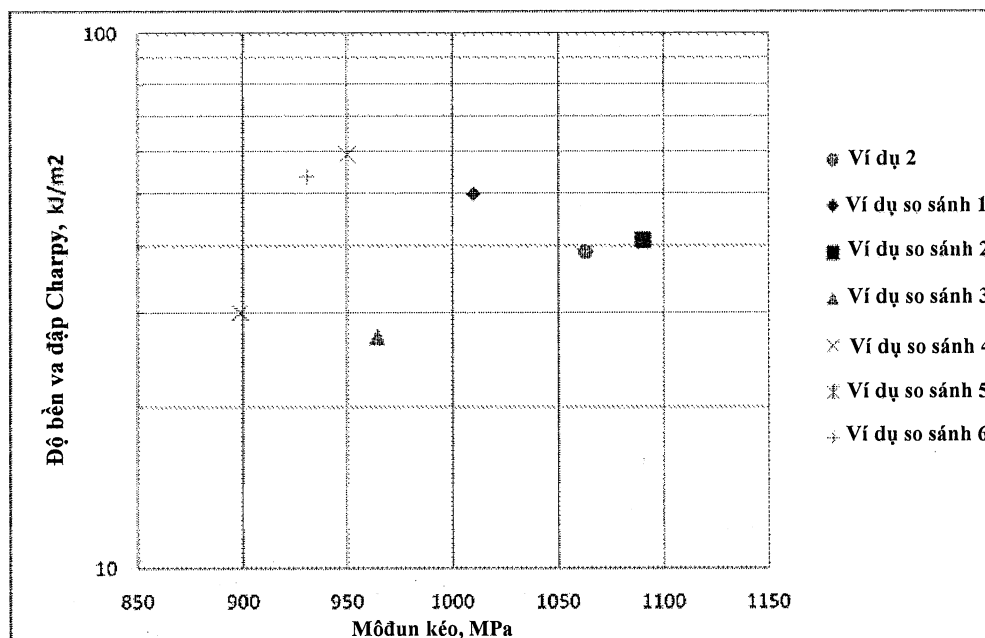


Fig.4 CIS (23 C) và môđun kéo

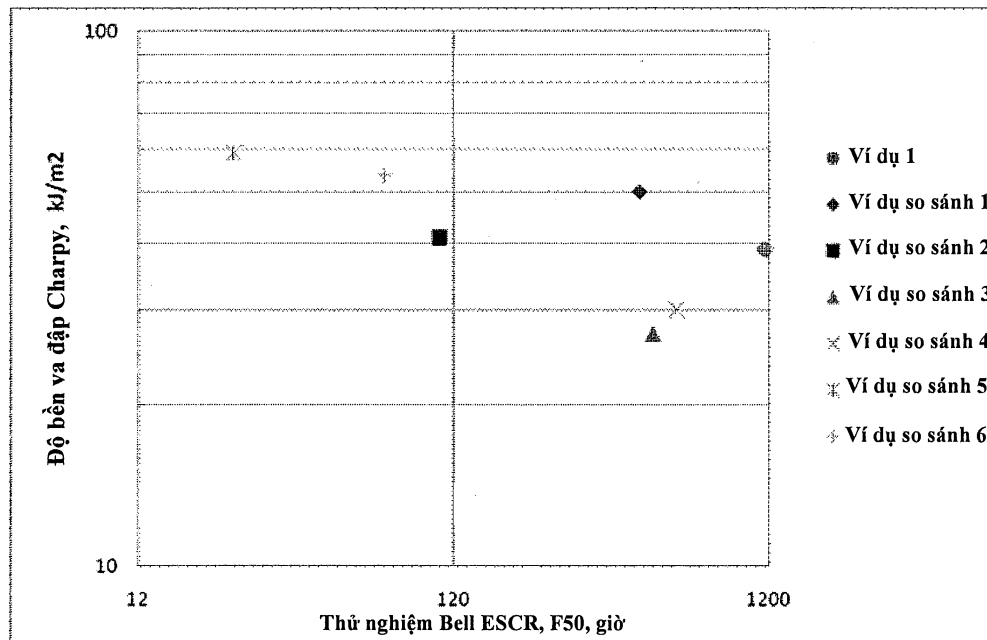


Fig.5 Độ bền va đập Charpy thử khắc (23 C) và thử nghiệm Bell ESCR