



(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)



1-0032811

(51)⁸ C08F 2/00; C08L 23/08; C08L 23/06

(13) B

(21) 1-2017-03503

(22) 11/09/2017

(30) 16188324.4 12/09/2016 EP

(45) 25/08/2022 413

(43) 26/03/2018 360A

(73) 1. Thai Polyethylene Co., Ltd. (TH)

1 Siam Cement Rd., Bangsue Sub-District, Bangsue District, 10800 Bangkok, Thailand

2. SCG Chemicals Co., Ltd. (TH)

1 Siam Cement Rd., Bangsue Sub-District, Bangsue District, 10800 Bangkok, Thailand

(72) Natthapon Suchao-in (TH); Warachad Klomkamol (TH).

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

(54) HỖN HỢP POLYETYLEN HAI HÌNH THÁI VÀ ỐNG LÀM TỪ HỖN HỢP POLYETYLEN NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen hai hình thái chứa phân đoạn homopolyme polyetylen có trọng lượng phân tử thấp và phân đoạn copolyme polyetylen có trọng lượng phân tử cao, trong đó phân đoạn copolyme polyetylen có trọng lượng phân tử cao có hàm lượng comonome α -olefin có 4 đến 10 nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 0,25 đến 3% mol, trong đó hàm lượng của polyetylen có trọng lượng phân tử thấp trong tổng lượng hỗn hợp polyetylen hai hình thái nằm trong khoảng từ 40 đến 65% trọng lượng; và hỗn hợp polyetylen hai hình thái có $MWD_{2/1}$ lớn hơn 0,7 và $Mw_{2/1}$ lớn hơn 15, và ống làm bằng nó.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen hai hình thái và ống làm bằng nó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyetylen tỷ trọng cao (High density polyetylen - HDPE) hai hình thái làm ống bao gồm homopolyme và copolyme của etylen và comonome có sự cân bằng của các thành phần cụ thể để đạt được cả độ bền chịu áp suất và độ bền đối với sự phát triển chậm của vết nứt (slow crack growth - SCG). Cơ sở cho việc phân loại ống theo tiêu chuẩn ISO9080 là xác định ứng suất thủy tĩnh trong thời gian dài bằng cách sử dụng giới hạn dự đoán dưới (lower prediction limit - LPL). Trị số LPL 50 năm ở 20°C phải lớn hơn độ bền yêu cầu tối thiểu (minimum required strength - MRS) là 10 MPa đối với PE 100 và 11,2 MPa đối với PE112.

Comonome luôn được sử dụng để tạo ra và kiểm soát sự hình thành phân nhánh ngắn dọc theo mạch polyetylen thẳng mà có xu hướng cản trở quá trình kết tinh. Ví dụ, các comonome α -olefin thông thường như 1-buten, 1-hexen và 1-octen có thể lần lượt đưa vào các phân nhánh etyl, butyl và hexyl. Trong lĩnh vực này đã biết rõ rằng phân nhánh ngắn càng dài, thì độ bền SCG càng cao ở cùng một hàm lượng. Mức kết hợp comonome cao hơn dẫn đến việc tạo ra các phân tử có liên kết chặt chẽ hơn và hiệu quả gắn kết cao hơn. Hơn thế nữa, các phân nhánh trong mạch này cũng ức chế khả năng trượt qua nhau của các phân tử có liên kết.

JP 2012-67914 A đề cập đến ống polyme. Ống này được tạo ra từ hỗn hợp polyme, cụ thể hơn là hỗn hợp polyetylen, chứa trong khoảng từ 1 đến 8% trọng lượng cacbon và polyme polyetylen hai hình thái.

WO 01/79345 A1 đề cập đến các ống được tạo ra bằng cách sử dụng hỗn hợp polyetylen hai hình thái mà có ứng suất thiết kế ít nhất là 9,0 MPa.

CA 2 483 835 A1 đề cập đến nhựa polyetylen chứa phân đoạn polyetylen có trọng lượng phân tử cao với lượng nằm trong khoảng từ 44 đến 55% trọng lượng và phân đoạn polyetylen có trọng lượng phân tử thấp với lượng nằm trong khoảng từ 45 đến 56% trọng lượng. Các tác giả của tài liệu đề xuất việc sử dụng hỗn hợp polyetylen để sản xuất ống.

Mặc dù đã biết và sử dụng rất nhiều hỗn hợp dùng làm ống, vẫn cần có vật liệu có độ bền tốt hơn, đặc biệt là để làm ống truyền tải và phân phối khí và

nước. Mong muốn rằng vật liệu này phải có tuổi thọ cải thiện và/hoặc độ bền trong thời gian dài.

Đối với các đặc tính của polyme, tỷ trọng của polyetylen càng cao, thì ứng suất thủy tĩnh trong thời gian dài sẽ càng cao. Để cải thiện độ bền đối với vết nứt do ứng suất của ống polyetylen, cần tập trung vào việc làm tăng trọng lượng phân tử hoặc làm giảm tỷ trọng bằng cách sử dụng comonome. Khi tỷ trọng giảm, độ cứng của polyetylen cũng bị giảm theo hướng bất lợi. Điều quan trọng cần lưu ý là do giá thành thấp nên 1-buten là comonome được ưu tiên nhất trong số các α -olefin comonome có 1 đến 10 nguyên tử cacbon. Như nêu trên, độ dài của phân nhánh mạch ngắn có ảnh hưởng đến các đặc tính của polyme, đặc biệt là SCG.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Nói cách khác, mục đích của sáng chế là đề xuất hỗn hợp polyetylen hai hình thái khắc phục được các nhược điểm của hỗn hợp của các giải pháp kỹ thuật đã biết, đặc biệt là các hỗn hợp mà có thể được sử dụng để sản xuất ống và thích hợp để cải thiện độ bền chịu áp suất và độ bền đối với sự phát triển chậm của vết nứt (SCG) của chúng bằng cách sử dụng comonome 1-buten.

Cụ thể, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách chọn lọc thiết kế polyme đặc biệt có thể thu được nhựa có độ bền nứt do ứng suất tuyệt vời với các đặc tính khác phù hợp với PE112 với độ bền SCG tuyệt vời trong hơn 3500 giờ. Mục đích này đạt được bằng hỗn hợp polyetylen hai hình thái chứa phân đoạn homopolyme polyetylen có trọng lượng phân tử thấp và phân đoạn copolyme polyetylen có trọng lượng phân tử cao, trong đó phân đoạn polyetylen có trọng lượng phân tử cao có hàm lượng comonome α -olefin có 4 đến 10 nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 0,25 đến 3% mol, trong đó hàm lượng của polyetylen có trọng lượng phân tử thấp trong tổng lượng hỗn hợp polyetylen hai hình thái nằm trong khoảng từ 40 đến 65% trọng lượng; và hỗn hợp polyetylen hai hình thái có $MWD_{2/1}$ lớn hơn 0,7, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,7 đến 1,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,8 đến 0,9, và $Mw_{2/1}$ lớn hơn 15, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 21, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 17 đến 20, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 18 đến 19.

Mô tả chi tiết sáng chế

Polyme hai hình thái trong lĩnh vực này là vật liệu polyme mà, về nguyên tắc, bao gồm hai polyme hỗn hợp ban đầu (tức là phân đoạn polyme thứ nhất

được trộn với phân đoạn polyme thứ hai) có trọng lượng phân tử khác nhau, đặc biệt là có trọng lượng phân tử trung bình khối khác nhau.

Thuật ngữ polyetylen có trọng lượng phân tử thấp được dùng để chỉ polyetylen, tốt hơn là homopolyme polyetylen, có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 25.000 đến 60.000 g/mol.

Thuật ngữ polyetylen có trọng lượng phân tử cao được dùng để chỉ polyetylen (hoặc copolyme polyetylen) có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 200.000 đến 1.200.000 g/mol.

Homopolyme là polyme chỉ chứa một dạng đơn vị monome. Tương tự, copolyme là polyme được tạo ra từ nhiều hơn một đơn vị comonome. Copolyme polyetylen theo sáng chế được tạo ra bằng cách trộn monome etylen với α -olefin khác với lượng nằm trong khoảng từ 0,25 đến 3% mol.

Trọng lượng phân tử trung bình khối của hỗn hợp polyetylen hai hình thái (hoặc các thành phần tương ứng của chúng) được xác định bằng cách sử dụng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (gel permeation chromatography - GPC). Nhằm mục đích này, khoảng 8mg mẫu được hòa tan trong 80ml 1,2,4-triclobenzen ở 160°C trong 90 phút. Sau đó, dung dịch mẫu, 200 μ l, được bơm vào GPC ở nhiệt độ cao bằng IR5, thiết bị dò hồng ngoại (Polymer Char, Tây Ban Nha) với tốc độ dòng là 0,5 ml/phút ở 145°C trong vùng cột và ở 160°C trong vùng dò. Dữ liệu thu được bằng phương pháp này được xử lý bằng phần mềm GPC One® Polymer Char Tây Ban Nha.

Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp polyetylen hai hình thái có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,945 đến 0,965 g/cm³ và MFR₅ nằm trong khoảng từ 0,10 đến 0,50 g/10 phút.

Tỷ trọng của hỗn hợp polyetylen (hoặc các thành phần của chúng) được đo bằng cách quan sát mức mà tại đó viên tròn chìm trong ống gradien cột lỏng, so với chuẩn của tỷ trọng đã biết. Phương pháp này là để xác định nhựa cứng sau khi ủ ở 120°C theo tiêu chuẩn ISO 1183.

Tốc độ dòng nóng chảy (Tốc độ dòng nóng chảy - MFR₅) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133 và được chỉ ra bằng đơn vị g/10 phút và mô tả khả năng chảy của polyme trong các điều kiện thử nghiệm ở 190°C với tải trọng là 5kg.

Có thể tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen hai hình thái chứa trong khoảng từ 50 đến 60% trọng lượng phân đoạn homopolyme polyetylen có trọng lượng phân tử thấp và phân đoạn copolyme polyetylen có trọng lượng phân tử cao với lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 50% trọng lượng.

Theo phương án được ưu tiên hơn nữa, comonome α -olefin được chọn từ 1-buten, 1-hexen, 1-octen, 1-đexen hoặc hỗn hợp của chúng, tốt hơn là 1-buten.

Cuối cùng, mục đích của sáng chế đạt được bằng ống bao gồm hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo sáng chế.

Theo khía cạnh này, tốt hơn là ống này về cơ bản bao gồm hỗn hợp polyetylen hai hình thái, có nghĩa là ống này, ngoài hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo sáng chế, chỉ bao gồm các thành phần có dạng và với lượng không có ảnh hưởng đáng kể đến đặc tính của ống, đặc biệt là về độ bền chịu áp suất và độ bền đối với sự phát triển chậm của vết nứt. Đặc biệt tốt hơn là, ống theo sáng chế chứa hỗn hợp polyetylen hai hình thái.

Theo các phương án được ưu tiên theo sáng chế, cụ thể là về hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo sáng chế cũng như về ống theo sáng chế được làm từ chúng, “bao gồm” là “chứa”.

Các phương án nêu trên được đề cập là các phương án được ưu tiên dẫn đến việc thu được các đặc tính thậm chí còn tốt hơn về độ bền chịu áp suất cao và độ bền đối với sự phát triển chậm của vết nứt.

Theo sáng chế, ống có tiết diện dạng ống hoặc xi lanh rỗng, nhưng thường không nhất thiết có dạng mặt cắt tròn, được sử dụng chủ yếu để chuyển các chất có thể chảy được - chất lỏng và khí (dịch lỏng), huyền phù đặc, bột và khối chất rắn nhỏ - từ nơi này đến nơi khác.

Điều bất ngờ là, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo sáng chế cho phép tạo ra các ống có đặc tính cơ học cải thiện. Mức cân bằng của độ bền chịu áp suất và độ bền đối với vết nứt do ứng suất trong thời gian dài đạt được để tạo ra PE112 với độ bền yêu cầu tối thiểu, MRS, lớn hơn 11,2 MPa ở 50 năm ở 20°C với độ bền đối với sự phát triển chậm của vết nứt tuyệt vời (SCG).

Để cải thiện độ bền đối với vết nứt do ứng suất của môi trường của hỗn hợp polyetylen, đã biết làm tăng trọng lượng phân tử hoặc làm giảm tỷ trọng của polyetylen. Tuy nhiên, khi trọng lượng phân tử tăng, độ chảy của polyetylen bị giảm, nên các đặc tính đúc như đặc tính ép đùn ống và khả năng đúc phun bị suy giảm. Khi tỷ trọng giảm, độ cứng của polyetylen bị giảm một cách bất lợi.

Các yếu tố bất lợi này làm cho việc phát triển polyetylen để sản xuất ống có mức cân bằng cần thiết của các đặc tính trở nên rất khó khăn, ví dụ, độ bền chịu áp suất cải thiện mà không gây ảnh hưởng xấu đến SCG.

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn bằng cách viện dẫn đến các ví dụ cụ thể trong đó các phương án theo sáng chế sáng chế được thể

hiện và so sánh với các phương án của các giải pháp kỹ thuật đã biết (các ví dụ so sánh).

Định nghĩa và phương pháp đo

a) Tỷ trọng

Tỷ trọng được đo theo tiêu chuẩn ISO 1183 và được thể hiện theo đơn vị g/cm^3 .

b) Tốc độ dòng nóng chảy

Tốc độ dòng nóng chảy (MFR) được xác định theo tiêu chuẩn ISO1133 ở 190°C và được chỉ ra bằng đơn vị g/10 phút. Tải trọng trong điều kiện tốc độ dòng nóng chảy được xác định và được chỉ ra dưới dạng chỉ số dưới, ví dụ, MFR_2 được đo trong điều kiện tải trọng 2,16 kg, MFR_5 được đo trong điều kiện tải trọng 5 kg.

c) Thành phần comonome

^{13}C -NMR định lượng được sử dụng để xác định thành phần comonome trong copolyme polyetylen. Các tín hiệu đặc trưng tương ứng với việc đưa vào Buten-1 và/hoặc Hexen-1 được xác định và tính toán để thu được lượng comonome trong polyme.

d) Độ kết tinh

Độ kết tinh được sử dụng thường xuyên để xác định đặc điểm bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai (Differential Scanning Calorimetry - DSC) theo ASTM D 3418. Các mẫu được xác định bằng nhiệt độ đỉnh và entanpy, cũng như % độ kết tinh được tính toán từ vùng đỉnh.

e) Sắc ký thẩm thấu gel (gel permeation chromatography - GPC)

Khoảng 8mg mẫu được hòa tan trong 8 ml 1,2,4-triclobenzen ở 160°C trong 90 phút. Sau đó, dung dịch mẫu, 200 μl , được bơm vào GPC ở nhiệt độ cao bằng IR5, thiết bị dò huỳnh quang (Polymer Char, Tây Ban Nha) với tốc độ dòng là 0,5 ml/phút ở 145°C trong vùng cột và ở 160°C trong vùng dò. Dữ liệu được xử lý bằng phần mềm GPC One®, Polymer Char, Tây Ban Nha.

f) Trọng lượng phân tử và phân bố trọng lượng phân tử (MWD)

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w), trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) và trọng lượng phân tử trung bình Z (M_z) theo g/mol được phân tích bằng sắc ký thẩm thấu gel (gel permeation chromatography - GPC). Phân bố trọng lượng phân tử được tính toán bằng M_w/M_n .

g) Tỷ lệ MWD và M_w

Tỷ lệ phân bố trọng lượng phân tử (MWD) được xác định bằng sắc ký thẩm thấu gel thường. MWD hai hình thái có thể được giải cuộn thành hai thành phần:

phần homopolyme và copolyme bằng cách sử dụng 2 dạng hàm số Gaussian. Sự phân bố trọng lượng phân tử được tính toán từ tỷ lệ giữa trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) và trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) của mỗi Gaussian. Tỷ lệ giữa MWD ($MWD_{2/1}$) và M_w ($M_{w2/1}$) thu được bằng cách sử dụng công thức sau.

$$MWD_{(2/1)} = MWD_{\text{copo}}/MWD_{\text{homo}}$$

$$M_{w2/1} = M_{w\text{copo}}/M_{w\text{homo}}$$

h) Ứng suất tại giới hạn chảy dẻo: Thử nghiệm kéo được thực hiện bằng cách kéo dài mẫu và đo chất mang tải theo kích thước mẫu bằng cách sử dụng máy thử nghiệm Universal. Các đặc tính sức căng có thể được trích xuất từ đường cong ứng suất-sức căng. Ứng suất kéo tại giới hạn chảy dẻo là điểm có sức căng tăng mà không làm tăng ứng suất.

i) Eta747

Độ nhớt ở ứng suất cắt 747 Pa được thực hiện trên DHR-3 kiểm soát lưu biến kế quay ứng suất từ thiết bị TA. Bằng cách sử dụng dạng tấm song song 25mm và khoảng cách đo 1,8 mm. Mẫu này được làm nóng chảy trong khuôn ép ở 190°C trong 5 phút. Ứng suất rã 747 Pa được đưa lên mẫu trong điều kiện khí nitơ ở 190°C. Sự biến dạng căng (γ) được theo dõi theo hàm thời gian. Eta747 được tính toán từ sự biến dạng căng ở thời gian rã cân bằng.

j) Độ bền chống va đập Charpy

Độ bền chống va đập Charpy được xác định theo tiêu chuẩn ISO179 ở các nhiệt độ 23°C, 0°C và -30°C và được thể hiện theo đơn vị kJ/m².

k) Độ bền chịu áp suất

Độ bền chịu áp suất được đánh giá trên các ống SDR 11 32 mm được tạo ra bằng thiết bị ép đùn CINCINNATI theo tiêu chuẩn ISO 1167. Thời gian sai hỏng được xác định theo giờ.

l) LPL ước tính

Tuổi thọ của ống ở 50 năm được ước tính theo tiêu chuẩn ISO 9080 ở các nhiệt độ 20°C, 60°C và 80°C. Giới hạn dự đoán dưới (lower prediction limit - LPL) của mức ứng suất quan sát được của ống ở khoảng 50 năm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ so sánh (Comp.) 1-3 là loại PE100 sẵn có trên thị trường. Các mẫu này có thể được sử dụng để so sánh polyme về ứng dụng của ống với ống theo sáng chế.

Để tạo ra nhựa PE 4 so sánh và nhựa PE hai hình thái 1 theo sáng chế, quy trình và tiến trình polyme hóa thường là giống như quy trình và tiến trình của quy

trình tạo huyền phù đặc CX. Ngoài ra, chất xúc tác Ziegler-Natta được sử dụng. Dạng comonome được dùng bởi 1-buten. Tuy nhiên, các điều kiện vận hành phải tối ưu hóa với thiết kế polyme.

Chất xúc tác polyme hóa chất xúc tác tổ hợp của kim loại chuyển tiếp được gọi là Ziegler-Natta (ZN). Chất xúc tác Ziegler-Natta sẵn có trên thị trường được sử dụng. Nhựa polyetylen hai hình thái, sau đây gọi là nhựa cơ bản, được tạo ra theo quy trình polyme hóa huyền phù đặc hai giai đoạn và có tỷ lệ hỗn hợp của a) HDPE có trọng lượng phân tử thấp (LMW) có MFR₂ nằm trong khoảng từ 100 đến 700 g/10 phút, và tỷ trọng >0,970 g/cm³ và b) có trọng lượng phân tử cao (HMW) HDPE có MFR₅ 0,20-0,40 g/10 phút và tỷ trọng 0,940-0,960 g/cm³. Nhựa HDPE có trọng lượng phân tử thấp là homopolyme được polyme hóa trong bình phản ứng thứ nhất khi không có mặt comonome. Nhựa PE HMW được tạo ra trong bình phản ứng thứ hai là copolyme chứa hàm lượng 1-buten là 0,25 – 3,0% mol. Nhựa hai hình thái chứa phân đoạn homopolyme polyetylen thứ nhất với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 60% trọng lượng và phân đoạn copolyme polyetylen thứ hai với lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 50% trọng lượng.

Sản phẩm PE hai hình thái thu được từ bình phản ứng thứ hai được làm khô và bột thu được được chuyển vào bước vận hành hoàn thiện nơi nó được kết hợp với muối than 2-2,5% trọng lượng trong thiết bị ép đùn ở 210°C trong điều kiện khí nitơ với 2000 ppm Ca/Zn stearat và 3000 ppm chất cản trở phenol/phosphat ổn định và, sau đó được tạo viên tròn. Tỷ trọng và MFR thu được bằng cách sử dụng nhựa đã được tạo viên tròn này.

Ống bằng chất dẻo được tạo ra bằng cách ép đùn polyme đã được làm nóng chảy qua khuôn hình khuyên. Ống này được tạo ra bằng cách cho sản phẩm ép đùn đã được làm nóng chảy đi qua một ống thử cỡ và sau đó đến thùng làm mát nơi nước được phun lên bề mặt bên ngoài. Quá trình đóng rắn diễn tiến từ bề mặt bên ngoài hướng vào phía bên trong.

Các điều kiện polyme hóa và đặc tính polyme được thể hiện lần lượt trong Bảng 1-2. Kết quả thử nghiệm và các phân tích được thực hiện và ghi lại đối với hợp chất.

Bảng 1. Điều kiện polyme hóa của mẫu của ví dụ so sánh và mẫu của ví dụ theo sáng chế.

Đặc tính	Đơn vị	Mẫu	
		Mẫu so sánh 4	Mẫu 1 theo sáng chế
Homopolyme			
Tỷ lệ phân chia	%	51-53	53-56

Nhiệt độ	°C	81-85	81-85
Áp suất	Bar (KPa)	7,0-8,0 (70×10^2 - 80×10^2 KPa)	7,0-8,0 (70×10^2 - 80×10^2 KPa)
Tốc độ dòng hexan	L/h	32,5	30
Tốc độ dòng etylen	L/h	1436	1352
Tốc độ dòng hydro	NL/h	193	180
Tốc độ dòng chất xúc tác	g/h	1,79	1,6
Hợp chất muối copolyme			
Tỷ lệ phân chia	%	46-50	43-47
Nhiệt độ	°C	70-75	70-75
Áp suất	Bar (KPa)	1,5-3,0 ($1,5 \times 10^2$ – $3,0 \times 10^2$ KPa)	1,5-3,0 ($1,5 \times 10^2$ – $3,0 \times 10^2$ KPa)
Tốc độ dòng hexan	L/h	714	714
Tốc độ dòng etylen	L/h	2640	2332
Tốc độ dòng hydro	NL/h	2	1,5
Comonome	Kg/h	0,54	0,5
Dạng comonome	-	Bu-1	Bu-1

Mẫu của ví dụ so sánh (Comp.) 1-4 là các hỗn hợp của các giải pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này để tạo ra ống đáp ứng các điều kiện của PE100 và có trên thị trường bằng cách sử dụng công nghệ hai hình thái và đa hình thái với comonome Buten-1. Nhựa PE 4 so sánh và nhựa PE hai hình thái 1 theo sáng chế được tạo ra bằng cách sử dụng các điều kiện polyme hóa khác nhau. Mẫu 1 theo sáng chế thể hiện mức cân bằng tốt giữa độ bền chịu áp suất và SCG. Mẫu của ví dụ 1 theo sáng chế thể hiện độ bền chịu áp suất cao ở 20°C và MRS 11,2 mà đáp ứng các yêu cầu đối với PE112. Đặc tính này là theo ứng suất tại giới hạn chảy dẻo. Độ bền vững tuyệt vời quan sát được bằng Eta 747 đối với Mẫu 1 theo sáng chế. Ngoài ra, độ bền va đập theo thử nghiệm charpy ở các nhiệt độ 23, 0 và -30°C nằm trong phạm vi cao hơn so với hiệu quả của việc kết hợp 1-buten. $Mw_{2/1}$ theo mẫu 1 theo sáng chế ở khoảng cao hơn thể hiện tỷ lệ phần trăm trọng

lượng phân tử cao giữa copolymer HMW từ bình phản ứng thứ 2 và homopolymer từ bình phản ứng thứ 1. Ngoài ra, $MWD_{2/1}$ là độ rộng trong so sánh tỷ lệ giữa copolymer HMW từ bình phản ứng thứ 2 và homopolymer từ bình phản ứng thứ 1. Tất cả các kết quả đã chỉ ra các đặc tính khác biệt và ưu điểm của hỗn hợp copolymer etylen theo sáng chế so với hỗn hợp của các giải pháp kỹ thuật đã biết.

Bảng 2. Đặc tính polymer của các mẫu của Ví dụ 1, Ví dụ 2 và Ví dụ so sánh.

Đang tải dữ liệu...

Đặc tính	Đơn vị	Mẫu				
		Mẫu so sánh 1	Mẫu so sánh 2	Mẫu so sánh 3	Mẫu so sánh 4	Mẫu 1 theo sáng chế
Homopolymer						
MFR ₂	g/10 phút	NA	NA	NA	620	340
Hợp chất muối copolymer						
Tỷ trọng	g/cm ³	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
MFR ₅	g/10 phút	0,24	0,2	0,2	0,3	0,2
Thành phần 1-buten	% mol	0,57	0,7	0,78	1,09	0,8
Độ kết tinh	%	61,74	59,84	58,97	55,81	61,88
Mw	g/mol	259026	266033	268002	240291	258769
Mn	g/mol	10299	11467	12710	11659	10981
Mz	g/mol	1664192	1567258	1653331	1468631	1628926
Mw/Mn	-	25,15	23,2	21,09	20,61	23,57
Ứng suất tại giới hạn chảy dẻo	MPa	22,7	NA	21,07	20,74	24,1
Eta ₇₄₇	Pa.s	520	515	446	608	644
Charpy (23°C)	kJ/m ²	24,5	29,1	23,2	22,3	25,8
Charpy (0°C)	kJ/m ²	18,6	20,9	NA	NA	22,5
Charpy (-30°C)	kJ/m ²	10,2	9,46	NA	NA	10,3
Độ bền chịu áp suất ở 20°C, 12,4 Mpa	H	827	NA	275	168	2148
Thử nghiệm khía ống	H	1290	NA	581	798	3703
LPL ước lượng ở 50 năm	MPa	10,8	NA	10,6	10	11,2

Bảng 3. Thông tin về trọng lượng phân tử thu được bằng GPC của Mẫu so sánh 1-4 và Mẫu 1 theo sáng chế.

Mẫu	Kiểu	Đặc tính				
		Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	MWD	MWD _{2/1}	Mw _{2/1}
Mẫu so sánh 1	Kiểu 1	55547	6246	8,9	0,417	12,08
	Kiểu 2	671055	181053	3,7		
Mẫu so sánh 2	Kiểu 1	69115	6857	10,1	0,358	9,96
	Kiểu 2	688300	190622	3,6		
Mẫu so sánh 4	Kiểu 1	54420	6988	7,8	0,607	12,01
	Kiểu 2	653580	138365	4,7		
Mẫu 1 theo sáng chế	Kiểu 1	33509	5766	5,8	0,86	18,12
	Kiểu 2	607173	121546	5,0		
	Kiểu 2	545765	91003	6		

Các dấu hiệu được bộc lộ trong phần mô tả trên đây và trong phần Yêu cầu bảo hộ có thể, cả riêng rẽ và ở dạng kết hợp bất kỳ, là chất liệu để hiểu rõ sáng chế ở các dạng khác nhau của nó.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái chứa phân đoạn homopolyme polyetylen có trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 25000 đến 60000 g/mol và phân đoạn copolyme polyetylen có trọng lượng phân tử cao có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 200000 đến 1200000 g/mol, trong đó phân đoạn copolyme polyetylen có trọng lượng phân tử cao có hàm lượng comonome α -olefin có 4 đến 10 nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 0,25 đến 3% mol, trong đó:

hàm lượng của polyetylen có trọng lượng phân tử thấp tính theo tổng lượng hỗn hợp polyetylen hai hình thái nằm trong khoảng từ 40 đến 65% trọng lượng; và hỗn hợp polyetylen hai hình thái có tỷ lệ phân bố trọng lượng phân tử $MWD_{2/1}$ lớn hơn 0,7, trong đó:

$$MWD_{(2/1)} = MWD_{\text{copo}} / MWD_{\text{homo}}$$

với MWD_{copo} là phân bố trọng lượng phân tử của phân đoạn copolyme polyetylen có trọng lượng phân tử cao và MWD_{homo} là phân bố trọng lượng phân tử của phân đoạn homopolyme polyetylen có trọng lượng phân tử thấp và $Mw_{2/1}$ lớn hơn 15, trong đó:

$$Mw_{2/1} = Mw_{\text{copo}} / Mw_{\text{homo}}$$

trong đó Mw_{copo} là trọng lượng phân tử trung bình khối của phân đoạn copolyme polyetylen có trọng lượng phân tử cao và Mw_{homo} là trọng lượng phân tử trung bình khối của phân đoạn homopolyme polyetylen có trọng lượng phân tử thấp.

2. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 1, trong đó hỗn hợp polyetylen hai hình thái này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,945 đến 0,965 g/cm³ và MFR₅ nằm trong khoảng từ 0,10 đến 0,50 g/10 phút.

3. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hỗn hợp polyetylen hai hình thái này chứa từ 50 đến 60% trọng lượng của phân đoạn homopolyme polyetylen có trọng lượng phân tử thấp và từ 40 đến 50% trọng lượng của phân đoạn copolyme polyetylen có trọng lượng phân tử cao.
4. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó comonome α -olefin có 4 đến 10 nguyên tử cacbon được chọn từ 1-buten, 1-hexen, 1-octen, 1-dexen hoặc hỗn hợp của chúng, tốt hơn là 1-buten.
5. Ống làm bằng hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.