



(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)



1-0032875

(51)⁷ C08L 23/14; C08F 2/00

(13) B

(21) 1-2015-04047

(22) 11/02/2014

(86) PCT/EP2014/000374 11/02/2014

(87) WO 2014/173475 30/10/2014

(30) 13002102.5 22/04/2013 EP

(45) 25/08/2022 413

(43) 25/01/2016 334A

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

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

2. BOREALIS AG (AT)

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

(72) HEDESIU, Cristian (RO); ALASTALO, Kauno (FI).

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

(54) CHẾ PHẨM POLYPROPYLEN ĐA THÀNH PHẦN DÙNG CHO ỐNG, QUY

TRÌNH SẢN XUẤT CHẾ PHẨM NÀY VÀ VẬT PHẨM CHỨA CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm propylen đa thành phần thích hợp dùng cho ống, chế phẩm này chứa copolyme propylen đa thành phần (U) với ít nhất một comonome được chọn từ alpha-olefin có 2 hoặc 4 đến 8 nguyên tử cacbon với tổng lượng từ 4,0% mol đến 10,0% mol, trong đó chế phẩm này có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR₂ (2,16 kg, 230°C) từ 0,05 đến 1,00 g/10 phút được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133, hàm lượng xylen lạnh hòa tan (XCS) là 4,0% đến 17,0% khối lượng được xác định ở 25°C theo tiêu chuẩn ISO 16152, và chỉ số đa phân tán PI là từ 2,5 đến 4,0 Pa⁻¹ được xác định bằng các phép đo lưu biến theo các tiêu chuẩn ISO 6721-1 và ISO 6721-10. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất chế phẩm nêu trên và vật phẩm chứa chế phẩm này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polypropylen có sự cân bằng tốt giữa các đặc tính như các đặc tính cơ học bao gồm đặc tính va đập và độ cứng/độ dẻo, và có các đặc tính gia công tốt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Vật liệu polypropylen thường được sử dụng để dùng cho nhiều ứng dụng khác nhau của ống và khớp nối ống, như để vận chuyển chất lưu, ví dụ nước hoặc khí tự nhiên, mà trong quá trình vận chuyển chất lưu được tạo áp và/hoặc được gia nhiệt. Cụ thể, vật liệu polypropylen được sử dụng trong các ứng dụng để hàn chì và gia nhiệt, như ống áp lực nước nóng và nước lạnh trong nhà và các khớp nối, hệ thống gia nhiệt sàn và tường và khớp nối thiết bị tản nhiệt.

Do đó, copolyme propylen ngẫu nhiên là đặc biệt thích hợp để dùng cho các ống áp lực như ống nước nóng và ống công nghiệp vì các copolyme ngẫu nhiên có, không kể những đặc tính khác, tính năng va đập, độ cứng, độ bền rão tốt và đặc tính chậm rạn nứt và khả năng chịu áp lực trong thời gian dài.

Đã biết rõ rằng việc tăng một trong các đặc tính va đập hoặc độ cứng/độ dẻo sẽ làm giảm đặc tính còn lại.

Hơn nữa, các ống trên cơ sở copolyme propylen dùng cho các ứng dụng áp lực nước nóng và nước lạnh thường được tạo màu ví dụ xanh lục, ghi, xanh lam, và trắng v.v.. Các chất màu khác nhau có tác dụng tạo nhân khác nhau ở các copolyme propylen ngẫu nhiên và sự thay đổi về cường độ tác dụng giữa màu này với màu kia sẽ dẫn đến các thay đổi về kích thước do sự khác nhau về độ co đi kèm với sự tạo nhân. Mong muốn thu được vật liệu có đặc tính cơ về cơ bản không phụ thuộc vào màu.

Khả năng gia công như tốc độ đầu ra của quá trình ép đùn trong quy trình sản xuất ống và thời gian chu trình ngắn hơn đối với quy trình đúc phun khớp nối vốn cần phải có khả năng áp dụng trong công nghiệp, cũng như chất lượng bề mặt của ống và/hoặc khớp nối thành phẩm.

WO 00/68315 (EP 1 183 307) bộc lộ polyme đồng nhất có nhân và copolyme dị pha của propylen và sử dụng chúng trong các ứng dụng khác nhau chủ yếu tập trung vào các ứng dụng đúc khuôn. Tỷ lệ dòng nóng chảy lớn của chế phẩm không tạo thuận lợi cho các ứng dụng ống.

WO 99/24479 của Borealis bộc lộ polyme propylen có nhân, tuy nhiên các ví dụ bộc lộ polyme propylen đồng nhất và copolyme propylen dị pha. Các copolyme propylen dị pha được cho là “cứng” (ví dụ 9 và 10, ví dụ môđun uốn bằng khoảng 1500 và 1600 MPa), nhờ đó chúng thích hợp để dùng cho các ống thoát nước.

WO 2006/010414 bộc lộ chế phẩm copolyme propylen thích hợp dùng cho màng mỏng và ống. Chế phẩm này không chứa copolyme ngẫu nhiên bất kỳ.

WO 2003/016553 đề cập đến chế phẩm được sử dụng cho màng mỏng và sợi có tỷ lệ dòng nóng chảy (230°C, 2,16kg) là 16g/10 phút hoặc lớn hơn. Chế phẩm này được tạo ra bởi hệ chất xúc tác trên cơ sở hợp chất metaloxen.

EP 885 926 đề cập đến chế phẩm có tỷ lệ dòng nóng chảy là 0,6g/10 phút hoặc lớn hơn thích hợp cho các ứng dụng yêu cầu tính trong suốt, độ bền ứng suất gây vết trắng và độ bền va đập tốt ở nhiệt độ thấp. Tất cả các ví dụ đều có MFR₂ lớn hơn 1,0g/10 phút trừ ví dụ 6 có MFR₂ bằng 0,6g/10 phút. Số liệu trong Bảng 1 cho thấy rằng ví dụ 6 có lượng đơn vị etylen là 9,1% khối lượng hoặc 13% mol.

Vẫn có nhu cầu liên tục về các chế phẩm copolyme propylen mới có sự cân bằng đặc tính cơ học tốt, đáp ứng được các nhu cầu ngày càng tăng đối với các ứng dụng ống, cụ thể là đối với các ứng dụng ống áp lực, tốt hơn nữa là cho các ứng dụng ống áp lực nước nóng và nước lạnh.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất chế phẩm polypropylen đa thành phần mới có độ thích hợp cao để dùng cho ống, tốt hơn là cho ống áp lực nước nóng và nước lạnh. Sáng chế còn đề xuất vật phẩm, tốt hơn là ống, tốt hơn là ống áp lực, tốt hơn nữa là ống áp lực cho các ứng dụng nước nóng và nước lạnh, hoặc khớp nối dùng cho ống chứa chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế.

Sáng chế cũng đề xuất, trong phạm vi sáng chế, chế phẩm polypropylen đa thành phần thích hợp dùng cho ống, chế phẩm này chứa:

copolyme propylen đa thành phần (U) với ít nhất một comonome được chọn từ alpha-olefin có 2 hoặc 4 đến 8 nguyên tử cacbon với tổng lượng từ 4,0% mol đến 10,0% mol,

trong đó chế phẩm polypropylen đa thành phần này có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR₂ (2,16kg, 230°C) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,00 g/10 phút được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133, hàm lượng xylen lạnh hòa tan (XCS) nằm trong khoảng từ 4,0% đến 17,0% khối lượng được xác định ở 25°C theo tiêu chuẩn ISO 16152, và

chỉ số đa phân tán PI nằm trong khoảng từ 2,5 đến 4,0 Pa⁻¹ được xác định bằng phép đo lưu biến theo các tiêu chuẩn ISO 6721-1 và ISO 6721-10 như được mô tả dưới đây theo các phương pháp xác định.

Ngoài ra, sáng chế còn đề xuất vật phẩm, tốt hơn là ống, tốt hơn là ống áp lực, hoặc khớp nối dùng cho ống chứa chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế như được xác định ở trên bao gồm các phương án ưu tiên bất kỳ và các phương án khác của nó.

Mô tả chi tiết sáng chế

Định nghĩa

Copolyme propylen trong bản mô tả được hiểu là polyme về cơ bản chứa các đơn vị monome và các đơn vị comonome propylen, trong đó các đơn vị comonome có tổng lượng ít nhất là 0,1% mol.

Copolyme propylen ngẫu nhiên có nghĩa là copolyme của các đơn vị monome và các đơn vị comonome propylen trong đó các đơn vị comonome được phân bố ngẫu nhiên trong chuỗi polyme. Copolyme ngẫu nhiên không chứa pha polyme đàn hồi phân tán trong đó.

Như người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực đã biết, copolyme ngẫu nhiên khác với polypropylen dị pha là copolyme propylen chứa thành phần nền copolyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên (1) và thành phần copolyme đàn

hồi (2) của propylen có một hoặc nhiều copolyme của etylen và C₄-C₈ alpha-olefin, trong đó thành phần copolyme đàn hồi (vô định hình) (2) được phân tán trong polyme nền copolyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên (1).

Do đó, polyme propylen đồng nhất có nghĩa là polyme về cơ bản chứa các đơn vị monome propylen. Do các yêu cầu của quá trình polyme hóa quy mô lớn, có thể có khả năng polyme propylen đồng nhất gồm lượng nhỏ các đơn vị comonome, mà thường là dưới 0,1% mol, tốt hơn là dưới 0,05% mol, tốt nhất là dưới 0,01% mol polyme propylen đồng nhất.

Chất tạo nhân trong bản mô tả có nghĩa là hợp chất hoặc chế phẩm được thêm vào với mục đích làm tăng tốc độ kết tinh bên trong polyme rắn và dẫn đến mức độ kết tinh tăng (và thường là với kích thước tinh thể thấp hơn) của polyme rắn.

Ổng áp lực dùng cho các ứng dụng nước nóng và nước lạnh có nghĩa đã biết trong lĩnh vực sử dụng của ống polypropylen và điều này có nghĩa là người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực thường chấp nhận các yêu cầu về đặc tính đối với ống có thể sử dụng trong các ứng dụng này.

Thông thường, polyme propylen chứa ít nhất là hai phần (thành phần) polyme propylen, mà được tạo ra trong các điều kiện polyme hóa khác nhau dẫn đến khối lượng phân tử (trung bình khối) khác nhau và/hoặc lượng comonome khác nhau ở các phần này, tốt hơn là được tạo ra bằng cách polyme hóa trong nhiều giai đoạn polyme hóa với các điều kiện polyme hóa khác nhau, được gọi là “đa thành phần”. Tiền tố “đa” chỉ số lượng các phần polyme khác nhau mà polyme propylen có. Lấy ví dụ về polyme propylen đa thành phần, polyme propylen chỉ chứa hai phần được gọi là “hai thành phần”, trong khi đó polyme propylen chỉ chứa ba phần được gọi là “ba thành phần”.

Do đó, thuật ngữ “khác nhau” nghĩa là các phần polyme propylen khác nhau ở ít nhất một đặc tính, tốt hơn là khác nhau ở khối lượng phân tử trung bình khối hoặc lượng comonome hoặc cả hai, tốt hơn nữa nếu ít nhất là khác nhau ở khối lượng phân tử trung bình khối.

Dạng đường cong phân bố khối lượng phân tử, tức là hình dạng bên ngoài của đồ thị phần khối lượng polyme dưới dạng hàm khối lượng phân tử của nó, của polyme

propylen đa thành phần ít nhất là được mở rộng một cách rõ rệt so với đường cong của từng phần riêng rẽ.

Đã biết rằng tỷ lệ dòng nóng chảy (MFR) của polyme là số biểu thị của khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) của polyme, MFR càng cao, Mw của polyme càng thấp và, một cách tương ứng, MFR càng thấp, Mw của polyme càng cao.

Bất ngờ khi nhận thấy rằng chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế có sự cân bằng đặc tính tốt giữa các đặc tính cơ học như đặc tính môđun uốn và đặc tính va đập, như có thể thấy từ độ bền va đập tạo rãnh Charpy ở nhiệt độ lạnh 0°C và tốt hơn là ở nhiệt độ trong phòng. Sự cân bằng giữa môđun uốn và độ bền va đập tạo rãnh Charpy ở nhiệt độ lạnh tạo ra độ dẻo phù hợp và đặc tính va đập tốt cho chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế làm cho nó rất thích hợp để dùng cho ống, tốt hơn là dùng cho ống áp lực, tốt hơn nữa là dùng cho ống áp lực nước nóng và nước lạnh. Tốt hơn nữa là, chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế thể hiện độ bền rão cho phép thích hợp như có thể thấy từ ứng suất kéo. Tốt hơn nữa là, chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế có khả năng chịu áp suất có lợi cần cho các ứng dụng của ống áp lực. Chế phẩm polypropylen đa thành phần tốt hơn nếu cũng có đặc tính gia công tốt đối với quá trình ép đùn ống và/hoặc chu trình của khớp nối được đúc. Ống hoặc khớp nối thành phẩm thu được có đặc tính co ngót đồng nhất và chất lượng bề mặt tốt.

Chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế và vật phẩm, tốt hơn là ống và/hoặc khớp nối được mô tả thêm dưới đây với các phương án ưu tiên có thể khái quát hóa và các nhóm phụ của nó và có các đặc tính và khoảng đặc tính ưu tiên của nó. “Có thể khái quát hóa” trong bản mô tả có nghĩa là bất kỳ trong số các phương án ưu tiên, nhóm phụ, đặc tính và khoảng đặc tính nào của chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế đều có thể được kết hợp cùng nhau, và theo thứ tự bất kỳ.

Không ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, được tin rằng ít nhất là lượng comonome và lượng chất hòa tan lạnh (XCS) của chế phẩm polypropylen đa thành phần góp phần vào sự cân bằng đặc tính tốt giữa đặc tính môđun uốn và đặc tính va đập, cũng như khả năng chịu áp, theo sáng chế.

Tốt hơn là, chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế chứa copolyme propylen đa thành phần (U) chứa:

- (A) từ 75% đến 98% khối lượng chế phẩm copolyme propylen ngẫu nhiên (X) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút, hoặc lượng đơn vị comonome nằm trong khoảng từ 2,0% mol đến 12,0% mol, hoặc cả hai; và
- (B) từ 2% đến 25% khối lượng copolyme propylen (Y), trong đó comonome được chọn từ ít nhất một trong các nhóm chứa etylen và C_4 - C_8 alpha-olefin và do đó tốt hơn nếu copolyme propylen (Y) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,1 g/10 phút, hoặc lượng đơn vị comonome nằm trong khoảng từ 9,0% mol đến 40,0% mol, hoặc cả hai.

Trong phần mô tả dưới đây, định nghĩa về thành phần theo sáng chế theo cách khác có thể được viết tắt trong đó chữ cái (U), (X), (Y), (V), (W) v.v. chỉ thành phần tương ứng. Ví dụ, “chế phẩm copolyme propylen ngẫu nhiên (X)” còn được viết ngắn gọn thành “chế phẩm copolyme propylen (X)” hoặc “chế phẩm copolyme (X), và, tương tự, “copolyme propylen đa thành phần (U)” rút gọn thành “copolyme propylen (U)”.

Tốt hơn nếu chế phẩm copolyme propylen (X) và copolyme propylen (Y) khác nhau về lượng comonome và/hoặc về giá trị MFR_2 , tốt hơn nếu chế phẩm copolyme propylen (X) và copolyme propylen (Y) có ít nhất là các giá trị MFR_2 khác nhau, tốt hơn nữa nếu ít nhất là khác nhau về lượng comonome và giá trị MFR_2 .

Sự kết hợp của chế phẩm copolyme propylen (X) và copolyme propylen (Y) là có lợi để nhận được lượng comonome và hàm lượng xylen lạnh hòa tan (XCS) của chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế, và do đó góp phần vào sự cân bằng đặc tính tốt giữa đặc tính môđun uốn và đặc tính va đập, cũng như là khả năng chịu áp suất, theo sáng chế.

Tốt hơn nếu chế phẩm copolyme propylen (X) chứa ít nhất hai thành phần polyme propylen có ít nhất là MFR_2 khác nhau hoặc lượng comonome khác nhau và được chọn từ polyme propylen đồng nhất và copolyme propylen, với điều kiện là ít nhất một trong hai thành phần là copolyme propylen ngẫu nhiên, tốt hơn nếu cả hai trong số hai thành phần polyme propylen là copolyme propylen ngẫu nhiên.

Do đó, tốt hơn nếu chế phẩm polyme đa thành phần theo sáng chế chứa copolyme propylen đa thành phần (U) mà gồm chế phẩm copolyme propylen (X) chứa

từ 30% đến 60% khối lượng là polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5,0 g/10 phút; và

từ 40% đến 70% khối lượng là polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W), có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,60 g/10 phút; với điều kiện là ít nhất một trong số polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) và polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) là copolyme propylen ngẫu nhiên.

Polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) và polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) khác nhau về lượng comonome và/hoặc về giá trị MFR₂, và tốt hơn nếu MFR₂ của polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) cao hơn MFR₂ của polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W), và tùy ý, và tốt hơn nếu MFR₂ của polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) cao hơn MFR₂ của copolyme propylen (Y).

Ít nhất là, tốt hơn nếu polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) là copolyme propylen ngẫu nhiên.

Tốt hơn nữa nếu chế phẩm polyme đa thành phần theo sáng chế chứa copolyme propylen (U) đa thành phần mà gồm chế phẩm copolyme propylen (X) chứa:

từ 30% đến 60% khối lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5,0 g/10 phút, hoặc lượng đơn vị comonome nằm trong khoảng từ 1,0% mol đến 6,0% mol, hoặc cả hai; và

từ 40% đến 70% khối lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,60 g/10 phút, hoặc lượng đơn vị comonome nằm trong khoảng từ 3,0% mol đến 12,0% mol, hoặc cả hai.

Dưới đây, các định nghĩa về đặc tính MFR ưu tiên và lượng comonome được đưa ra cho thành phần copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) và thứ hai (W) được ưu tiên, tuy nhiên, các định nghĩa về đặc tính MFR áp dụng ngang bằng với polyme propylen đồng nhất thứ nhất (V) và thứ hai (W), theo thứ tự.

Copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) là khác nhau về lượng comonome và/hoặc về giá trị MFR_2 , tốt hơn nếu copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) có ít nhất là các giá trị MFR_2 khác nhau, tốt hơn nữa nếu ít nhất là khác nhau ở lượng comonome và giá trị MFR_2 .

Tốt hơn nếu mỗi trong số copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V), copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) và copolyme propylen (Y) có MFR_2 và/hoặc lượng comonome khác nhau, tốt hơn nữa nếu ít nhất là MFR_2 khác nhau, tốt nhất là MFR_2 khác nhau và lượng comonome khác nhau.

Tốt hơn nếu MFR_2 của chế phẩm copolyme propylen (X) cao hơn MFR_2 của copolyme propylen (Y) và/hoặc lượng comonome của chế phẩm copolyme propylen (X) thấp hơn lượng comonome của copolyme propylen (Y). Tốt hơn nữa nếu MFR_2 của chế phẩm copolyme propylen (X) cao hơn MFR_2 của copolyme propylen (Y) và lượng comonome của chế phẩm copolyme propylen (X) thấp hơn lượng comonome của copolyme propylen (Y).

Tốt hơn nữa nếu MFR_2 của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) cao hơn MFR_2 của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) và MFR_2 của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) cao hơn MFR_2 của copolyme propylen (Y); và/hoặc lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) thấp hơn lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) và lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) thấp hơn lượng comonome của copolyme propylen (Y).

Thậm chí tốt hơn nữa nếu MFR_2 của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) cao hơn MFR_2 của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) và MFR_2 của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) cao hơn MFR_2 của copolyme propylen (Y) và lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) thấp hơn lượng comonome

của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W), và lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) thấp hơn lượng comonome của copolyme propylen (Y).

Chế phẩm polyme (X) có thể chứa phần tiền polyme. Trong trường hợp có mặt phần tiền polyme, phần này được tính theo lượng (% khối lượng) của chế phẩm copolyme propylen (X), tốt hơn nữa nếu là theo lượng (% khối lượng) của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V). Phần tiền polyme có thể là polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme.

Chế phẩm polypropylen đa thành phần tùy ý chứa chất tạo nhân (Z).

Do đó, chất tạo nhân (Z) ưu tiên có thể được kết hợp với chế phẩm polypropylen đa thành phần bằng cách bổ sung một phần hoặc toàn bộ chất tạo nhân (Z) được ưu tiên một cách riêng rẽ (ví dụ bằng kỹ thuật pha trộn đã biết) vào copolyme propylen đa thành phần (U). Hoặc, một phần hoặc toàn bộ các chất tạo nhân (Z) được ưu tiên có thể được kết hợp vào chế phẩm polypropylen đa thành phần bằng cách có mặt trong bất kỳ hoặc tất cả trong số các thành phần polypropylen của copolyme propylen đa thành phần (U) nêu trên, cụ thể là trong chế phẩm copolyme (X), tốt hơn là trong copolyme propylen thứ nhất (V) và/hoặc trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W), tốt hơn nữa là trong cả hai copolyme propylen thứ nhất (V) và thứ hai (W); và/hoặc trong copolyme propylen (Y), tốt hơn nữa là trong copolyme propylen thứ nhất (V) và trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) của chế phẩm copolyme propylen (X), cũng như trong copolyme propylen (Y).

Do đó, chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế bao gồm, tốt hơn là gồm có, copolyme propylen đa thành phần (U), tùy ý, và ưu tiên, chất tạo nhân (Z) và tùy ý còn có các chất phụ gia.

Còn tốt hơn nữa là, copolyme propylen đa thành phần (U) của chế phẩm polypropylen đa thành phần gồm có chế phẩm copolyme propylen (X) đã nêu, copolyme propylen (Y), tùy ý, và ưu tiên, chất tạo nhân (Z) và tùy ý còn có các chất phụ gia.

Còn tốt hơn nữa là chế phẩm copolyme propylen (X) của copolyme propylen đa thành phần (U) đã nêu của chế phẩm polypropylen đa thành phần chứa copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V), copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W), tùy ý, và ưu tiên, chất tạo nhân (Z) và tùy ý còn có các chất phụ gia. Ngoài ra, tốt hơn là,

copolyme propylen (Y) đã nêu chứa copolyme propylen (Y) và tùy ý, và ưu tiên, chất tạo nhân (Z) và tùy ý còn có các chất phụ gia.

Lượng chất tạo nhân (Z) ưu tiên trong chế phẩm polypropylen đa thành phần, khi có mặt, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10.000 ppm theo khối lượng (nghĩa là phần triệu tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen đa thành phần (100% khối lượng), tốt hơn là tính theo lượng kết hợp của copolyme propylen đa thành phần (U) và chất tạo nhân (Z), còn được viết ngắn gọn trong bản mô tả là ppm). Lượng này là tổng toàn bộ lượng chất tạo nhân (Z) có mặt trong chế phẩm polypropylen đa thành phần. Tức là, lượng này có thể là tổng của lượng thu được từ sự kết hợp chất tạo nhân (Z) riêng rẽ với copolyme propylen (U) và/hoặc thu được từ lượng bất kỳ của chất tạo nhân (Z) có mặt từ đầu trong copolyme propylen (U), tức là trong chế phẩm copolyme propylen (X), tốt hơn là trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) và/hoặc trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W), và/hoặc trong copolyme propylen (Y), ở thời điểm chế phẩm được tạo thành.

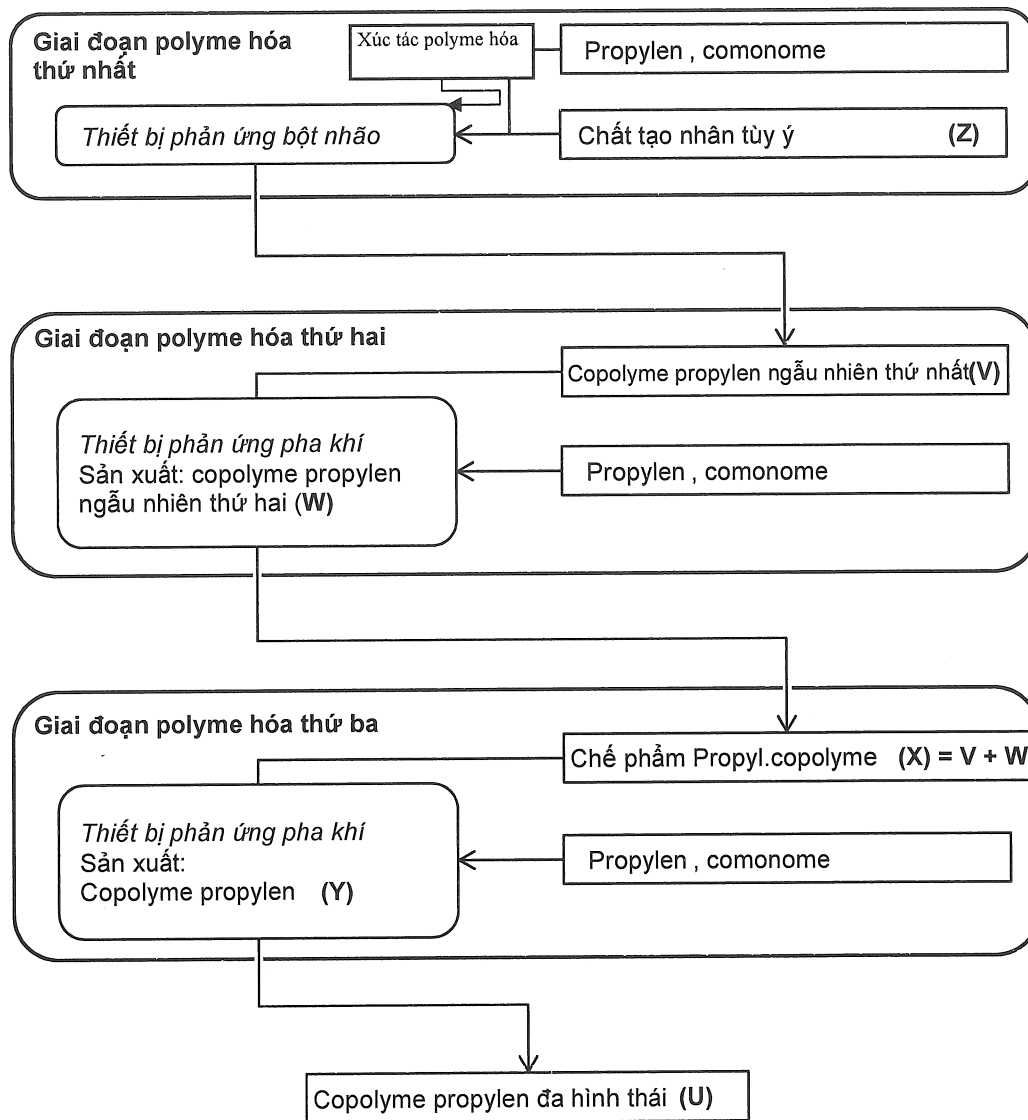
Ưu tiên là chất tạo nhân (Z) có mặt trong chế phẩm polypropylen đa thành phần. Được tin rằng chất tạo nhân (Z) góp phần vào sự cân bằng đặc tính tốt giữa đặc tính môđun uốn và đặc tính va đập, cũng như khả năng chịu áp, theo sáng chế.

Copolyme propylen đa thành phần (U) có thể gồm một, hai hoặc nhiều loại, tốt hơn là một hoặc hai loại, tốt nhất là một loại comonome.

Tốt hơn là các comonome của copolyme propylen đa thành phần (U) được chọn từ C₂ và C₄ đến C₆ alpha-olefin. Comonome được đặc biệt ưu tiên là etylen.

Tốt hơn nữa nếu chế phẩm polypropylen theo sáng chế là copolyme propylen đa thành phần (U) mà là copolyme propylen có etylen comonome.

Sơ đồ 1 là lưu đồ tổng quát minh họa quy trình sản xuất ưu tiên để sản xuất chế phẩm polypropylen đa thành phần ưu tiên nhất theo sáng chế và thành phần polypropylen được ưu tiên của nó.



Sơ đồ 1.

Chế phẩm polyme polypropylen đa thành phần theo sáng chế cũng có thể được xác định bởi định nghĩa về sản phẩm được sản xuất bởi quy trình, có định nghĩa đã biết trong sáng chế đã nộp.

Do đó, ngang bằng theo cách khác với các nhóm phụ ưu tiên ở trên, chế phẩm polypropylen đa thành phần bao gồm copolyme propylen đa thành phần (U) chứa ít nhất một comonome được chọn từ alpha-olefin có 2 hoặc 4 đến 8 nguyên tử cacbon với tổng lượng nằm trong khoảng từ 4,0% mol đến 10,0% mol trong đó chế phẩm polypropylen đa thành phần có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR₂ (2,16kg, 230°C) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,00 g/10 phút được xác định theo ISO 1133, hàm lượng xylen lạnh hòa tan (XCS)

nằm trong khoảng từ 4,0% đến 17,0% khối lượng được xác định ở 25°C theo tiêu chuẩn ISO 16152, trong đó chế phẩm polypropylen đa thành phần có thể nhận được bởi quy trình nhiều giai đoạn, trong đó propylen và ít nhất là một comonome được chọn từ alpha-olefin có 2 hoặc 4 đến 8 nguyên tử cacbon được polyme hóa với sự có mặt của:

- (I) thành phần chất xúc tác rắn chứa magie halogenua, titan halogenua và chất cho điện tử bên trong; và
- (II) chất đồng xúc tác chứa nhôm alkyl và tùy ý chất cho điện tử bên ngoài; và
- (III) tùy ý, chất tạo nhân (Z), tốt hơn là chất tạo nhân dạng polyme (Z), tốt hơn nếu chất tạo nhân (Z) có mặt và tốt hơn là polyme của hợp chất vinyl có công thức 1 như sẽ được xác định dưới đây, tốt hơn nữa là polyme của vinyl xyclohexan và/hoặc 3-metyl-1-buten, tốt hơn nữa là polyme của vinyl xyclohexan;

quy trình nhiều giai đoạn này gồm các bước:

- (A) polyme hóa liên tục propylen, tùy ý comonome được chọn từ nhóm gồm etylen và ít nhất một C₄-C₈ alpha-olefin, trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất bằng cách đưa dòng propylen, hydro và tùy ý comonome đã nêu vào giai đoạn polyme hóa thứ nhất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C và áp suất nằm trong khoảng từ 40 đến 65 bar (4 đến 6,5 MPa) để tạo ra polyme propylen thứ nhất (V), trong đó polyme propylen thứ nhất (V) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR₂ (2,16kg, 230°C; tiêu chuẩn ISO 1133) nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5,0 g/10 phút;
- (B) rút dòng chứa polyme propylen thứ nhất (V) từ giai đoạn polyme hóa thứ nhất và chuyển dòng này vào giai đoạn polyme hóa thứ hai;
- (C) polyme hóa propylen với sự có mặt của polyme propylen thứ nhất (V) trong giai đoạn polyme hóa thứ hai ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65 đến 90°C và áp suất nằm trong khoảng từ 19 đến 25 bar (1,9 đến 2,5 MPa) bằng cách đưa dòng propylen, hydro, và tùy ý ít nhất một comonome, để tạo ra chế phẩm copolyme (X) của polyme propylen thứ nhất (V) và polyme propylen thứ hai (W); với điều kiện là ít nhất một trong số polyme thứ nhất (V) và thứ hai (W) là copolyme propylen ngẫu nhiên;

chế phẩm copolyme (X) đã nêu chứa

từ 30% đến 60% khối lượng là polyme propylen thứ nhất (V) và từ 40% đến 70% khối lượng là polyme propylen thứ hai (W) đối với chế phẩm copolyme (X),

trong đó chế phẩm copolyme (X) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút, thấp hơn MFR_2 của polyme thứ nhất (V);

(D) rút dòng chứa chế phẩm copolyme (X) từ giai đoạn polyme hóa thứ hai và chuyển dòng này vào giai đoạn polyme hóa thứ ba;

(E) polyme hóa propylen và ít nhất một comonome với sự có mặt của chế phẩm copolyme (X) trong giai đoạn polyme hóa thứ ba ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65 đến 90°C và áp suất nằm trong khoảng từ 10 đến 100 bar (1 đến 10 MPa) bằng cách đưa dòng propylen, hydro, và ít nhất là một comonome vào, để tạo ra copolyme propylen đa thành phần (U) chứa chế phẩm copolyme (X) và thành phần copolyme propylen (Y) khác, trong đó copolyme propylen đa thành phần (U) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,00 g/10 phút;

trong đó copolyme propylen đa thành phần (U) chứa từ 75% đến 98% khối lượng, tốt hơn là từ 85% đến 95% khối lượng chế phẩm copolyme (X) và từ 2% đến 25% khối lượng, tốt hơn là từ 5% đến 15% khối lượng copolyme propylen (Y); và

trong đó, lượng comonome của copolyme propylen (Y) nằm trong khoảng từ 9,0% mol đến 40% mol;

(F) rút liên tục dòng chứa copolyme propylen đa thành phần (U) từ giai đoạn polyme hóa thứ ba và tùy ý trộn copolyme propylen đa thành phần (U) với chất phụ gia; và

(G) ép đùn copolyme propylen đa thành phần (U) thành các viên.

Tốt hơn nữa là chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế có thể thu được bằng quy trình nhiều giai đoạn như được xác định ở trên còn gồm bước (AA) trước bước (A), trong đó:

(AA) polyme hóa hợp chất vinyl có công thức (1) như được xác định ở trên hoặc dưới đây, tốt hơn là vinylxyclohexan (VCH) với sự có mặt của hệ chất xúc tác gồm thành phần chất xúc tác rắn (I) để thu được hệ chất xúc tác được cải biến mà là hỗn hợp phản ứng chứa thành phần chất xúc tác rắn (I) và polyme được tạo ra

của hợp chất vinyl có công thức (1), tốt hơn nếu, và trong đó, tỷ lệ khối lượng (g) của polyme của hợp chất vinyl có công thức (1) với thành phần chất xúc tác rắn (I) lên đến 5 (5:1), tốt hơn là lên đến 3 (3:1), tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,5 (1:2) đến 2 (2:1), và hệ chất xúc tác được cải biến thu được được cấp cho bước polyme hóa (A) của quy trình nhiều giai đoạn để sản xuất copolyme propylen đa thành phần (U).

Tốt hơn là chế phẩm polypropylen đa thành phần, tốt hơn nữa là copolyme propylen đa thành phần (U), có các đặc tính sau đây. Được hiểu là các nhóm phụ và/hoặc các khoảng đặc tính được ưu tiên dưới đây có thể được kết hợp theo thứ tự bất kỳ:

a) MFR

Chế phẩm polypropylen đa thành phần, tốt hơn nữa là copolyme propylen (U) theo sáng chế có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR₂ (2,16kg, 230°C) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,00 g/10 phút, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,10 đến 0,70 g/10 phút, tốt hơn nữa là từ 0,15 đến 0,50 g/10 phút, và tốt nhất là từ 0,18 đến 0,40 g/10 phút, như được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133.

b) Hàm lượng XCS

Ngoài ra, chế phẩm polypropylen đa thành phần, tốt hơn nữa là copolyme propylen (U), theo sáng chế có hàm lượng xylen lạnh hòa tan (XCS) nằm trong khoảng từ 4,0% đến 17,0% khối lượng, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 5,0% đến 15,0% khối lượng, và tốt nhất là từ 6,0% đến 13,5% khối lượng so với khối lượng của copolyme propylen ngẫu nhiên đa thành phần, như được xác định ở 25°C theo tiêu chuẩn ISO 16152.

c) Hàm lượng XCU

Ngoài ra, chế phẩm polypropylen đa thành phần, tốt hơn nữa là copolyme propylen (U), theo sáng chế tốt hơn nếu có hàm lượng chất không tan lạnh (XCU) nằm trong khoảng từ 83,0% đến 96,0% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 85,0% đến 95,0% khối lượng, và tốt nhất là từ 86,5% đến 94,0% khối lượng theo khối lượng copolyme propylen ngẫu nhiên đa thành phần, như được xác định ở 25°C theo tiêu chuẩn ISO 16152.

d) Chỉ số đa phân tán

Chế phẩm polypropylen đa thành phần, tốt hơn nữa là copolyme propylen (U), theo sáng chế có chỉ số đa phân tán (PI) nằm trong khoảng từ 2,5 đến 4,0 Pa^{-1} , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,9 đến 3,9 Pa^{-1} , và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 3,1 đến 3,8 Pa^{-1} , được xác định bằng phép đo lưu biến như được mô tả dưới đây trong phần ví dụ.

e) Nhiệt độ kết tinh

Ngoài ra, tốt hơn là chế phẩm polypropylen đa thành phần, tốt hơn nữa là copolyme propylen (U) theo sáng chế, có nhiệt độ kết tinh T_c ít nhất là 110°C, tốt hơn nữa là ít nhất là 112°C, và tốt nhất là ít nhất là 114°C, như được xác định theo các tiêu chuẩn ISO 11357-1, -2, và -3. Nhìn chung, nhiệt độ kết tinh T_c không cao hơn 130°C.

f) Độ bền va đập tạo rãnh Charpy ở 0°C

Tốt hơn là chế phẩm polypropylen đa thành phần, tốt hơn nữa là copolyme propylen (U), theo sáng chế có độ bền va đập tạo rãnh Charpy (NIS) ở 0°C là ít nhất 4,0 kJ/m^2 , tốt hơn nữa là ít nhất 5,0 kJ/m^2 , còn tốt hơn nữa là ít nhất 6,0 kJ/m^2 , thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất 7,0 kJ/m^2 và tốt nhất là ít nhất 8,0 kJ/m^2 , như được xác định theo tiêu chuẩn ISO 179/1eA:2000 sử dụng mẫu thử được đúc phun tạo rãnh. Nhìn chung, độ bền va đập tạo rãnh Charpy (NIS) ở 0°C không lớn hơn 40 kJ/m^2 .

g) Độ bền va đập tạo rãnh Charpy ở 23°C

Tốt hơn là chế phẩm polypropylen đa thành phần, tốt hơn nữa là copolyme propylen (U), theo sáng chế có độ bền va đập tạo rãnh Charpy (NIS) ở 23°C là ít nhất 30 kJ/m^2 , tốt hơn nữa là ít nhất 40 kJ/m^2 , và tốt nhất là ít nhất 50 kJ/m^2 , như được xác định theo tiêu chuẩn ISO 179/1eA:2000 sử dụng mẫu thử được đúc phun tạo rãnh. Nhìn chung, độ bền va đập tạo rãnh Charpy (NIS) ở 23°C không lớn hơn 130 kJ/m^2 .

h) Môđun uốn

Tốt hơn là chế phẩm polypropylen đa thành phần, tốt hơn nữa là copolyme propylen (U), theo sáng chế có môđun uốn là ít nhất 700 MPa, tốt hơn nữa là ít nhất 750 MPa, tốt hơn nữa là ít nhất 800 MPa, tốt hơn nữa là ít nhất 830 MPa, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 178 ở tốc độ thử nghiệm 2 mm/phút và lực bằng 100 N lên mẫu thử nghiệm có kích thước 80x10x4,0 mm³ (chiều dài x chiều rộng x độ dày) được tạo ra bằng cách đúc phun theo tiêu chuẩn EN ISO 1873-2. Giới hạn trên của môđun uốn thường không vượt quá 1400 MPa, và tốt hơn là bằng 1200 MPa hoặc thấp hơn. Chế phẩm polypropylen tốt nhất là có môđun uốn nằm trong khoảng từ 830 đến 1100 MPa.

i) Ứng suất kéo tại điểm chảy dẻo

Chế phẩm polypropylen đa thành phần, tốt hơn nữa là copolyme propylen (U), theo sáng chế tốt hơn nếu có ứng suất kéo tại điểm chảy dẻo là ít nhất 20 MPa, tốt hơn nữa là ít nhất 22 MPa, và tốt nhất là ít nhất 24 MPa, như được xác định theo tiêu chuẩn ISO 527-2:1996 sử dụng mẫu thử nghiệm đúc phun kiểu 1A được điều chế theo tiêu chuẩn ISO 527-2:1996. Nhìn chung, ứng suất kéo tại điểm chảy dẻo là không lớn hơn 40 MPa.

j) Lượng comonome

Ít nhất một comonome của copolyme propylen đa thành phần (U) theo sáng chế được chọn từ các alpha-olefin có 2 hoặc từ 4 đến 8 nguyên tử cacbon với tổng lượng từ 3,5% mol đến 12,0% mol, tốt hơn là từ 4,0 đến 10,0% mol, tốt hơn nữa là từ 4,5% mol đến 9,0% mol, tốt nhất là từ 5,0% mol đến 9,0% mol, tính theo tổng lượng của các đơn vị monome trong copolyme propylen đa thành phần (U).

k) Quan hệ giữa nhiệt độ kết tinh T_c và lượng comonome

Tốt hơn là chế phẩm polypropylen đa thành phần, tốt hơn nữa là copolyme propylen (U), theo sáng chế có mối quan hệ giữa nhiệt độ kết tinh T_c và lượng comonome như sau: $T_c \times$ lượng comonome của copolyme propylen đa thành phần (U) là ít nhất 400°C % mol, tốt hơn nữa là ít nhất 450°C % mol, và tốt nhất là ít nhất 480°C % mol, và không lớn hơn 1500°C % mol.

l) Hàm lượng chế phẩm copolyme (X) của copolyme propylen đa thành phần (U)

Lượng chế phẩm copolyme propylen (X) ưu tiên trong copolyme propylen đa thành phần (U) nằm trong khoảng từ 75% đến 98%, tốt hơn là từ 85% đến 95% khối lượng, tốt hơn nữa là từ 88% đến 95% khối lượng.

- m) Hàm lượng copolyme propylen (Y) của copolyme propylen đa thành phần (U)

Ngoài ra, lượng copolyme propylen (Y) ưu tiên trong copolyme propylen đa thành phần (U) nằm trong khoảng từ 2% đến 25%, tốt hơn là từ 5% đến 15 % khối lượng, tốt hơn nữa là từ 5% đến 12% khối lượng.

Ngoài ra, copolyme propylen đa thành phần (U) tốt hơn nữa là có các đặc tính và/hoặc khoảng đặc tính dưới đây:

- n) Tỷ số $MFR_{2,U}/MFR_{2,X}$

Tốt hơn là, tỷ số $MFR_{2,U}/MFR_{2,X}$ theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,95, tốt hơn là từ 0,5 đến 0,90, và tốt nhất là từ 0,6 đến 0,85.

- o) Tỷ số $C_{2,X}/C_{2,U}$

Tốt hơn là, tỷ số của phép chia lượng comonome của chế phẩm copolyme (X), $C_{2,X}$, cho lượng comonome của copolyme propylen đa thành phần (U), $C_{2,U}$, theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,50 đến 0,96, tốt hơn là từ 0,55 đến 0,95, và tốt nhất là từ 0,60 đến 0,90.

- p) Chế phẩm copolyme (X) ưu tiên của copolyme propylen đa thành phần (U)

- i. MFR_2 của chế phẩm copolyme (X)

Chế phẩm copolyme (X) theo sáng chế có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR_2 (2,16kg, 230°C) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút, tốt hơn là từ 0,1 đến 0,9 g/10 phút, như được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133.

- ii. Hàm lượng polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen thứ nhất (V) của chế phẩm copolyme (X)

Lượng polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen thứ nhất ưu tiên, tốt hơn là copolyme propylen ngẫu nhiên, (V) trong chế phẩm copolyme (X) theo sáng chế nằm trong khoảng từ 30% đến 60% khối lượng, tốt hơn là từ 33% đến 55% khối lượng và tốt nhất là từ 40% đến 53% khối lượng.

- iii. Hàm lượng polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen thứ hai (W) của chế phẩm copolyme (X)

Lượng polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ưu tiên thứ hai, tốt hơn là copolyme propylen ngẫu nhiên, (W) trong chế phẩm copolyme (X) theo sáng chế nằm trong khoảng từ 40% đến 70% khối lượng, tốt hơn là từ 45% đến 67% khối lượng, và tốt nhất là từ 47% đến 60% khối lượng.

- iv. Hàm lượng XCS của chế phẩm copolyme (X)

Ngoài ra, tốt hơn nếu chế phẩm copolyme (X) theo sáng chế có hàm lượng xylen lạnh hòa tan (XCS) nằm trong khoảng từ 3,0% đến 20,0% khối lượng, tốt hơn là từ 4,0% đến 15,0% khối lượng, và tốt nhất là từ 4% đến 7% khối lượng theo khối lượng của chế phẩm copolyme (X), như được xác định ở 25°C theo tiêu chuẩn ISO 16152.

- v. Lượng comonome của chế phẩm copolyme (X)

Comonome của chế phẩm copolyme (X) theo sáng chế được chọn từ ít nhất là một trong các nhóm gồm etylen và alpha-olefin có 4 đến 8 nguyên tử cacbon với tổng lượng nằm trong khoảng từ 2,0% mol đến 12,0% mol, tốt hơn là từ 2,5% mol đến 10,0% mol và tốt nhất là từ 4,0% mol đến 6,0% mol, theo tổng lượng của các đơn vị monome trong chế phẩm copolyme (X).

- vi. Tỷ số $MFR_{2,X}/MFR_{2,V}$

Tốt hơn nếu tỷ số của phép chia giá trị MFR_2 của chế phẩm copolyme propylen (X) cho giá trị MFR_2 của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,20 đến 0,80, tốt hơn là từ 0,25 đến 0,75, và tốt nhất là từ 0,30 đến 0,70.

- vii. Tỷ số của phép chia lượng comonome $C_{2,V}$ cho lượng comonome $C_{2,X}$

Tốt hơn nếu tỷ số của phép chia lượng comonome của copolyme propylen thứ nhất (V), $C_{2,V}$, cho lượng comonome của chế phẩm copolyme propylen (X), $C_{2,X}$, theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,50 đến 0,98, tốt hơn là từ 0,60 đến 0,98, và tốt nhất là từ 0,70 đến 0,98.

q) Polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen thứ nhất (V) ưu tiên của chế phẩm copolyme propylen (X) của copolyme propylen đa thành phần (U)

i. MFR₂

Polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen thứ nhất, tốt hơn là copolyme propylen ngẫu nhiên, (V) theo sáng chế có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR₂ (2,16kg, 230°C) nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5,0 g/10 phút, tốt hơn là từ 0,3 đến 3,0 g/10 phút, và tốt nhất là từ 0,35 đến 2,8 g/10 phút, như được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133.

ii. Hàm hàm lượng XCS

Ngoài ra, polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen thứ nhất, tốt hơn là copolyme propylen ngẫu nhiên, (V) theo sáng chế có hàm lượng xylen lạnh hòa tan (XCS) nằm trong khoảng từ 1,0% đến 20,0% khối lượng, tốt hơn là từ 2,0% đến 15,0% khối lượng, và tốt nhất là từ 3,0% đến 10,0% khối lượng theo khối lượng của chế phẩm copolyme propylen (X), như được xác định ở 25°C theo tiêu chuẩn ISO 16152.

iii. Lượng comonome

Comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) được ưu tiên theo sáng chế được chọn từ ít nhất một trong số nhóm bao gồm etylen và alpha-olefin có 4 đến 8 nguyên tử cacbon với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0,1% mol đến 6,0% mol, tốt hơn là từ 0,5% mol đến 5,0% mol, và tốt nhất là từ 2,0% mol đến 5,0% mol, theo tổng lượng của các đơn vị monome trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V).

r) Polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen thứ hai ưu tiên, tốt hơn là copolyme propylen ngẫu nhiên, (W) của chế phẩm copolyme propylen (X) của copolyme propylen đa thành phần (U)

i) MFR

Polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen thứ hai, tốt hơn là copolyme propylen ngẫu nhiên, (W) theo sáng chế có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR₂ (2,16kg, 230°C) nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,60 g/10 phút, tốt hơn

là từ 0,06 đến 0,30 g/10 phút, và tốt nhất là từ 0,10 đến 0,25 g/10 phút, như được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133.

ii) Lượng comonome

Comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) được ưu tiên theo sáng chế được chọn từ ít nhất một trong số nhóm bao gồm etylen và alpha-olefin có 4 đến 8 nguyên tử cacbon với tổng lượng nằm trong khoảng từ 3,0% mol đến 12,0% mol, tốt hơn là từ 3,5% mol đến 10,0% mol, và tốt nhất là từ 4,0% mol đến 7,0% mol, theo tổng lượng của các đơn vị monome trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W).

s) Copolyme propylen (Y) ưu tiên của copolyme propylen đa thành phần (U)

i) MFR

Copolyme propylen (Y) theo sáng chế có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR₂ (2,16kg, 230°C) nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,10 g/10 phút, tốt hơn là từ 0,001 đến 0,08 g/10 phút, và tốt nhất là từ 0,005 đến 0,07 g/10 phút, như được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133.

ii) Lượng comonome

Comonome của copolyme propylen (Y) theo sáng chế được chọn từ ít nhất một trong số các nhóm bao gồm etylen và alpha-olefin có 4 đến 8 nguyên tử cacbon với tổng lượng nằm trong khoảng từ 9% mol đến 40% mol, tốt hơn là từ 10% mol đến 40% mol, tốt hơn là từ 12% mol đến 40% mol, tốt hơn nữa là từ 12% mol đến 38% mol, và tốt nhất là từ 12 đến 30% mol, tính theo tổng lượng của các đơn vị monome trong copolyme propylen (Y).

Tính co ngót của chế phẩm polypropylen sau khi tạo chế phẩm thành vật phẩm, tốt hơn là ống hoặc khớp nối ống, tốt hơn là không lớn hơn 6%, tốt hơn nữa là không lớn hơn 5%, tốt nhất là không lớn hơn 4%.

Chất tạo nhân tùy ý và ưu tiên (Z)

Như được mô tả ở trên, tốt hơn là chất tạo nhân (Z) có mặt trong chế phẩm polypropylen theo sáng chế và tốt hơn nếu được chọn từ:

- chất tạo nhân dạng polyme,
- muối của axit monocarboxylic và axit polycarboxylic, ví dụ natri benzoat;
- hợp chất sorbitol, ví dụ các diaxetal của sorbitol hoặc xylitol, ví dụ 1,3 : 2,4 Bis(3,4-dimethylbenzyliden) sorbitol (CAS-no. 135861-56-2, ví dụ *Millad 3988*, nhà cung cấp *Milliken*);
- chất tạo nhân gốc nonitol, ví dụ 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-((4-propylphenyl) metylen) nonitol (CAS-no. 882073-43-0, ví dụ *Millad NX8000*, nhà cung cấp *Milliken*);
- hợp chất gốc phospho, ví dụ mono-, bis- hoặc tetra-phenyl phosphat, ví dụ natri 2,2'- metylen bis-(4,6-di-tert. butylphenyl) phosphat (CAS-no. 85209-91-2, ví dụ NA-11, nhà cung cấp Adeka Corporation) hoặc Hydroxybis (2,4,8,10-tetra-tert. butyl-6-hydroxy-12-H-dibenzo(d,g)(1,3,2) dioxaphosphocin 6-oxidato) nhôm (CAS-no. 151841-65-5, ví dụ *ADK STAB NA-21*, nhà cung cấp *Adeka Corporation*), hoặc
- bột đá talc,
- hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Tốt hơn nữa là chất tạo nhân (Z) khác với chất tạo nhân beta, đã được biết trong lĩnh vực.

Ưu tiên chất tạo nhân (Z) là chất tạo nhân dạng polyme, tốt hơn là hợp chất vinyl polyme hóa, tốt hơn nữa là chất tạo nhân dạng polyme thu được bằng quá trình polyme hóa các monome vinylxycloalkan hoặc monome vinylalkan.

Chất tạo nhân (Z) dạng polyme tốt hơn nữa là polyme của hợp chất vinyl theo công thức dưới đây



trong đó R^1 và R^2 cùng tạo thành vòng no, chưa no hoặc thơm, có 5 hoặc 6 cạnh, tùy ý chứa các phần tử thế, hoặc độc lập là nhóm alkyl chứa từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, do đó trong trường hợp R_1 và R_2 tạo thành vòng thơm, nguyên tử hydro của gốc $-\text{CHR}_1\text{R}_2$ không có mặt.

Thậm chí tốt hơn nữa là, chất tạo nhân (Z) được chọn từ: polyme vinyl xycloalkan, tốt hơn là polyme vinyl xyclohexan (VCH), polyme vinyl xyclopentan, polyme 3-metyl-1-buten và polyme vinyl-2-metyl xyclohexan. Chất tạo nhân (Z) được ưu tiên nhất là polyme vinyl xyclohexan (VCH).

Như được nêu ở trên, theo phương án được ưu tiên, chất tạo nhân (Z) là chất tạo nhân dạng polyme, tốt hơn nữa là polyme của hợp chất vinyl theo công thức (1) như được xác định ở trên, còn tốt hơn nữa là polyme vinyl xyclohexan (VCH).

Tốt hơn là lượng chất tạo nhân (Z) không lớn hơn 10.000 ppm, tốt hơn nữa là không lớn hơn 6000 ppm, còn tốt hơn nữa là không lớn hơn 5000 ppm, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen đa thành phần (100% khối lượng), tốt hơn là tính theo khối lượng kết hợp của copolyme propylen đa thành phần (U) và chất tạo nhân (Z).

Còn tốt hơn nữa là lượng chất tạo nhân (Z) không lớn hơn 500 ppm, tốt hơn là từ 0,025 đến 200 ppm, và tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 200 ppm, tốt hơn nữa là từ 0,3 đến 200 ppm, tốt nhất là từ 0,3 đến 100 ppm, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen đa thành phần (100% khối lượng), tốt hơn là tính theo khối lượng kết hợp của copolyme propylen đa thành phần (U) và chất tạo nhân (Z).

Theo phương án được ưu tiên, chất tạo nhân (Z) là chất tạo nhân dạng polyme, tốt nhất là polyme của hợp chất vinyl theo công thức (1) như được xác định ở trên, còn tốt hơn nữa là polyme vinyl xyclohexan (VCH) như được xác định ở trên, và lượng chất tạo nhân (Z) này không lớn hơn 500 ppm, tốt hơn nữa là từ 0,025 đến 200 ppm, và tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 200 ppm, tốt hơn nữa là từ 0,3 đến 200 ppm, tốt nhất là từ 0,3 đến 100 ppm, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen đa thành phần (100% khối lượng), tốt hơn là tính theo khối lượng kết hợp của copolyme propylen đa thành phần (U) và chất tạo nhân (Z).

Chất tạo nhân (Z) có thể được đưa vào copolyme propylen đa thành phần (U) ví dụ trong quá trình polyme hóa copolyme propylen đa thành phần (U), tốt hơn là trong quá trình polyme hóa chế phẩm copolyme propylen (X), tức là trong quá trình polyme hóa thành phần propylen thứ nhất (V) và thứ hai (W) của nó, và, tốt hơn là trong quá trình polyme hóa copolyme propylen (Y). Hoặc, chất tạo nhân (Z) có thể được kết hợp với copolyme propylen đa thành phần (U) ở dạng phụ gia màu (masterbatch-MB) cùng

với, ví dụ chất mang polyme. Ưu tiên là chất tạo nhân (Z) được đưa vào copolyme propylen đa thành phần (U) trong quá trình polyme hóa copolyme propylen đa thành phần (U). Chất tạo nhân (Z) tốt nhất là được đưa vào copolyme propylen đa thành phần (U) bằng quy trình polyme hóa thứ nhất hợp chất vinyl được xác định ở trên theo công thức (1) như được xác định ở trên, còn tốt hơn nữa là vinyl xyclohexan (VCH), 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 bên ngoài tùy ý, và hỗn hợp phản ứng thu được gồm polyme của hợp chất vinyl theo công thức (1) như được xác định ở trên, còn tốt hơn nữa là polyme vinyl xyclohexan (VCH), và hệ chất xúc tác sau đó được sử dụng để sản xuất copolyme propylen đa thành phần (U).

Hỗn hợp phản ứng thu được trong bản mô tả dưới đây được sử dụng thay thế cho hệ chất xúc tác được cải biến.

Chất phụ gia tùy ý khác

Hơn nữa, ngoài chất tạo nhân (Z), chế phẩm propylen theo sáng chế có thể còn chứa chất phụ gia thích hợp dùng cho ống, tốt hơn là chất phụ gia thông thường dùng cho ống gồm, nhưng không giới hạn ở, chất tạo nhân, chất làm trong, chất làm sáng, chất chống muối axit và chất chống oxy hóa, cũng như chất trượt, chất độn vô cơ và chất làm ổn định ánh sáng UV. Mỗi chất phụ gia có thể được sử dụng, ví dụ ở lượng thông thường, tổng lượng chất phụ gia có mặt trong chế phẩm propylen tốt hơn là như được xác định dưới đây. Các chất phụ gia này thường có bán trên thị trường và được mô tả, ví dụ, trong "Plastic Additives Handbook", 5th edition, 2001 of Hans Zweifel.

Tốt hơn là tổng lượng các chất phụ gia khác tùy ý nằm trong khoảng từ 0,0001% đến 10% khối lượng, tốt hơn là từ 0,0001% đến 5,0% khối lượng, tốt hơn là từ 0,0001% đến 2,5% khối lượng, tốt hơn nữa là trong khoảng từ 0,0001% từ 1,5% khối lượng, tốt hơn nữa là trong khoảng từ 0,0001% đến 1,0% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen (100% khối lượng). Trong trường hợp chất tạo nhân (Z) và/hoặc chất phụ gia tùy ý bất kỳ được bổ sung trong phụ gia màu tùy ý, thì nguyên liệu chất mang, ví dụ chất mang polyme, của chất phụ gia được tính toán đến lượng (tổng) của (các) chất phụ gia, theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen (100% khối lượng),

tốt hơn là tính theo khối lượng kết hợp của copolyme propylen đa thành phần (U) và chất tạo nhân (Z).

Đặc biệt ưu tiên là chế phẩm polypropylen theo sáng chế chứa copolyme propylen đa thành phần (U), chất tạo nhân (Z) và chất phụ gia tùy ý khác, tất cả như được xác định ở trên.

Chất xúc tác

Copolyme propylen đa thành phần (U) có thể được tạo ra bằng quá trình polyme hóa với sự có mặt của hệ chất xúc tác phối hợp thông thường bất kỳ gồm Ziegler-Natta, crôm và vị trí đơn (như chất xúc tác metaloxen), tốt hơn là với sự có mặt của hệ chất xúc tác Ziegler-Natta. Hệ chất xúc tác Ziegler-Natta 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 bên ngoài. Thành phần chất xúc tác rắn tốt nhất là chứa magie halogenua, titan halogenua và chất cho điện tử bên trong. Các chất xúc tác này là đã biết trong lĩnh vực.

Ưu tiên chất tạo nhân (Z) được đưa vào copolyme propylen đa thành phần (U) trong quá trình polyme hóa copolyme propylen đa thành phần (U).

Tốt hơn nữa là, hợp chất vinyl có công thức (1) như được xác định ở trên hoặc dưới đây, tốt hơn là vinyl xyclohexan (VCH), được polyme hóa 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, để thu được hệ chất xúc tác được cải biến mà là hỗn hợp phản ứng chứa thành phần chất xúc tác rắn và polyme đã tạo ra của hợp chất vinyl có công thức (1). Trong hệ chất xúc tác được cải biến thu được, tốt hơn là tỷ lệ khối lượng (g) giữa polyme của hợp chất vinyl có công thức (1) và thành phần chất xúc tác rắn tối đa là 5 (5:1), tốt hơn là lên đến là 3 (3:1), tốt nhất là từ 0,5 (1:2) đến 2 (2:1). Hệ chất xúc tác được cải biến thu được sau đó được sử dụng để polyme hóa copolyme propylen đa thành phần (U) theo sáng chế.

Quy trình điều chế chung của hệ chất xúc tác được cải biến theo sáng chế và polypropylen được tạo nhân với hợp chất vinyl (1) được bộc lộ, ví dụ trong EP 1 028 984.

Đối với thành phần chất xúc tác Ziegler Natta rắn được sử dụng để cải biến, tốt hơn nếu thành phần chất xúc tác này chứa thành phần kim loại chuyển tiếp và magie

halogenua. Các hợp chất này có thể được đỡ trên giá đỡ hạt, như ôxit vô cơ, như điôxit silic hoặc ôxit nhôm, hoặc thường là magie halogenua để tạo thành giá đỡ rắn nói trên. Ví dụ về các thành phần chất xúc tác rắn này được bộc lộ, trong số các tài liệu khác, trong WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11165, WO 93/11166, WO 93/19100, 97/36939, WO 98/12234, WO 99/33842.

Chất xúc tác kiểu Ziegler-Natta thường được sử dụng trong sáng chế để polyme hóa propylen là chất xúc tác Ziegler-Natta hiệu suất cao, đặc hiệu lập thể, chứa các thành phần Mg, Ti, Al và Cl làm thành phần cơ bản. Kiểu chất xúc tác này, ngoài thành phần kim loại chuyển tiếp rắn (như Ti), thường chứa (các) chất đồng xúc tác cũng như (các) chất cho bên ngoài như chất điều hòa lập thể.

Các hợp chất này có thể được đỡ trên giá đỡ hạt, như ôxit vô cơ chẳng hạn như điôxit silic hoặc ôxit nhôm, hoặc, thường là magie halogenua có thể tạo thành giá đỡ rắn. Cũng có thể chất xúc tác rắn là tự đỡ, tức là chất xúc tác không được đỡ trên giá đỡ ngoài, mà thu được bằng phương pháp hóa rắn nhũ tương.

Thành phần chất xúc tác rắn để polyme hóa copolyme propylen đa thành phần (U), ngoài magie halogenua và hợp chất kim loại chuyển tiếp, thường chứa chất cho điện tử (chất cho điện tử bên trong).

Chất cho điện tử thích hợp là, trong số các chất khác, este của axit carboxylic, như phthalat, xitraconat, và succinat. Ngoài ra, hợp chất chứa oxy hoặc nitơ silic có thể được sử dụng. Ví dụ về hợp chất thích hợp được thể hiện trong 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.

Chất đồng xúc tác được sử dụng kết hợp với hợp chất kim loại chuyển tiếp thường chứa hợp chất alkyl nhôm. Tốt hơn là hợp chất alkyl nhôm là trialkyl nhôm như trimetyl nhôm, trietyl nhôm, tri-isobutyl nhôm hoặc tri-n-octyl nhôm. Tuy nhiên, nó cũng có thể là alkyl nhôm halogenua, như dietyl nhôm clorua, dimetyl nhôm clorua và etyl nhôm sesquiclorua. Trietyl nhôm là hợp chất alkyl nhôm được ưu tiên đặc biệt. Tốt hơn nếu alkyl nhôm được đưa vào để đạt được tỷ lệ giữa nhôm và titan mong muốn. Tỷ lệ thích hợp phụ thuộc vào chất xúc tác và nằm trong khoảng từ 30 đến 1000 mol/mol, như từ 50 đến 600 mol/mol.

Hơn nữa, thành phần chất xúc tác rắn tốt hơn là được sử dụng kết hợp với chất cho điện tử bên ngoài đã biết, gồm nhưng không giới hạn ở, ete, keton, amin, rượu, phenol, phosphin và silan, ví dụ hợp chất silan hữu cơ chứa các liên kết Si-OCOR, Si-OR, hoặc Si-NR₂, có silic làm nguyên tử trung tâm, và R là alkyl, alkenyl, aryl, arylalkyl hoặc xycloalkyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; và các chất đồng xúc tác đã biết, tốt hơn là chứa hợp chất alkyl nhôm như đã biết trong lĩnh vực để tạo ra copolyme propylen đa thành phần (U). Chất cho bên ngoài được đặc biệt ưu tiên gồm các alkoxysilan mang các phần tử thế alkyl, như metylxyclohexyldimetoxysilan và dixyclopentyldimetoxysilan.

Khi chất tạo nhân (Z) được đưa vào copolyme propylen đa thành phần (U) trong quá trình polyme hóa copolyme propylen đa thành phần (U), lượng chất tạo nhân (Z) có trong copolyme propylen đa thành phần (U) tốt hơn là không lớn hơn 500 ppm, tốt hơn nữa là từ 0,025 đến 200 ppm, còn tốt hơn nữa là từ 1 đến 100 ppm, và tốt nhất là từ 5 đến 100 ppm, tính theo tổng khối lượng chế phẩm propylen (100% khối lượng), tốt hơn là theo khối lượng kết hợp của copolyme propylen đa thành phần (U) và chất tạo nhân (Z).

Quy trình tổng quát

Chế phẩm polypropylen đa thành phần (U) theo sáng chế tốt hơn nếu được sản xuất trong quy trình liên tục nhiều giai đoạn theo phương pháp truyền thống. Được hiểu là ngay khi các tác giả tìm ra sự cân bằng đặc tính có lợi thu được đối với chế phẩm polypropylen đa thành phần (U), để sản xuất quy mô công nghiệp việc điều chỉnh các thông số quy trình và các kiểm soát để thu được đặc tính của chế phẩm polypropylen đa thành phần (U) là nằm trong chuyên môn của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực. Quy trình này tốt hơn là gồm ít nhất ba giai đoạn polyme hóa.

Cần hiểu rằng quy trình này có thể gồm thêm bước polyme hóa, tốt hơn nếu bước này nằm trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất. Nó có thể gồm thêm bước polyme hóa, như bước tiền polyme hóa. Ngoài ra, giai đoạn bất kỳ trong số ba giai đoạn polyme hóa có thể gồm hai hoặc nhiều bước polyme hóa nhỏ để tạo ra hỗn hợp phản ứng của polyme của giai đoạn đó. Theo phương án được ưu tiên nhất, quy trình gồm ba giai đoạn polyme hóa, mỗi giai đoạn gồm một bước polyme hóa, trong khi đó giai đoạn polyme hóa thứ nhất có thể gồm thêm bước tiền polyme hóa.

Do đó, sáng chế còn đề xuất quy trình nhiều giai đoạn để sản xuất chế phẩm polypropylen đa thành phần như được xác định ở trên hoặc trong các điểm yêu cầu bảo hộ, trong đó propylen và ít nhất là một comonome được chọn từ alpha-olefin có 2 hoặc 4 đến 8 nguyên tử cacbon được polyme hóa với sự có mặt của:

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

quy trình nhiều giai đoạn gồm các bước:

- (A) polyme hóa liên tục propylen, comonome được chọn tùy ý từ nhóm etylen và ít nhất là một C₄-C₈ alpha-olefin, trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất bằng cách đưa các dòng propylen, hydro và tùy ý comonome vào giai đoạn polyme hóa thứ nhất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C và áp suất nằm trong khoảng từ 40 đến 65 bar (4 đến 6,5 MPa) để tạo ra polyme propylen thứ nhất (V), trong đó polyme propylen thứ nhất (V) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR₂ (2,16kg, 230°C; ISO 1133) nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5,0 g/10 phút;
- (B) rút dòng chứa polyme propylen thứ nhất (V) từ giai đoạn polyme hóa thứ nhất và chuyển dòng này sang giai đoạn polyme hóa thứ hai;
- (C) polyme hóa propylen với sự có mặt của polyme propylen thứ nhất (V) trong giai đoạn polyme hóa thứ hai ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65 đến 90°C và áp suất nằm trong khoảng từ 19 đến 25 bar (1,9 đến 2,5 MPa) bằng cách đưa các dòng propylen, hydro, và tùy ý ít nhất một comonome, để tạo ra chế phẩm copolyme (X) của polyme propylen thứ nhất (V) và polyme propylen thứ hai (W); với điều kiện là ít nhất một trong số polyme thứ nhất (V) và thứ hai (W) là copolyme propylen ngẫu nhiên;

chế phẩm copolyme (X) chứa

từ 30% đến 60% khối lượng polyme propylen thứ nhất (V) và từ 40% đến 70% khối lượng của polyme propylen thứ hai (W) so với chế phẩm copolyme (X),

trong đó chế phẩm copolyme (X) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR₂ từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút thấp hơn MFR₂ của polyme thứ nhất (V);

(D) rút dòng chứa chế phẩm copolyme (X) từ giai đoạn polyme hóa thứ hai và chuyển dòng này sang giai đoạn polyme hóa thứ ba;

(E) polyme hóa propylen và ít nhất một comonome với sự có mặt của chế phẩm copolyme (X) trong giai đoạn polyme hóa thứ ba ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65 đến 90°C và áp suất nằm trong khoảng từ 10 đến 100 bar (1 đến 10 MPa) bằng cách đưa các dòng propylen, hydro, và ít nhất một comonome, để tạo ra copolyme propylen đa thành phần (U) chứa chế phẩm copolyme (X) và thành phần copolyme propylen (Y) khác nữa, trong đó copolyme propylen đa thành phần (U) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,00 g/10 phút;

trong đó copolyme propylen đa thành phần (U) chứa từ 75% đến 98% khối lượng, tốt hơn là từ 85% đến 95% khối lượng, của chế phẩm copolyme (X) và từ 2 đến 25% khối lượng, tốt hơn là từ 5% đến 15% khối lượng, của copolyme propylen (Y); và

trong đó, lượng comonome của copolyme propylen (Y) từ 9,0% mol đến 40% mol;

(F) rút liên tục dòng chứa copolyme propylen đa thành phần (U) từ giai đoạn polyme hóa thứ ba và trộn tùy ý copolyme propylen đa thành phần (U) với chất phụ gia; và

(G) ép đùn copolyme propylen đa thành phần (U) thành các viên.

Tốt hơn là ít nhất polyme propylen thứ hai (W) là copolyme propylen ngẫu nhiên.

Trong quy trình nhiều giai đoạn được ưu tiên theo sáng chế, propylen và ít nhất một comonome được chọn từ alpha-olefin có 2 hoặc 4 đến 8 nguyên tử cacbon được polyme hóa với sự có mặt của:

(I) thành phần chất xúc tác rắn chứa magie halogenua, titan halogenua và chất cho điện tử bên trong; và

(II) chất đồng xúc tác chứa alkyl nhôm và tùy ý chất cho điện tử bên ngoài; và

(III) chất tạo nhân (Z) tùy ý, tốt hơn là với sự có mặt của chất tạo nhân (Z) như được xác định ở trên hoặc dưới đây;

quy trình nhiều giai đoạn gồm các bước:

- (A) polyme hóa liên tục propylen, comonome được chọn từ nhóm gồm etylen và ít nhất một C_4 - C_8 alpha-olefin, trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất bằng cách đưa các dòng propylen, hydro và comonome qua giai đoạn polyme hóa thứ nhất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C và áp suất nằm trong khoảng từ 40 đến 65 bar (4 đến 6,5 MPa) để tạo ra copolyme propylen thứ nhất (V), trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR_2 (2,16kg, 230°C; ISO 1133) nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5,0 g/10 phút;
- (B) rút dòng chứa copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) từ giai đoạn polyme hóa thứ nhất và chuyển dòng này sang giai đoạn polyme hóa thứ hai;
- (C) polyme hóa propylen với sự có mặt của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) trong giai đoạn polyme hóa thứ hai ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65 đến 90°C và áp suất trong khoảng từ 19 đến 25 bar (1,9 đến 2,5 MPa) bằng cách đưa các dòng propylen, hydro, và ít nhất một comonome, để tạo ra chế phẩm copolyme (X) của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W),

chế phẩm copolyme (X) chứa

từ 30% đến 60% khối lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) và từ 40% đến 70% khối lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) đối với chế phẩm copolyme (X),

trong đó chế phẩm copolyme (X) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR_2 từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút thấp hơn MFR_2 của polyme thứ nhất (V);

- (D) rút dòng chứa chế phẩm copolyme (X) từ giai đoạn polyme hóa thứ hai và chuyển dòng này sang giai đoạn polyme hóa thứ ba;
- (E) polyme hóa propylen và ít nhất một comonome với sự có mặt chế phẩm copolyme (X) trong giai đoạn polyme hóa thứ ba ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65 đến 90°C và áp suất trong khoảng từ 10 đến 100 bar (1 đến 10 MPa) bằng cách đưa vào các dòng propylen, hydro, và ít nhất một comonome, để tạo ra copolyme propylen đa thành phần (U) chứa chế phẩm copolyme (X) và thành phần

copolyme propylen (Y) khác nữa, trong đó copolyme propylen đa thành phần (U) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR₂ từ 0,05 đến 1,00 g/10 phút;

trong đó copolyme propylen đa thành phần (U) chứa từ 75% đến 98% khối lượng, tốt hơn là từ 85% đến 95% khối lượng, của chế phẩm copolyme (X) và từ 2% đến 25% khối lượng, tốt hơn là từ 5% đến 15% khối lượng, của copolyme propylen (Y); và

trong đó, lượng comonome của copolyme propylen (Y) là từ 9,0% mol đến 40% mol;

(F) rút liên tục dòng chứa copolyme propylen đa thành phần (U) từ giai đoạn polyme hóa thứ ba và trộn tùy ý copolyme propylen đa thành phần (U) với chất phụ gia; và

(G) ép đùn copolyme propylen đa thành phần (U) thành các viên.

Được ưu tiên hơn nữa là quy trình nhiều giai đoạn theo sáng chế gồm bước xử lý trước bước (A) dưới đây:

(AA) polyme hóa hợp chất vinyl có công thức (1) như được xác định ở trên hoặc dưới đây, tốt hơn là vinylcyclohexan (VCH) với sự có mặt của hệ chất xúc tác chứa thành phần chất xúc tác rắn (I) để thu được hệ chất xúc tác được cải biến là hỗn hợp phản ứng chứa thành phần chất xúc tác rắn (I) và polyme được tạo ra của hợp chất vinyl có công thức (1), tốt hơn là, và trong đó, tỷ lệ khối lượng (g) giữa polyme của hợp chất vinyl có công thức (1) và thành phần chất xúc tác rắn (I) lên đến 5 (5:1), tốt hơn là 3 lên đến (3:1), tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,5 (1:2) đến 2 (2:1), và hệ chất xúc tác được cải biến thu được được cấp cho bước polyme hóa (A) của quy trình nhiều giai đoạn để sản xuất copolyme propylen đa thành phần (U).

Quy trình nhiều giai đoạn theo sáng chế được mô tả chi tiết thêm dưới đây về quá trình sản xuất được copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) ưu tiên và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W), tuy nhiên, không bị giới hạn bởi điều này. Do đó, phần mô tả dưới đây đưa ra các nguyên tắc chung cho quy trình theo sáng chế và có thể được làm cho phù hợp với chế phẩm chứa polyme propylen đồng nhất tùy ý dưới dạng một trong số polyme propylen thứ nhất (V) và thứ hai (W):

a) Bước tiền polyme hóa

Theo phương án được ưu tiên, bước tiền polyme hóa được thực hiện theo chế độ liên tục dưới dạng polyme hóa huyền phù đặc khối lớn trong propylen lỏng, tức là pha lỏng chứa chủ yếu là propylen, với lượng rất nhỏ các chất phản ứng khác và tùy ý thành phần trợ hòa tan trong đó. Tốt hơn nếu bước tiền polyme hóa được thực hiện trong thiết bị phản ứng thùng khuấy liên tục hoặc thiết bị phản ứng dạng vòng. Phản ứng tiền polyme hóa thường được thực hiện ở nhiệt độ từ 0 đến 60°C, tốt hơn là từ 10 đến 50°C. Áp suất trong thiết bị phản ứng tiền polyme hóa không quan trọng nhưng phải đủ cao để duy trì hỗn hợp phản ứng trong pha lỏng. Do đó, áp suất có thể từ 20 đến 100 bar (2 đến 10 MPa), ví dụ 30 đến 70 bar (3 đến 7 MPa). Các điều kiện phản ứng là đã biết trong lĩnh vực như đã được bộc lộ, trong số các tài liệu khác, trong GB 1 580 635. Cũng có thể cấp comonome cho bước tiền polyme hóa. Ví dụ về các comonome thích hợp là etylen hoặc alpha-olefin có từ 4 đến 10 nguyên tử cacbon. Comonome đặc biệt thích hợp là etylen, 1-buten, 1-hexen, 1-octen hoặc hỗn hợp của chúng. Lượng polyme được tạo ra trong bước tiền polyme hóa không vượt quá 5% khối lượng của lượng polyme tổng, tốt hơn nếu nó không vượt quá 3% khối lượng của lượng polyme tổng và cụ thể không vượt quá 2% khối lượng hoặc thậm chí 1% khối lượng của lượng polyme tổng được tạo ra trong tất cả các giai đoạn polyme hóa.

b) Giai đoạn polyme hóa thứ nhất

Trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) được tạo ra. Quá trình này được thực hiện bằng cách đưa chất xúc tác polyme hóa, tốt hơn là qua bước tiền polyme hóa như được bộc lộ ở trên, vào giai đoạn polyme hóa thứ nhất cùng với hỗn hợp monome chứa propylen và tùy ý comonome được chọn từ etylen và alpha-olefin chứa 4 đến 10 nguyên tử cacbon.

Lượng comonome, nếu có, được kiểm soát để thu được lượng comonome trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V). Tốt hơn nếu copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) chứa từ 0,1% mol đến 6,0% mol các đơn vị thu được từ comonome và từ 94% mol đến 99,9% mol các đơn vị propylen.

Tốt hơn nếu copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5,0 g/10 phút.

Như được chỉ ra bởi lượng comonome, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) là chất bán kết tinh và không phải chất vô định hình (tức là không có mặt pha đàn hồi). Phân đoạn chứa polyme xylen lạnh hòa tan ở 25°C ở lượng copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) nằm trong khoảng từ 1,0% đến 20,0% khối lượng.

Bước polyme hóa trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất tốt hơn nếu được thực hiện trong huyền phù đặc trong thiết bị phản ứng dạng vòng. Sau đó, các hạt polyme được tạo ra trong quá trình polyme hóa, cùng với chất xúc tác được làm vỡ và được phân tán trong các hạt này, được tạo huyền phù trong hydrocacbon lỏng. Huyền phù đặc được khuấy để làm cho có thể chuyển chất phản ứng từ chất lỏng vào hạt. Trong thiết bị phản ứng dạng vòng, huyền phù đặc được tuần hoàn với vận tốc lớn dọc theo ống kín bằng cách sử dụng bơm tuần hoàn. Thiết bị phản ứng dạng vòng là đã biết trong lĩnh vực và các ví dụ được đưa ra, ví dụ, trong US 4 582 816, US 3 405 109, US 3 324 093, EP 479 186 và US 5 391 654. Polyme hóa huyền phù đặc tốt hơn là polyme hóa khối. “Polyme hóa khối” chỉ quy trình trong đó bước polyme hóa được thực hiện trong monome lỏng chủ yếu là khi không có chất pha loãng trơ. Tuy nhiên, như người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực đã biết, các monome được sử dụng trong sản xuất thương mại không bao giờ là tinh khiết mà luôn chứa các hydrocacbon béo dưới dạng các tạp chất. Ví dụ, monome propylen có thể chứa lên đến 5% khối lượng propan ở dạng tạp chất. Vì propylen được tiêu thụ trong phản ứng và cũng được tuần hoàn từ dòng ra của phản ứng quay lại bước polyme hóa, thành phần trơ này có xu hướng tích lũy, và do đó môi trường phản ứng có thể chứa lên đến 40% khối lượng các hợp chất khác ngoài monome. Tuy nhiên, cũng được hiểu rằng quy trình polyme hóa vẫn nằm trong ý nghĩa của “polyme hóa khối”, như được xác định ở trên.

Nhiệt độ trong bước polyme hóa huyền phù đặc thường nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C, tốt hơn là từ 60 đến 75°C và cụ thể là từ 65 đến 72°C. Áp suất nằm trong khoảng từ 10 đến 100 bar (1 đến 10 MPa), tốt hơn là từ 25 đến 80 bar (2,5 đến 8 MPa), và tốt nhất là từ 40 đến 65 bar (4 đến 6,5 MPa). Áp suất thường được chọn để cao hơn áp suất hơi của hỗn hợp phản ứng lỏng tại nhiệt độ hoạt động được chọn. Hydro thường được đưa vào thiết bị phản ứng để kiểm soát khối lượng phân tử, hoặc MFR₂, của polyme thứ nhất. Thông thường, hydro được đưa vào để duy trì tỷ lệ mol không đổi của hydro với propylen trong thiết bị phản ứng. Được thấy là với chất xúc tác nhất định mà khi tỷ lệ

giữa hydro với propylen nằm trong khoảng từ 0,1 đến 4,0 mol/kmol (hoặc mol/1000 mol), tốt hơn là từ 0,3 đến 3,0 mol/kmol, và tốt nhất là từ 0,4 đến 2,5 mol/kmol, thì MFR₂ của polyme thứ nhất nằm trong giới hạn ưu tiên được yêu cầu theo sáng chế.

Comonome được đưa vào để đạt được hàm lượng mong muốn của các đơn vị comonome trong polyme. Lượng thực tế của comonome tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,0 đến 30,0 mol/kmol, tốt hơn là từ 3,0 đến 10,0 mol/kmol, và tốt nhất là từ 5,0 đến 8,5 mol/kmol. Huyền phù đặc có thể được rút từ thiết bị phản ứng theo cách liên tục hoặc gián đoạn. Cách rút gián đoạn được ưu tiên là sử dụng trụ lắng trong đó nồng độ các chất rắn của huyền phù đặc được cho phép tăng trước khi rút một mẻ huyền phù đặc cô đặc từ thiết bị phản ứng. Việc sử dụng trụ lắng được bộc lộ, trong số các tài liệu khác, trong US 3 374 211, US 3 242 150 và EP 1 310 295. Quy trình rút liên tục được bộc lộ, trong số các tài liệu khác, trong EP 891 990, EP 1 415 999, EP 1 591 460 và EP 1 860 125. Quy trình rút liên tục có thể được kết hợp với phương pháp cô đặc thích hợp, như được bộc lộ trong EP 1 860 125 và EP 1 591 460.

Các thành phần khác cũng được đưa vào giai đoạn polyme hóa thứ nhất như được biết trong lĩnh vực. Các chất phụ gia của quy trình, như chất chống tĩnh điện, có thể được đưa vào thiết bị phản ứng để tạo thuận lợi cho việc vận hành ổn định quy trình.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, huyền phù đặc được dẫn trực tiếp tới giai đoạn polyme hóa thứ hai sau đó. “Trực tiếp” nghĩa là huyền phù đặc được đưa từ giai đoạn polyme hóa thứ nhất vào giai đoạn polyme hóa thứ hai mà không có bước nhanh giữa hai giai đoạn polyme hóa để loại bỏ ít nhất là một phần hỗn hợp phản ứng ra khỏi polyme. Kiểu cấp trực tiếp này được mô tả trong EP 887 379, EP 887 380, EP 887 381 và EP 991 684. Do đó, không có bước phân tách giữa các giai đoạn. Tuy nhiên, việc lấy các mẫu nhỏ hoặc dòng mẫu từ polyme hoặc từ pha lỏng hoặc từ cả hai để phân tích polyme và/hoặc chế phẩm của hỗn hợp phản ứng vẫn nằm trong phạm vi của sáng chế.

Giai đoạn polyme hóa thứ hai

Trong giai đoạn polyme hóa thứ hai, chế phẩm copolyme propylen (X) chứa copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) được tạo thành. Quá trình này được thực hiện bằng cách đưa các hạt gồm copolyme

propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V), chứa chất xúc tác hoạt tính được phân tán trong đó, cùng với propylen bổ sung và tùy ý comonome vào giai đoạn polyme hóa thứ hai. Hydro được đưa qua bước kiểm soát khối lượng phân tử. Điều này làm cho copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) được tạo thành trên các hạt chứa copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V).

MFR₂ của chế phẩm copolyme propylen (X) từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút. Ngoài ra, MFR₂ của chế phẩm copolyme propylen (X) thấp hơn MFR₂ của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V). Tốt hơn nếu tỷ lệ giữa MFR₂ của chế phẩm copolyme propylen (X) với MFR₂ của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V), MFR_{2,X}/MFR_{2,V}, có giá trị nằm trong khoảng từ 0,20 đến 0,80. Như đã biết trong lĩnh vực, MFR₂ của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) được tạo ra trong giai đoạn polyme hóa thứ hai không thể được xác định trực tiếp do copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) không thể được tách ra khỏi chế phẩm copolyme propylen (X). Tuy nhiên, bằng cách biết được các phần khối lượng của polyme và chỉ số nóng chảy của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) và chế phẩm copolyme propylen (X), có thể tính toán MFR₂ của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W). Việc tính toán này có thể được thực hiện sử dụng phương trình 2:

$$MI_b = (w_1 \cdot MI_1^{-0,0965} + w_2 \cdot MI_2^{-0,0965})^{-\frac{1}{0,0965}} \quad (2)$$

Trong đó w là phần khối lượng của thành phần trong hỗn hợp, MI là MFR₂ và các chỉ số dưới b , 1 và 2 lần lượt chỉ hỗn hợp, thành phần 1 và thành phần 2. Bằng cách tính MFR₂ của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W), có thể thấy là nó nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,60 g/10 phút.

Comonome được chọn từ etylen và alpha-olefin chứa 4 đến 8 nguyên tử cacbon. Comonome được sử dụng trong giai đoạn polyme hóa thứ hai có thể là giống hoặc khác comonome được sử dụng trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất. Tốt hơn là sử dụng cùng một comonome trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất và thứ hai. Lượng comonome trong giai đoạn polyme hóa thứ hai được kiểm soát để thu được lượng comonome mong muốn của chế phẩm copolyme propylen (X). Chế phẩm copolyme propylen (X) thường chứa từ 2,0% mol đến 12,0% mol các đơn vị thu được từ comonome và từ 88,0% mol đến 98,0% mol các đơn vị propylen. Ngoài ra, lượng comonome của chế phẩm copolyme propylen

(X) cao hơn lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V). Tốt hơn nếu tỷ lệ giữa lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) với lượng comonome của chế phẩm copolyme propylen (X) (cả hai đều được biểu diễn theo % mol), C_V/C_X , nằm trong khoảng từ 0,50 đến 0,98.

Lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) không thể được xác định trực tiếp. Tuy nhiên, bằng cách sử dụng quy tắc trộn tiêu chuẩn, nó có thể được tính từ lượng comonome của chế phẩm copolyme propylen (X) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V).

$$C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \quad (3)$$

trong đó C là lượng comonome theo % khối lượng, w là phần khối lượng của thành phần trong hỗn hợp và các chỉ số dưới b , 1 và 2 lần lượt chỉ toàn bộ hỗn hợp, thành phần 1 và thành phần 2.

Sau đó, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) có thể được thấy là chứa từ 3,0% mol đến 12,0% mol các đơn vị thu được từ comonome và từ 88,0% mol đến 97,0% mol các đơn vị propylen. Như người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực đã biết, lượng comonome tính theo khối lượng trong copolyme hai thành phần có thể được chuyển hóa thành lượng comonome tính theo mol bằng cách sử dụng phương trình 4 dưới đây:

$$c_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_w} - 1\right) \frac{MW_c}{MW_m}} \quad (4)$$

trong đó c_m là phần mol của các đơn vị comonome trong copolyme, c_w là phần khối lượng của các đơn vị comonome trong copolyme, MW_c là khối lượng phân tử của comonome (như etylen) và MW_m là khối lượng phân tử của monome chính (tức là, propylen). Như được chỉ ra bởi lượng comonome, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) là chất bán kết tinh và không phải chất vô định hình (tức là không có mặt pha đàn hồi).

Phần polyme xylen hòa tan ở 25°C trong lượng chế phẩm copolyme propylen (X) nằm trong khoảng từ 3,0% đến 20,0% khối lượng.

Hàm lượng polyme xylen hòa tan trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) không thể được xác định trực tiếp. Tuy nhiên, lượng này có thể được ước lượng, bằng cách sử dụng quy tắc trộn tiêu chuẩn:

$$XS_b = w_1 \cdot XS_1 + w_2 \cdot XS_2 \quad (5)$$

trong đó XS là lượng của polyme xylen hòa tan theo % khối lượng, w là phần khối lượng của thành phần trong hỗn hợp và các chỉ số dưới b , 1 và 2 lần lượt chỉ toàn bộ hỗn hợp, thành phần 1 và thành phần 2. Copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) thường có thể được thấy là có lượng polyme xylen hòa tan không lớn hơn 20% khối lượng, tốt hơn là không lớn hơn 15% khối lượng. Thông thường, phần polyme xylen hòa tan trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) ít nhất là 1% khối lượng, tốt hơn là ít nhất 5% khối lượng. Chế phẩm copolyme propylen (X) chứa từ 30% đến 60% khối lượng copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) và từ 40% đến 70% khối lượng copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W). Chế phẩm copolyme propylen (X) là chất bán kết tinh và không phải chất vô định hình (tức là không có mặt pha đàn hồi).

Tốt hơn là giai đoạn polyme hóa thứ hai được thực hiện trong thiết bị phản ứng pha khí đệm tầng sôi. Thường xuyên cần phải đưa hydro bổ sung vào giai đoạn polyme hóa thứ hai để kiểm soát MFR của chế phẩm copolyme propylen. Thích hợp là, việc cấp hydro được kiểm soát để duy trì tỷ lệ hydro và propylen không đổi trong khí hóa lỏng. Tỷ lệ thực phụ thuộc vào chất xúc tác. Kết quả tốt thu được bằng cách duy trì tỷ lệ này trong khoảng từ 0,1 đến 4 mol/kmol. Ngay cả khi tỷ lệ thực giữa comonome với monome phụ thuộc vào loại comonome và loại chất xúc tác được sử dụng trong quy trình này, việc cấp chế phẩm chứa monome và comonome được điều chỉnh phù hợp sao cho khí hóa lỏng tốt hơn nếu có tỷ lệ comonome với propylen nằm trong khoảng từ 10 đến 100 mol/kmol (hoặc mol/1000 mol), tốt hơn là từ 15 đến 70 mol/kmol, và tốt nhất là từ 25 đến 40 mol/kmol. Tỷ lệ này được thấy là cho kết quả tốt với một số chất xúc tác.

Trong thiết bị phản ứng pha khí đệm tầng sôi, các olefin được polyme hóa với sự có mặt của chất xúc tác polyme hóa trong dòng khí di chuyển lên phía trên. Thiết bị phản ứng thường chứa đệm tầng sôi gồm các hạt polyme đang phát triển chứa chất xúc tác hoạt tính, đệm tầng sôi này có lớp nền của nó nằm trên lưới hóa lỏng và cao trình trên trong thiết bị phản ứng pha khí. Đệm polyme được hóa lỏng với sự trợ giúp của khí hóa

lồng chứa monome olefin, (các) comonome cuối cùng, các chất kiểm soát sự phát triển chuỗi cuối cùng hoặc chất chuyển chuỗi, như hydro, và khí trơ cuối cùng. Khí hóa lỏng được đưa vào khoang nạp ở đáy của thiết bị phản ứng. Để đảm bảo dòng khí được phân bố đồng đều trên khắp diện tích bề mặt theo tiết diện ngang của khoang nạp, ống nạp có thể được trang bị bộ phận chia dòng như đã biết trong lĩnh vực, ví dụ US 4 933 149 và EP 684 871. Một hoặc nhiều trong số các thành phần nêu trên thường được bổ sung liên tục vào khí hóa lỏng để bù lại các mất mát do, trong số các cái khác, sự thu hồi phản ứng hoặc thu hồi sản phẩm gây ra.

Từ khoang nạp, dòng khí được đi lên phía trên qua lưới hóa lỏng vào đệm tầng sôi. Mục đích của lưới hóa lỏng là để chia dòng khí đều qua diện tích mặt cắt ngang của đệm. Đôi khi, lưới hóa lỏng có thể được sắp xếp để thiết lập dòng khí quét dọc thành thiết bị phản ứng, như được bộc lộ trong WO 2005/087361. Các kiểu lưới hóa lỏng khác được bộc lộ, trong số các tài liệu khác, trong US 4 578 879, EP 600 414 và EP 721 798. Tổng quan được đưa ra trong Geldart and Bayens: *The Design of Distributors for Gas-Fluidized Beds*, Powder Technology, Vol. 42, 1985. Khí hóa lỏng đi qua đệm tầng sôi. Vận tốc bề mặt của khí hóa lỏng phải cao hơn để vận tốc hóa lỏng nhỏ nhất của các hạt được chứa trong đệm tầng sôi, vì nếu không sẽ không xảy ra hiện tượng hóa lỏng. Mặt khác, vận tốc khí cần thấp hơn vận tốc vận chuyển, vì nếu không toàn bộ đệm sẽ bị lôi đi cùng với khí hóa lỏng. Độ rỗng đệm thường thấp hơn 0,8, tốt hơn là thấp hơn 0,75 và tốt hơn nữa là thấp hơn 0,7. Thông thường, độ rỗng đệm ít nhất là 0,6. Tổng quan được đưa ra, trong số các tài liệu khác, trong Geldart: *Gas Fluidized Technology*, J. Wiley & Sons, 1986 ở các chương 2.4 và 2.5 (trang 17-18) cũng như trong các chương 7.3 đến 7.5 (các trang 169-186, cụ thể là Fig. 7.21 ở trang 183). Khi khí hóa lỏng được cho tiếp xúc với đệm chứa chất xúc tác hoạt tính, các thành phần phản ứng của khí, như các monome và chất chuyển chuỗi, phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra sản phẩm polyme. Đồng thời, khí được gia nhiệt bằng nhiệt phản ứng. Khí hóa lỏng chưa phản ứng được lấy ra từ phần đỉnh của thiết bị phản ứng và được làm mát trong thiết bị trao đổi nhiệt để khử nhiệt phản ứng. Khí được làm mát đến nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của đệm để ngăn đệm không bị gia nhiệt do phản ứng. Có thể làm mát khí đến nhiệt độ tại đó một phần của nó ngưng tụ. Khi các giọt lỏng đi vào vùng phản ứng, chúng bị bay hơi. Nhiệt làm bay hơi sau đó góp phần làm giảm nhiệt phản ứng. Kiểu vận hành này được gọi là kiểu ngưng tụ

và các dạng biến thể của nó được bộc lộ, trong số các tài liệu khác, trong WO 2007/025640, US 4 543 399, EP 699 213 và WO 94/25495. Cũng có thể bổ sung chất ngưng vào dòng khí tuần hoàn, như được bộc lộ trong EP 696 293. Chất ngưng là các thành phần không polyme hóa được, như n-pentan, isopentan, n-butan hoặc isobutan, ít nhất là bị ngưng tụ một phần trong máy làm mát. Sau đó, khí được nén và được tuần hoàn vào khoang nạp của thiết bị phản ứng. Trước khi đi vào thiết bị phản ứng, chất phản ứng mới được đưa vào dòng khí hóa lỏng để bù lại các thất thoát do sự thu hồi phản ứng và sản phẩm gây ra. Việc phân tích chế phẩm của khí hóa lỏng và đưa vào các thành phần khí để giữ cho chế phẩm không đổi thường là đã biết. Chế phẩm thực được xác định bởi các đặc tính mong muốn của sản phẩm và chất xúc tác được sử dụng trong quá trình polyme hóa.

Sản phẩm polyme có thể được rút liên tục hoặc gián đoạn ra khỏi thiết bị phản ứng pha khí. Các kết hợp của các phương pháp này cũng có thể được sử dụng. Việc rút liên tục được bộc lộ, trong số các tài liệu khác, trong WO 00/29452. Việc rút gián đoạn được bộc lộ, trong số các tài liệu khác, trong US 4 621 952, EP 188 125, EP 250 169 và EP 579 426. Phần đỉnh của thiết bị phản ứng pha khí có thể gồm vùng được gọi là vùng giải phóng. Ở vùng này, đường kính của thiết bị phản ứng được tăng lên để làm giảm vận tốc khí và cho phép các hạt được mang từ đệm cùng với khí hóa lỏng được bố trí quay lại đệm. Cao trình của đệm, tức là cao trình trên, có thể được quan sát bằng các kỹ thuật khác nhau đã biết trong lĩnh vực. Ví dụ, sự chênh áp suất giữa đáy của thiết bị phản ứng và chiều cao riêng biệt của đệm có thể được ghi lại trên toàn bộ chiều dài của thiết bị phản ứng và cao trình của đệm có thể được tính dựa trên các giá trị chênh lệch áp suất này. Việc tính toán này tạo ra cao trình trung bình theo thời gian. Cũng có thể sử dụng bộ cảm biến siêu âm hoặc bộ cảm biến phóng xạ. Với các phương pháp này, có thể thu được các cao trình tức thời, mà sau đó dĩ nhiên có thể được tính trung bình theo thời gian để thu được cao trình của đệm trung bình theo thời gian.

Ngoài ra, (các) chất chống tĩnh điện có thể được đưa vào thiết bị phản ứng pha khí nếu cần. Chất chống tĩnh điện và phương pháp thích hợp sử dụng chúng được bộc lộ, trong số các tài liệu khác, trong US 5 026 795, US 4 803 251, US 4 532 311, US 4 855 370 và EP 560 035. Chúng thường là các hợp chất phân cực và gồm, trong số các chất khác, nước, keton, aldehyt và rượu. Thiết bị phản ứng cũng có thể gồm máy

khuấy cơ học để tạo thuận lợi thêm cho việc trộn trong đệm tầng sôi. Ví dụ về kiểu dáng máy khuấy thích hợp được đưa ra trong EP 707 513.

Thiết bị phản ứng polyme hóa đệm tầng sôi được hoạt động ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C, tốt hơn là từ 65 đến 90°C, và tốt nhất là từ 75 đến 85°C. Áp suất thích hợp là từ 10 đến 100 bar (1 đến 10 MPa), tốt hơn là từ 15 đến 30 bar (1,5 đến 3 MPa), và tốt nhất là từ 19 đến 25 bar (1,9 đến 2,5 MPa).

c) Giai đoạn polyme hóa thứ ba

Trong giai đoạn polyme hóa thứ ba, copolyme propylen đa thành phần (U) chứa chế phẩm copolyme propylen (X) và copolyme propylen (Y) được tạo thành. Quá trình này được thực hiện bằng cách đưa các hạt chế phẩm copolyme propylen (X), chứa chất xúc tác hoạt tính được phân tán trong đó, cùng với propylen bổ sung và comonome vào giai đoạn polyme hóa thứ ba. Hydro có thể được đưa vào để kiểm soát khối lượng phân tử. Điều này làm cho copolyme propylen (Y) được tạo thành trên các hạt chứa chế phẩm copolyme propylen (X).

MFR₂ của copolyme propylen đa thành phần (U) từ 0,05 đến 1,00 g/10 phút. MFR của copolyme propylen đa thành phần (U) thấp hơn MFR của chế phẩm copolyme propylen (X). Tốt hơn là tỷ lệ giữa MFR₂ của copolyme propylen đa thành phần (U) với MFR₂ của chế phẩm copolyme propylen (X) tối đa là 0,95. Tỷ lệ này thường không thấp hơn 0,4.

Như được giải thích ở trên đối với chế phẩm copolyme propylen (X), MFR₂ của copolyme propylen (Y) không thể được xác định, bởi không thể tách copolyme propylen (Y) khỏi copolyme propylen đa thành phần (U). Tuy nhiên, MFR₂ của copolyme propylen (Y) có thể được tính bằng cách sử dụng phương trình 2 ở trên. Trong trường hợp đó, thành phần 1 là chế phẩm copolyme propylen (X), thành phần 2 là copolyme propylen (Y) và hỗn hợp cuối là copolyme propylen đa thành phần (U). Sau đó, có thể thấy rằng MFR₂ của copolyme propylen (Y) nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,1 g/10 phút. Do đó, lượng comonome của copolyme propylen (Y) có thể được tính bằng cách sử dụng phương trình 3.

Việc cấp hydro được điều chỉnh để thu được tỷ lệ dòng nóng chảy (hoặc khối lượng phân tử) mong muốn của polyme. Một cách thích hợp, việc cấp hydro được kiểm

soát để duy trì tỷ lệ hydro:propylen không đổi trong hỗn hợp phản ứng. Tỷ lệ thực phụ thuộc vào chất xúc tác cũng như kiểu polyme hóa. Các kết quả tốt thu được trong quá trình polyme hóa pha khí bằng cách duy trì tỷ lệ này trong khoảng từ 0,1 đến 3,0 mol/kmol, tốt hơn là từ 0,2 đến 2,0 mol/kmol, và tốt nhất là từ 0,3 đến 1,5 mol/kmol.

Comonome được chọn từ etylen và alpha-olefin chứa 4 đến 8 nguyên tử cacbon. Comonome được sử dụng trong giai đoạn polyme hóa thứ ba có thể giống hoặc khác comonome được sử dụng các giai đoạn polyme hóa trước đó. Tốt hơn nếu cùng một comonome được sử dụng trong tất cả các giai đoạn polyme hóa. Etylen được sử dụng rất thích hợp ở dạng comonome. Lượng của comonome trong giai đoạn polyme hóa thứ ba được kiểm soát để thu được lượng comonome mong muốn của copolyme propylen đa thành phần (U). Copolyme propylen đa thành phần (U) thường chứa từ 3,5% mol đến 12,0% mol các đơn vị thu được từ comonome và từ 88,0% mol đến 96,5% mol các đơn vị propylen. Lượng các đơn vị comonome trong copolyme propylen đa thành phần (U) lớn hơn lượng các đơn vị comonome trong chế phẩm copolyme propylen (X). Tốt hơn là tỷ lệ giữa lượng các đơn vị comonome trong chế phẩm copolyme propylen (X) với lượng các đơn vị comonome trong copolyme propylen đa thành phần (U), C_X/C_U , trong đó cả C_X và C_U đều được biểu diễn theo % mol, nằm trong khoảng từ 0,50 đến 0,96.

Như được nêu ở trên đối với chế phẩm copolyme propylen (X), lượng comonome của copolyme propylen (Y) không thể được xác định trực tiếp. Thay vào đó, nó có thể được tính bằng cách sử dụng phương trình 3 ở trên. Trong trường hợp đó, thành phần 1 là chế phẩm copolyme propylen (X), thành phần 2 là polyme propylen (Y) và hỗn hợp cuối là copolyme propylen đa thành phần (U). Lượng các đơn vị comonome trong copolyme propylen (Y) nằm trong khoảng từ 9% mol đến 40,0% mol và lượng các đơn vị propylen nằm trong khoảng từ 60,0% mol đến 91,0% mol. Tỷ lệ mol giữa comonome với propylen tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 50 đến 500 mol/kmol, tốt hơn là từ 100 đến 350 mol/kmol, và tốt nhất là từ 150 đến 300 mol/kmol. Copolyme propylen đa thành phần (U) chứa từ 75% đến 98% khối lượng là chế phẩm copolyme propylen (X), và từ 2% đến 25% khối lượng là copolyme propylen (Y). Giai đoạn polyme hóa thứ ba tốt hơn nếu được thực hiện trong thiết bị phản ứng pha khí đệm tầng sôi như được mô tả ở trên.

Giai đoạn thứ ba được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C, tốt hơn là từ 65 đến 90°C, và tốt nhất là từ 75 đến 85°C. Áp suất thích hợp là từ 10 đến 100 bar (1 đến 10 MPa), tốt hơn là từ 15 đến 30 bar (1,5 đến 3 MPa), và tốt nhất là từ 19 đến 25 bar (1,9 đến 2,5 MPa).

Ép đùn:

Khi polyme ra khỏi giai đoạn polyme hóa cuối cùng, tốt hơn nếu nó được đưa qua các bước xử lý để loại bỏ các hydrocacbon còn lại khỏi polyme. Các bước xử lý này là đã biết trong lĩnh vực và có thể gồm các bước giảm áp suất, bước làm sạch, bước tháo khuôn, bước chiết v.v.. Cũng có thể kết hợp các bước khác nhau. Sau khi loại bỏ các hydrocacbon còn lại, tốt hơn nếu chế phẩm copolyme propylen thứ hai được trộn với chất phụ gia như đã biết trong lĩnh vực. Chất phụ gia này có thể gồm chất chống oxy hóa, chất làm ổn định quy trình, chất trung hòa, chất làm trơn, chất tạo nhân, sắc tố v.v.. Các hạt polyme sau đó có thể được ép đùn thành các viên như đã biết trong lĩnh vực. Tốt hơn nếu máy đùn hai trục vít quay cùng chiều được sử dụng cho bước ép đùn. Các máy đùn này được sản xuất, ví dụ, bởi Coperion (Werner & Pfleiderer) và Japan Steel Works.

Vật phẩm theo sáng chế

Ngoài ra, sáng chế đề cập đến vật phẩm chứa chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế.

Theo phương án được ưu tiên, vật phẩm được chọn từ vật được ép đùn, tốt hơn là ứng dụng ống, hoặc vật được đúc, tốt hơn là vật được đúc phun hoặc đúc thổi, ứng dụng tốt hơn nữa là khớp nối dùng cho các ứng dụng ống, chứa chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế. Ống và khớp nối được tạo ra từ chế phẩm polypropylen theo sáng chế tốt hơn là có đặc tính cơ học tốt như được mô tả ở trên và được thể hiện dưới đây trong phần thử nghiệm. Do đó, ống theo sáng chế tốt hơn là ống áp lực.

Ống theo sáng chế có thể là:

ống một lớp, trong đó lớp của ống bao gồm, tốt hơn là gồm có, chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế, hoặc

ống nhiều lớp, trong đó ít nhất một lớp bao gồm, tốt hơn là gồm có, chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế.

Ống được ưu tiên theo sáng chế có ít nhất là một lớp bao gồm, tốt hơn là gồm có, chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế. Ống được ưu tiên là ống áp lực, tốt hơn nữa là ống áp lực cho các ứng dụng nước nóng và nước lạnh.

Tốt hơn nếu khớp nối theo sáng chế có chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế.

Sản xuất ống theo sáng chế

Ống có thể được tạo ra từ chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế theo phương pháp đã biết trong lĩnh vực. Do đó, theo một phương pháp được ưu tiên, chế phẩm polypropylen đa thành phần được ép đùn qua khuôn hình vành khuyên đến đường kính trong mong muốn, sau đó chế phẩm polypropylen đa thành phần được làm mát.

Tốt hơn nếu máy đúc ép ống hoạt động ở nhiệt độ tương đối thấp và do đó sự tăng nhiệt quá mức cần được tránh. Máy đúc ép có tỷ lệ chiều dài/đường kính L/D lớn hơn 15, tốt hơn là ít nhất 20 và cụ thể là ít nhất 25 được ưu tiên. Máy đúc ép thường có tỷ lệ L/D nằm trong khoảng từ 30 đến 35.

Polyme nóng chảy được ép đùn qua khuôn hình vành khuyên, mà có thể được bố trí theo cấu hình cấp từ phía dưới hoặc cấp ở bên. Khuôn cấp bên thường được lắp với trục của nó song song với trục của máy đúc ép, đòi hỏi một góc vuông quay vào phần nối với máy đúc ép. Ưu điểm của khuôn cấp bên là trục tâm có thể được kéo dài qua khuôn và điều này cho phép, ví dụ, dễ dàng đi qua để làm mát ống nước đi tới trục tâm.

Sau khi nhựa nóng chảy ra khỏi khuôn, nó được định cỡ đến đường kính chính xác. Theo một phương pháp, chất ép đùn ra được đưa trực tiếp vào ống kim loại (ống định cỡ). Bên trong của chất ép đùn ra được tạo áp sao cho nhựa được ép lên thành ống.

Theo phương pháp khác, chất ép đùn ra khỏi khuôn được đưa trực tiếp vào ống có phần đục thủng ở tâm. Hút chân không nhẹ qua lỗ thủng để giữ cho ống dựa vào thành của khoang định cỡ.

Sau khi định cỡ, ống được làm mát, thường là trong bể nước có chiều dài khoảng 5 mét hoặc hơn.

Sản xuất khớp nối theo sáng chế

Khớp nối theo sáng chế có thể được sản xuất từ chế phẩm polypropylen đa thành phần theo sáng chế sử dụng phương pháp và thiết bị đã biết trong lĩnh vực. Do đó, theo một phương pháp được ưu tiên, chế phẩm polypropylen đa thành phần được đúc, tốt hơn là đúc phun hoặc đúc thổi, tốt hơn nữa nếu là đúc phun, theo cách thông thường sử dụng thiết bị đúc thông thường, để tạo hình dạng của khớp nối cho ống.

Phương pháp xác định

a) Tỷ lệ dòng nóng chảy

Tỷ lệ dòng nóng chảy (MFR) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133 và được quy định theo g/10 phút. MFR là số chỉ của độ chảy loãng, và do đó gồm cả tình trạng có thể gia công, của polyme. Tỷ lệ dòng nóng chảy càng cao, độ nhớt của polyme càng thấp. MFR₂ của polypropylen ở nhiệt độ 230°C và tải trọng 2,16kg.

Chỉ số nóng chảy MFR₂ trong bản mô tả được giả định theo quy tắc trộn sau đây (phương trình 1):

$$MI_b = \left(w_1 \cdot MI_1^{-0,0965} + w_2 \cdot MI_2^{-0,0965} \right)^{-\frac{1}{0,0965}} \quad (\text{phương trình 1})$$

trong đó w là phần khối lượng của thành phần trong hỗn hợp, MI là chỉ số nóng chảy MFR₂ và các chỉ số dưới b, 1 và 2 lần lượt chỉ hỗn hợp, thành phần 1 và thành phần 2.

b) Tỷ trọng

Tỷ trọng của polyme được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1183-1:2004 Phương pháp A trên mẫu đúc nén được điều chế theo EN ISO 1872-2 (2/2007) và được đưa ra theo đơn vị kg/m³.

c) Lượng comonome

Lượng comonome được xác định bằng máy đo phổ hồng ngoại kiểu biến đổi Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR) định lượng sau khi sự thiết lập cơ bản được định cỡ thông qua máy đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (nuclear magnetic resonance - NMR) ¹³C định lượng theo cách thức đã biết trong lĩnh vực. Các màng mỏng được ép đến độ dày nằm trong khoảng từ 100 đến 500 micromét và phổ được ghi theo chế độ truyền.

Cụ thể, lượng etylen của copolyme polypropylen-co-etylen được xác định sử dụng vùng pic được hiệu chỉnh đường cơ sở của dải phổ định lượng được thấy ở 720-722 và 730-733 cm^{-1} . Cụ thể, lượng buten hoặc hexen của polycopolyme propylen được xác định sử dụng vùng pic được hiệu chỉnh đường cơ sở của dải phổ định lượng được thấy ở 1377-1379 cm^{-1} . Kết quả định lượng thu được dựa trên sự tham khảo độ dày của màng.

Lượng comonome trong bản mô tả được giả định theo quy tắc trộn sau đây (phương trình 2):

$$C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \quad (\text{phương trình 2})$$

trong đó C là lượng comonome theo % khối lượng, w là phần khối lượng của thành phần trong hỗn hợp và các chỉ số dưới b, 1 và 2 lần lượt chỉ toàn bộ hỗn hợp, thành phần 1 và thành phần 2.

Như người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực đã biết, lượng comonome trên cơ sở khối lượng trong copolyme hai thành phần có thể được chuyển hóa thành lượng comonome trên cơ sở mol bằng cách sử dụng phương trình sau:

$$c_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_w} - 1\right) \cdot \frac{MW_c}{MW_m}} \quad (\text{phương trình 3})$$

trong đó c_m là phần mol của các đơn vị comonome trong copolyme, c_w là phần khối lượng của các đơn vị comonome trong copolyme, MW_c là khối lượng phân tử của comonome (như etylen) và MW_m là khối lượng phân tử của monome chính (tức là, propylen).

d) Xylen lạnh hòa tan

Hàm lượng xylen lạnh hòa tan (XCS, % khối lượng) được xác định ở 25°C theo tiêu chuẩn ISO 16152; ấn bản thứ nhất; 2005-07-01.

Hàm lượng của polyme xylen hòa tan trong bản mô tả được giả định theo quy tắc trộn sau đây (phương trình 4):

$$XS_b = w_1 \cdot XS_1 + w_2 \cdot XS_2 \quad (\text{phương trình 4})$$

trong đó XS là hàm lượng của polyme xylen hòa tan theo % khối lượng, w là phần

khối lượng của thành phần trong hỗn hợp và các chỉ số dưới b, 1 và 2 lần lượt chỉ toàn bộ hỗn hợp, thành phần 1 và thành phần 2.

e) Môđun uốn

Môđun uốn được xác định theo tiêu chuẩn ISO 178. Mẫu thử nghiệm có kích thước các kích thước là $80 \times 10 \times 4,0 \text{ mm}^3$ (chiều dài x chiều rộng x độ dày) được điều chế bằng cách đúc phun theo EN ISO 1873-2. Chiều dài nhịp giữa các giá đỡ là 64 mm, tốc độ kiểm tra là 2 mm/phút và lực là 100 N.

f) Ứng suất kéo tại điểm chảy dẻo, biến dạng kéo tại điểm chảy dẻo

Ứng suất kéo tại điểm chảy dẻo và biến dạng kéo tại điểm chảy dẻo được xác định theo các tiêu chuẩn ISO 527-1:1996 và ISO 527-2:1996 trên mẫu thử nghiệm ISO 527-2:1996 trên mẫu thử đúc kiểu 1A, bước đúc phun được tiến hành theo tiêu chuẩn ISO 1873-2:2007.

g) Độ bền va đập tạo rãnh Charpy

Độ bền va đập tạo rãnh Charpy (Charpy NIS) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 179-1:2000 trên mẫu được tạo rãnh kích thước $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$, được cắt từ mẫu thử nghiệm ISO 527-2:1996 kiểu 1A. Mẫu va đập được tạo rãnh theo tiêu chuẩn ISO 179-1/1eA:2000 được sử dụng. Nhiệt độ thử nghiệm là $23 \pm 2^\circ\text{C}$ đối với Charpy NIS ở 23°C và $0 \pm 2^\circ\text{C}$ đối với Charpy NIS ở 0°C . Đúc phun được tiến hành theo tiêu chuẩn ISO 1873-2:2007.

h) Nhiệt độ kết tinh, nhiệt độ nóng chảy

Nhiệt độ kết tinh T_c và nhiệt độ nóng chảy T_m được xác định bằng thiết bị đo nhiệt lượng quét vi sai Mettler TA820 (DSC) trên các mẫu $3 \pm 0,5 \text{ mg}$ theo tiêu chuẩn ISO 11357-3:1999. Nhiệt độ kết tinh thu được trong quá trình quét làm mát và gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ nằm trong khoảng từ 30°C đến 225°C .

Nhiệt độ kết tinh được lấy làm đỉnh tỏa nhiệt trong số các đỉnh đã nêu.

Nhiệt độ nóng chảy được lấy làm đỉnh thu nhiệt.

i) Sự phân bố khối lượng phân tử MWD, M_w , M_n và M_z

Khối lượng phân tử trung bình khối M_w và sự phân bố khối lượng phân tử (MWD = M_w/M_n trong đó M_n là khối lượng phân tử trung bình số và M_w là khối lượng phân tử

trung bình khối) được xác định bằng phương pháp dựa theo các tiêu chuẩn ISO 16014-1:2003 và ISO 16014-4:2003. Dụng cụ Waters Alliance GPCV 2000, được trang bị máy dò chỉ số khúc xạ và máy đo độ nhớt trực tuyến được sử dụng có 3 cột TSK-gel (GMHXL-HT) từ TosoHaas và 1,2,4-triclobenzen (TCB, được làm ổn định bằng 200 mg/L 2,6-Di tert butyl-4-metyl-phenol) dưới dạng dung môi ở nhiệt độ 145°C và ở lưu lượng không đổi là 1 ml/phút. 216,5 μ l dung dịch mẫu được phun với mỗi phân tích. Bộ cột được định cỡ sử dụng phép định cỡ tương đối với 19 tiêu chuẩn MWD polystyren (PS) hẹp trong khoảng từ 0,5 kg/mol đến 11500 kg/mol và tập hợp các tiêu chuẩn polypropylen rộng đã được mô tả rõ. Tất cả các mẫu được điều chế bằng cách hòa tan 5 - 10 mg polyme trong 10 ml (ở 160°C) TCB được làm ổn định (giống như pha động) và giữ trong 3 giờ cùng với lắc liên tục trước khi lấy mẫu vào dụng cụ GPC.

Trong trường hợp PP, hằng số là: $K: 19 \times 10^{-3}$ ml/g và $a: 0,725$ đối với PP.

j) Các thông số lưu biến, chỉ số đa phân tán

Tính chất của polyme nóng chảy bằng các phép đo cắt động tuân theo tiêu chuẩn ISO 6721-1 và 6721-10. Các phép đo này được thực hiện trên máy đo độ lưu biến xoay có kiểm soát ứng suất *Anton Paar MCR501*, được trang bị hình đĩa song song 25 mm. Các phép đo được thực hiện trên các đĩa được đúc nén, sử dụng khí nitơ và đặt sức căng bên trong chế độ nhót-đàn hồi thẳng. Các thử nghiệm cắt dao động được tiến hành ở 190°C áp dụng khoảng tần số từ 0,01 đến 600 rad/s và đặt khoảng trống là 1,3 mm.

Trong thử nghiệm cắt động, đầu dò được đưa qua bước làm biến dạng đồng nhất ở sức căng cắt hoặc ứng suất cắt thay đổi dạng hình sin (chế độ kiểm soát sức căng và ứng suất, theo thứ tự). Ở thử nghiệm sức căng có kiểm soát, đầu dò được đưa qua trạng thái kéo căng dạng hình sin mà có thể được biểu diễn bởi

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (6)$$

Nếu sức căng đặt lên nằm trong chế độ nhót-đàn hồi thẳng, đáp ứng ứng suất dạng hình sin thu được có thể được đưa ra bởi

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (7)$$

trong đó σ_0 và γ_0 theo thứ tự là độ lớn ứng suất và sức căng; ω là tần số góc; δ là độ dịch chuyển pha (góc tổn hao giữa sức căng đặt lên và đáp ứng ứng suất); t là thời gian.

Kết quả của thử nghiệm động lực thường được biểu diễn bằng một số hàm lưu biến khác nhau, cụ thể là môđun dự trữ cắt G' , môđun tổn thất cắt, G'' , môđun cắt phức hợp G^* , vận tốc cắt phức hợp, η^* , vận tốc cắt động, η' , thành phần lệch pha của vận tốc cắt phức hợp η'' và tang tổn thất, $\tan \eta$ có thể được biểu diễn như sau:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]} \quad (8)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Pa]} \quad (9)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (10)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa.s]} \quad (11)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (12)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (13)$$

Các giá trị môđun dự trữ (G'), môđun tổn thất (G''), môđun phức hợp (G^*) và vận tốc phức hợp (η^*) thu được dưới dạng hàm của tần số (ω). Do đó, ví dụ $\eta^*_{300 \text{ rad/s}}$ ($\eta^*_{300 \text{ rad/s}}$) được sử dụng là viết tắt của vận tốc phức hợp ở tần suất 300 rad/s và $\eta^*_{0,05 \text{ rad/s}}$ ($\eta^*_{0,05 \text{ rad/s}}$) được sử dụng là viết tắt của vận tốc phức hợp ở tần suất 0,05 rad/s.

Tang tổn thất (δ) được xác định là tỷ số của môđun tổn thất (G'') và môđun dự trữ (G') ở tần suất xác định. Do đó, ví dụ $\tan_{0,05}$ được sử dụng như là cách viết tắt của tỷ số giữa môđun tổn thất (G'') và môđun dự trữ (G') ở 0,05 rad/s và $\tan_{300}$ được sử dụng như là cách viết tắt của tỷ số giữa môđun tổn thất (G'') và môđun dự trữ (G') ở 300 rad/s.

Sự cân bằng đàn hồi $\tan_{0,05}/\tan_{300}$ được xác định là tỷ số giữa tang tổn thất $\tan_{0,05}$ và tang tổn thất $\tan_{300}$.

Chỉ số đa phân tán, PI , được xác định bằng phương trình 14.

$$PI = \frac{10^5}{G'(\omega_{COP})}, \omega_{COP} = \omega \text{ đối với } (G' = G'') \quad (14)$$

trong đó, ω_{COP} là tần số góc cắt, được xác định là tần số góc mà ở tần số này môđun dự trữ G' bằng môđun tổn thất G'' .

Các giá trị được xác định bằng phương pháp nội suy một điểm, như được xác định bởi phần mềm *Rheoplus*. Trong các trường hợp trong đó không thu được giá trị G^* bằng thử nghiệm, giá trị này được xác định bằng phép ngoại suy, sử dụng quy trình tương tự

như trước kia. Trong cả hai trường hợp (nội suy hoặc ngoại suy), phương án lựa chọn từ *Rheoplus* ”- nội suy giá trị y thành giá trị x từ thông số” và “kiểu nội suy logarit” được áp dụng.

Tài liệu tham khảo:

- [1] Rheological characterization of polyethylene fractions” Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11th (1992), 1, 360-362
- [2] The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene”, Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.).
- [3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, pp. 701-754, 1998.

k) Thử nghiệm áp lực ống

Đặc tính của thử nghiệm áp lực được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1167. Trong thử nghiệm này, mẫu phơi dưới ứng suất tiếp tuyến (vòng) không đổi là 16 MPa ở nhiệt độ tăng là 20°C trong nước-trong-nước hoặc 4,9 MPa ở nhiệt độ 95°C trong nước-trong-nước. Thời gian hỏng tính theo giờ được ghi lại. Các thử nghiệm được thực hiện trên ống được tạo ra trên thiết bị ép đùn ống thông thường, ống này có đường kính 32 mm và độ dày thành là 3 mm.

l) Thử nghiệm va đập khối lượng khi rơi ở 0°

Các phép đo được thực hiện theo EN744-1995 trong đó chiều cao rơi, nhiệt độ, kiểu búa và khối lượng được sử dụng.

Nhiệt độ điều tiết: 0°C; thời gian điều tiết: 60 phút; điều hòa: trong không khí; Búa d25; Khối lượng: 0,25kg; chiều cao rơi: 100cm

Kiểu hỏng được ghi lại.

m) Đo va đập Charpy C ở 0°C từ các mẫu được điều chế từ các ống thử nghiệm theo ISO9854-1 và 2:1994

Mẫu thử nghiệm được điều chế bên ngoài ống. Các kích thước của mẫu thử nghiệm là 120x15mm. Tiêu chuẩn trong chuẩn ứng dụng là <10% tỷ lệ hỏng theo ISO15874-2.

Ví dụ thực hiện sáng chế

a) Điều chế chất xúc tác

Đầu tiên, 0,1 mol $\text{MgCl}_2 \times 3 \text{ EtOH}$ được tạo huyền phù trong điều kiện trơ trong 250 ml decan trong thiết bị phản ứng ở áp suất khí quyển. Dung dịch được làm mát xuống nhiệt độ -15°C và bổ sung 300 ml TiCl_4 lạnh để duy trì nhiệt độ ở mức này. Sau đó, nhiệt độ của huyền phù đặc được tăng từ từ lên 20°C . Ở nhiệt độ này, bổ sung 0,02 mol diethylhexylphtalat (DOP) vào huyền phù đặc. Sau khi bổ sung phtalat, nhiệt độ được nâng lên 135°C trong 90 phút và huyền phù đặc được để yên trong 60 phút. Sau đó, bổ sung thêm 300 ml TiCl_4 và nhiệt độ được giữ ở 135°C trong 120 phút. Sau thời gian này, chất xúc tác được lọc từ dung dịch lỏng và được rửa sáu lần bằng 300 ml heptan ở 80°C . Sau đó, thành phần chất xúc tác rắn được lọc và sấy khô. Khái niệm về chất xúc tác và chế phẩm của nó được mô tả tổng quát, ví dụ trong các công bố sáng chế EP 491 566, EP 591 224 và EP 586 390.

Để chuẩn bị cho các ví dụ IE1 đến IE6 của sáng chế cũng như ví dụ so sánh CE1, triethyl nhôm (TEAL), dixyclopentyldimetoxyxilane (DCPDMS) dưới dạng chất cho (Do), chất xúc tác được tạo ra ở trên và vinylxyclohexan (VCH) được bổ sung vào dầu, như dầu khoáng, ví dụ Technol 68 (độ nhớt động học ở 40°C 62-74 cSt), ở lượng sao cho Al/Ti là 3-4 mol/mol, Al/Do cũng là 3-4 mol/mol, và tỷ lệ khối lượng VCH/ chất xúc tác rắn là 1:1. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ từ 60 đến 65°C và được cho phản ứng cho đến khi hàm lượng của vinylxyclohexan chưa được phản ứng trong hỗn hợp phản ứng nhỏ hơn 1000 ppm. Nồng độ chất xúc tác trong huyền phù đặc xúc tác dầu cuối cùng là từ 10% đến 20% khối lượng.

b) Polyme hóa của các ví dụ IE1-6 theo sáng chế và ví dụ so sánh CE1

Đối với quá trình polyme hóa của ví dụ IE1-6 theo sáng chế và ví dụ so sánh CE1, chất xúc tác gồm có VCH được polyme hóa được nạp cùng với propylen vào thiết bị phản ứng tiền polyme hóa. Triethyl nhôm được sử dụng làm chất đồng xúc tác và

dixyclopentyldimetoxy silan làm chất cho. Các điều kiện polyme hóa và điều kiện nạp được nêu trong bảng 1.

Huyền phù đặc từ giai đoạn tiền polyme hóa được nạp thẳng vào thiết bị phản ứng dạng vòng. Propylen, hydro và etylen được bổ sung thêm vào thiết bị phản ứng dạng vòng. Các điều kiện polyme hóa và điều kiện nạp được nêu trong bảng 1.

Huyền phù đặc từ thiết bị phản ứng dạng vòng được đưa vào thiết bị phản ứng pha khí qua đường nạp trực tiếp, tức là không cần thiết bị phản ứng monome nhanh ở bước trung gian.

Propylen, etylen và hydro được nạp vào thiết bị phản ứng pha khí thứ nhất và được chuyển tiếp vào thiết bị phản ứng pha khí thứ hai.

Các điều kiện polyme hóa và điều kiện nạp được nêu trong bảng 1.

Hàm lượng Poly-VCH cuối trong polyme thành phẩm thu được từ ví dụ IE1-6 theo sáng chế và ví dụ so sánh CE1 là 200 ppm hoặc nhỏ hơn.

Các điều chế trong ví dụ so sánh CE1 mặt khác được thực hiện theo quy trình tương tự nhưng sẽ không có giai đoạn polyme hóa thứ ba và quy trình được vận hành như được thể hiện trong bảng 1.

a) Tạo hợp chất

Nhựa polypropylen theo ví dụ IE1-IE6 theo sáng chế và ví dụ tham khảo CE1 xuất hiện từ thiết bị phản ứng pha khí (được nhận biết dưới dạng bột từ thiết bị phản ứng trong bảng 1) được tạo hợp chất cùng với chất chống oxy hóa thông thường và Ca-stearat (các lượng giống nhau được sử dụng cho ví dụ theo sáng chế và ví dụ tham khảo) và được tạo viên tròn trong máy đúc ép hai vít W&P ZSK 70 (Coperion) ở nhiệt độ nóng chảy là 240°C và công suất máy đúc ép là 200 kg/h.

Các viên tròn polyme trong ví dụ theo sáng chế và ví dụ so sánh được điều chế cho các mẫu thử nghiệm dùng cho các thử nghiệm cơ học và nhiệt như được nêu dưới đây hoặc được ép đùn thành các ống để thử nghiệm khả năng gia công của chế phẩm.

Bảng 1: Các điều kiện polyme hóa ở các ví dụ CE1-2 và IE1-6.

		Giá trị	Đơn vị	CE1	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6
Giai đoạn thứ nhất gồm bước tiền polyme hóa	Prepym.	Chất xúc tác		Ở tất cả các ví dụ theo sáng chế và ví dụ so sánh, chất xúc tác được biến đổi pVCH theo ví dụ						
		Chất cho		Dixyclopentyldimetoxyasilan						
		Nạp chất đồng xúc tác	[g/t(C ₃)]	200	740	740	750	570	750	500
		Nạp chất cho	[g/t(PP)]	40	13	14	14	14	13	14
		T	[°C]	26	33	29	38	30	35	30
		P	[bar]	53	53	53	53			
	Vòng	T	[°C]	68	72	70	72	70	72	71
		H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	0,14	0,53	2,0	0,74	0,59	0,49	0,52
		C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	12,2	8,7	7,8	7,4	7,8	7,6	7,7
		P	[bar]	53	50	50	50			
	V	MFR ₂	[g/10 phút]	0,13	0,87	2,5	1,1	0,50	0,80	0,50
		XCS	[% khối lượng]	10	5,1	5,1	ND	5,1	ND	5,2
		C ₂	[% khối lượng (% mol)]	4,8 (7,0)	3,1 (4,6)	3,1 (4,6)	2,6 (3,9)	3,2 (4,7)	3,0 (4,4)	3,1 (4,6)
Giai đoạn thứ hai	Gpr1	T	[°C]	70	80	80	80	80	80	80
		H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	15	1,9	2,5	1,9	2,1	1,7	1,4
		C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	20,1	33,3	35	31	34	33	34
		P	[bar]	27	29	22	20	20	20	20
		Tách: V:W		65:35	41:59	50:50	41:59	47:53	42:58	52:48
	W	MFR ₂ *	[g/10 phút]	0,55	0,20	0,31	0,23	0,21	0,18	0,12
		XCS*	[% khối lượng]	2,8	7,0	7,0	7,0			
		C ₂ *	[% mol]	1,9 (2,8)	4,1 (6,0)	4,1 (6,0)	3,4 (5,0)	3,4 (5,0)	3,8 (5,6)	4,1 (6,0)
	X	MFR ₂	[g/10 phút]	0,21	0,36	0,84	0,42	0,31	0,31	0,23
		XCS	[% khối lượng]		4,5	5,5	5,0			6,5
		C ₂	[% khối lượng (% mol)]	3,8 (5,6)	3,7 (5,5)	3,6 (5,3)	3,1 (4,6)	3,3 (4,9)	3,3 (4,9)	3,6 (5,3)
		MFR ₂ : X/V			0,41	0,34	0,38	0,62	0,46	0,55
		C ₂ : V/X			0,84	0,86	0,84	0,97	0,79	0,86
Giai đoạn thứ ba	Gpr2	T	[°C]		80	65	70	65	80	65
		H ₂ /C ₃	[mol/kmol]		0,47	1,7	1,5	0,65	1,3	1,6
		C ₂ /C ₃	[mol/kmol]		50	175	295	50	105	175
		P	[bar]		24	17	17	22	20	18
		tách: (V+X):Y			94:6	93:7	91:9	93:7	92:8	90:10
	Y	MFR ₂ *	[g/10 phút]		0,007	0,02	0,04	0,008	0,04	0,04
		XCS*	[% khối lượng]		>12	>12	>12			
		C ₂ *	[% khối lượng (% mol)]		9 (13)	19 (26)	29 (38)	9 (13)	15 (20)	17 (24)
U**(Cuối)		MFR ₂	[g/10 phút]	0,21	0,27	0,61	0,33	0,25	0,26	0,19
		XCS	[% khối lượng]	7,4		9,1	ND	5,3	8,1	11,6
		C ₂	[% khối lượng (% mol)]	3,8 (5,6)	4,0 (5,9)	4,5 (6,6)	5,4 (7,9)	3,7 (5,5)	4,2 (6,2)	4,9 (7,2)
		MFR ₂ : U/X			0,75	0,73	0,79	0,81	0,84	0,83

	Môđun uốn	[MPa]	790	1000	894	861	1029	861	843
	NIS, RT	[kJ/m ²]	41	60	68	96			
	NIS, 0°C	[kJ/m ²]	8,0	8,2	9,9	17	6,7	17	12
	Ứng suất tại điểm chảy dẻo	[MPa]	29	28	25	25			
	Sức căng tại điểm chảy dẻo	[%]	13	13	13	14			
	T_M	[°C]	147	144	145	147			
	T_C	[°C]	115	116	117	118			
	PI	[Pa ⁻¹]	4,1	3,5	3,6	3,2		3,4	
	Sản lượng	[kg(PP/cat)]	33	72	46	66	38	63	36
	Tốc độ	[t/h]	38	50	50	50			

* Giá trị được tính.

** được xác định từ chế phẩm cuối (U) (=chế phẩm polypropylen đa thành phần cuối) sau bước tạo hợp chất (a) như được mô tả ở trên

b) Các thử nghiệm ống

Chuẩn bị ống thử nghiệm: polyme từ các ví dụ theo sáng chế được ép đùn thành các ống bằng cách sử dụng máy đúc ép ống *Reifenhauser 381-1-70-30*. Năng suất của máy đúc ép là từ 46 đến 48 kg/giờ, áp suất nóng chảy là 180 đến 220 barg và nhiệt độ nóng chảy là 180 đến 230°C. Ống thử nghiệm có các kích thước thay đổi được sử dụng trong các thử nghiệm ống dưới đây A-C. Các kích thước của ống được đưa ra dưới đây trong mỗi thử nghiệm A đến C.

Độ co ngót của ống thử nghiệm được tạo ra rõ ràng là thấp hơn 5%.

A. Thử nghiệm áp lực:

Các ống thử nghiệm có đường kính 32 mm và độ dày thành là 3 mm được chuẩn bị các polyme từ các ví dụ IE1, IE2 và IE5 theo sáng chế.

Đặc tính thử nghiệm áp lực được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1167. Trong thử nghiệm này, mẫu được phơi dưới ứng suất tiếp tuyến (vòng) không đổi là 16 MPa ở nhiệt độ tăng là 20°C trong dung dịch nước-trong-nước hoặc 4,9 MPa ở nhiệt độ 95°C trong dung dịch nước-trong-nước. Thời gian hỏng theo giờ được ghi lại. Các thử nghiệm được thực hiện trên các ống được sản xuất từ thiết bị ép đùn ống thông thường, ống có đường kính là 32 mm và độ dày thành là 3 mm. Kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2:

Ví dụ	IE1	IE2	IE5
Khả năng chịu áp ở 20°C và 16 MPa [h]	20	7	9

B. Thử nghiệm va đập khối lượng khi rơi ở 0°C:

Các ống thử nghiệm có đường kính 25 mm và độ dày thành 4,2 mm được chuẩn bị cho ví dụ IE6. Số lượng mẫu ống của IE6 là 10 (để lặp lại thử nghiệm). Việc đo được thực hiện theo EN744-1995 như được đưa ra ở trên theo các phương pháp xác định. Nhiệt độ điều tiết: 0°C; thời gian điều tiết: 60 phút; Điều hòa: trong không khí; Búa: d25; Khối lượng: 0,25kg; chiều cao rơi: 100cm

Mẫu hỏng được ghi lại: kết quả cho IE6: không hỏng.

C. Đo va đập Charpy ở 0°C từ các mẫu được chuẩn bị từ các ống thử nghiệm theo các tiêu chuẩn ISO9854-1 và 2:1994

Ống thử nghiệm có đường kính 32 mm và độ dày thành 4,4 mm được chuẩn bị cho polyme của các ví dụ IE1, IE2, IE5 và IE6 theo sáng chế.

Mảnh thử nghiệm được điều chế bên ngoài ống. Kích thước của mảnh thử nghiệm là 120x15mm. Tiêu chuẩn trong chuẩn ứng dụng là <10% tỷ lệ hỏng theo ISO15874-2. Kết quả được đưa ra trong bảng 3 dưới đây:

Bảng 3: Va đập Charpy ở 0°C, không có rãnh, khoảng hỗ trợ 70mm; Hammer 15J

Ví dụ	IE1	IE2	IE5	IE6
Va đập Charpy ở 0°C, không có rãnh [kJ/m ²]	Không gãy	Không gãy	Không gãy	Không gãy

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm polypropylen đa thành phần thích hợp dùng cho ống, chế phẩm này chứa:

copolyme propylen đa thành phần (U) có ít nhất một comonome được chọn từ alpha-olefin có 2 hoặc 4 đến 8 nguyên tử cacbon với tổng lượng nằm trong khoảng từ 4,0% mol đến 10,0% mol,

trong đó chế phẩm polypropylen đa thành phần có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR_2 (2,16kg, 230°C) nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,00 g/10 phút như được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133,

hàm lượng xylen lạnh hòa tan (XCS) nằm trong khoảng từ 4,0% đến 17,0% khối lượng như được xác định ở 25°C theo tiêu chuẩn ISO 16152, và

chỉ số đa phân tán PI nằm trong khoảng từ 2,5 đến 4,0 Pa^{-1} được xác định bằng các phép đo lưu biến theo các tiêu chuẩn ISO 6721-1 và ISO 6721-10 như được mô tả ở trên theo các phương pháp xác định.

2. Chế phẩm polypropylen đa thành phần theo điểm 1, trong đó copolyme propylen đa thành phần (U) chứa:

(A) từ 75% đến 98% khối lượng chế phẩm copolyme propylen ngẫu nhiên (X) trong đó comonome propylen được chọn từ ít nhất một trong số nhóm gồm etylen và C₄-C₈ alpha-olefin, và

do đó chế phẩm copolyme propylen ngẫu nhiên (X) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút, hoặc lượng đơn vị comonome nằm trong khoảng từ 2,0% mol đến 12,0% mol, hoặc cả hai; và

(B) từ 2% đến 25% khối lượng copolyme propylen (Y), trong đó comonome được chọn từ ít nhất một trong số nhóm gồm etylen và C₄-C₈ alpha-olefin và

do đó copolyme propylen (Y) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,1 g/10 phút, hoặc lượng đơn vị comonome nằm trong khoảng từ 9,0% mol đến 40,0% mol, hoặc cả hai.

3. Chế phẩm polypropylen đa thành phần theo điểm 2, trong đó chế phẩm copolyme propylen ngẫu nhiên (X) chứa:

từ 30% đến 60% khối lượng polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5,0 g/10 phút: và

từ 40% đến 70% khối lượng polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W), có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,60 g/10 phút;

với điều kiện là ít nhất một trong số polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) và polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) là copolyme propylen ngẫu nhiên, tốt hơn nếu ít nhất polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) là copolyme propylen ngẫu nhiên.

4. Chế phẩm polypropylen đa thành phần theo điểm 2 hoặc 3, trong đó chế phẩm copolyme propylen ngẫu nhiên (X) chứa:

từ 30% đến 60% khối lượng copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5,0 g/10 phút, hoặc lượng đơn vị comonome nằm trong khoảng từ 1,0% đến 6,0% mol, hoặc cả hai; và

từ 40% đến 70% khối lượng copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) có MFR₂ nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,60 g/10 phút, hoặc lượng đơn vị comonome trong khoảng từ 3,0% mol đến 12,0% mol, hoặc cả hai.

5. Chế phẩm polypropylen đa thành phần theo điểm 3 hoặc 4, trong đó MFR₂ của polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) cao hơn MFR₂ của polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) và MFR₂ của polyme propylen đồng nhất hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) cao hơn MFR₂ của copolyme propylen (Y); và tùy ý, và tốt hơn là lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (V) thấp hơn lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) và lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (W) thấp hơn lượng comonome của copolyme propylen (Y).

6. Chế phẩm polypropylen đa thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên chứa từ 0,1 đến 10000 ppm theo khối lượng chất tạo nhân (Z).

7. Chế phẩm copolyme propylen đa thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất tạo nhân (Z) là chất tạo nhân polyme, tốt hơn là polyme của ít nhất một hợp chất vinyl có công thức sau:



trong đó R^1 và R^2 cùng nhau tạo thành vòng no, chưa no hoặc thơm có 5 hoặc 6 cạnh hoặc độc lập là nhóm alkyl có 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn là cùng nhau tạo thành vòng no, chưa no hoặc thơm có 5 hoặc 6 cạnh tùy ý chứa các phần tử thế, hoặc độc lập được chọn từ nhóm C_1 đến C_4 -alkyl, nhờ đó trong trường hợp R^1 và R^2 tạo thành vòng thơm, nguyên tử hydro của gốc $-\text{CHR}^1\text{R}^2$ sẽ không có mặt, và trong đó lượng chất tạo nhân (Z) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 500 ppm theo tổng khối lượng của chế phẩm polypropylen đa thành phần (100% khối lượng), tốt hơn là dựa theo khối lượng kết hợp của copolyme propylen đa thành phần (U) và chất tạo nhân (Z).

8. Chế phẩm polypropylen đa thành phần theo điểm 7, trong đó hợp chất vinyl có công thức (1) được chọn từ nhóm gồm vinylxyclohexan và/hoặc 3-metyl-1-buten, tốt hơn nếu hợp chất vinyl là vinylxyclohexan và chất tạo nhân là polyme vinylxyclohexen (VCH).

9. Chế phẩm polypropylen đa thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó mối quan hệ: nhiệt độ kết tinh T_c x lượng comonome của copolyme propylen đa thành phần (U) [$^{\circ}\text{C}$ % mol] ít nhất là 400°C % mol.

10. Chế phẩm polypropylen đa thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm này có độ bền va đập tạo rãnh Charpy ở 0°C là ít nhất $4,0 \text{ kJ/m}^2$, tốt hơn là ít nhất $5,0 \text{ kJ/m}^2$, tốt hơn nữa là ít nhất $6,0 \text{ kJ/m}^2$, còn tốt hơn nữa là $7,0 \text{ kJ/m}^2$ và tốt nhất là từ $8,0 \text{ kJ/m}^2$ đến 40 kJ/m^2 , được xác định theo tiêu chuẩn ISO 179/1eA:2000 sử dụng mẫu thử đúc phun được tạo rãnh.

11. Chế phẩm polypropylen đa thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm này có môđun uốn ít nhất là 700 MPa, tốt hơn là ít nhất 750 MPa, tốt hơn là ít nhất 800 MPa, tốt hơn nữa là ít nhất 830 MPa, như được xác định theo tiêu chuẩn ISO 178 ở tốc độ thử nghiệm là 2 mm/phút và lực 100N lên mẫu thử có kích thước $80 \times 10 \times 4,0 \text{ mm}^3$ (chiều dài x chiều rộng x độ dày) được tạo ra bằng cách đúc phun theo tiêu chuẩn EN ISO 1873-2.

12. Chế phẩm polypropylen đa thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó copolyme propylen đa thành phần (U) là copolyme propylen đa thành phần có comonome etylen.

13. Quy trình sản xuất chế phẩm polypropylen đa thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12, trong đó propylen và ít nhất một comonome được chọn từ các alpha-olefin có 2 hoặc 4 đến 8 nguyên tử cacbon được polyme hóa với sự có mặt của:

(I) thành phần chất xúc tác rắn gồm magie halogenua, titan halogenua và chất cho điện tử bên trong; và

(II) chất đồng xúc tác chứa nhôm alkyl và tùy ý chất cho điện tử bên ngoài; và

(III) chất tạo nhân (Z) tùy ý, tốt hơn là với sự có mặt của chất tạo nhân (Z) như được xác định theo điểm 7 hoặc 8;

quy trình nhiều giai đoạn này bao gồm các bước:

(A) polyme hóa liên tục propylen, comonome được chọn tùy ý từ nhóm gồm etylen và ít nhất một C4-C8 alpha-olefin, trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất bằng cách đưa dòng gồm propylen, hydro và tùy ý comonome này vào giai đoạn polyme hóa thứ nhất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60°C đến 100°C và áp suất nằm trong khoảng từ 40 đến 65 bar (4 đến 6,5 MPa) để tạo ra polyme propylen thứ nhất (V), trong đó polyme propylen thứ nhất (V) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR2 (2,16kg, 230°C; ISO 1133) nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5,0 g/10 phút;

(B) rút dòng chứa polyme propylen thứ nhất (V) từ giai đoạn polyme hóa thứ nhất và chuyển dòng này đến giai đoạn polyme hóa thứ hai;

(C) polyme hóa propylen với sự có mặt của polyme propylen thứ nhất (V) trong giai đoạn polyme hóa thứ hai ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65°C đến 90°C và áp suất nằm trong khoảng từ 19 đến 25 bar (1,9 đến 2,5 MPa) bằng cách đưa dòng gồm propylen, hydro, và tùy ý ít nhất một comonome vào, để tạo ra chế phẩm copolyme (X) của polyme propylen thứ nhất (V) và polyme propylen thứ hai (W); với điều kiện là ít nhất một trong các polyme thứ nhất (V) và thứ hai (W) là copolyme propylen ngẫu nhiên, tốt hơn là ít nhất polyme thứ hai (W) là copolyme propylen ngẫu nhiên, tốt hơn nữa là cả polyme propylen thứ nhất (V) và thứ hai (W) đều là copolyme propylen ngẫu nhiên;

chế phẩm copolyme (X) này chứa:

từ 30% đến 60% khối lượng polyme thứ nhất propylen (V) và từ 40% đến 70% khối lượng polyme propylen thứ hai (W) tính theo lượng chế phẩm copolyme (X),

trong đó chế phẩm copolyme (X) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR2 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút thấp hơn MFR2 của polyme thứ nhất (V);

(D) rút dòng chứa chế phẩm copolyme (X) từ giai đoạn polyme hóa thứ hai và chuyển dòng này đến giai đoạn polyme hóa thứ ba;

(E) polyme hóa propylen và ít nhất một comonome với sự có mặt của chế phẩm copolyme (X) trong giai đoạn polyme hóa thứ ba ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65°C đến 90°C và áp suất nằm trong khoảng từ 10 đến 100 bar (1 đến 10 MPa) bằng cách đưa dòng gồm propylen, hydro, và ít nhất một comonome vào, để tạo ra copolyme propylen đa thành phần (U) chứa chế phẩm copolyme (X) và thành phần copolyme propylen (Y) khác nữa, trong đó copolyme propylen đa thành phần (U) có tỷ lệ dòng nóng chảy MFR2 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,00 g/10 phút;

trong đó copolyme propylen đa thành phần (U) chứa từ 75% đến 98% khối lượng, tốt hơn là từ 85% đến 95% khối lượng, chế phẩm copolyme (X) và từ 2% đến 25% khối lượng, tốt hơn là từ 5% đến 15% khối lượng copolyme propylen (Y); và

trong đó lượng comonome của copolyme propylen (Y) nằm trong khoảng từ 9,0% mol đến 40% mol;

(F) rút liên tục dòng chứa copolyme propylen đa thành phần (U) từ giai đoạn polyme hóa thứ ba và tùy ý trộn copolyme propylen đa thành phần (U) với chất phụ gia; và

(G) ép đùn copolyme propylen đa thành phần (U) thành các viên.

14. Quy trình theo điểm 13, trong đó quy trình nhiều giai đoạn này còn bao gồm bước (AA) trước bước (A), trong đó:

(AA) polyme hóa hợp chất vinyl có công thức (1) như được xác định theo điểm 7 hoặc 8, tốt hơn là vinylcyclohexan (VCH), với sự có mặt của hệ chất xúc tác chứa thành phần chất xúc tác rắn (I) để thu được hệ chất xúc tác được cải biến mà là hỗn hợp phản ứng chứa thành phần chất xúc tác rắn (I) và polyme của hợp chất vinyl có công thức (1)

thu được, tốt hơn nếu, và trong đó, tỷ lệ khối lượng (g) giữa polyme của hợp chất vinyl có công thức (1) với thành phần chất xúc tác rắn (I) tối đa là 5 (5:1), tốt hơn nếu tối đa là 3 (3:1) tốt nhất là từ 0,5 (1:2) đến 2 (2:1), và hệ chất xúc tác cải biến thu được được cấp cho bước polyme hóa (A) của quy trình nhiều giai đoạn để sản xuất copolyme propylen đa thành phần (U).

15. Chế phẩm polypropylen đa thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 12, trong đó chế phẩm này có thể thu được bằng quy trình nhiều giai đoạn theo điểm 13 hoặc 14.

16. Vật phẩm, tốt hơn là ống, tốt hơn là ống áp lực, tốt hơn nữa là ống áp lực nước nóng và nước lạnh, hoặc khớp nối dùng cho ống chứa chế phẩm polypropylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 12 hoặc 15.