



(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)



1-0033406

(51)¹⁹ C08L 23/14; C08L 23/06

(13) B

(21) 1-2019-06501

(22) 26/06/2018

(86) PCT/EP2018/067067 26/06/2018

(87) WO 2019/002268 03/01/2019

(30) 201710503983.4 27/06/2017 CN

(45) 26/09/2022 414

(43) 25/06/2020 387ASC

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

Sheikh Khalifa Energy Complex, P. O. Box 6925, Corniche Road, Abu Dhabi,
UNITED ARAB EMIRATES

2. Borealis AG (AT)

IZD Tower, Wagramer Str. 17-19, 1220 Vienna, Austria

(72) INEPEKOGLOU, Ioannis (GR); TYNYS, Antti Tapio (FI); FANG, Dongyu (CN).

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

(54) HỖN HỢP POLYPROPYLEN VÀ VẬT PHẨM BAO GỒM HỖN HỢP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polypropylen (C) có thể dùng được để sản xuất các ống chịu áp, hỗn hợp này bao gồm copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) và chất làm tăng sức bền va đập là polyetylen (PE), cũng như vật phẩm bao gồm hỗn hợp này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polypropylen (C) có thể áp dụng được để sản xuất các ống chịu áp, hỗn hợp này bao gồm copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) và chất làm tăng sức bền va đập là polyetylen (PE), cũng như vật phẩm bao gồm hỗn hợp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các vật liệu polypropylen thường được sử dụng cho nhiều loại ống khác nhau, như việc vận chuyển chất lưu trong đó chất lưu được nén và/hoặc được làm nóng. Đặc biệt là, các vật liệu polypropylen được sử dụng cho hệ thống ống nước và sưởi ấm, như các ống chịu áp dẫn nước lạnh và nước nóng trong nhà và các phụ kiện, các hệ thống làm nóng sàn và tường và các mối nối ép bộ tản nhiệt.

Về mặt này, các copolyme propylen ngẫu nhiên là đặc biệt thích hợp đối với các ứng dụng ống chịu áp dùng cho các ống dẫn nước và các ống công nghiệp do các copolyme propylen ngẫu nhiên có tính năng chịu va đập tốt, độ cứng, độ bền rão, đặc tính nứt chậm và khả năng chịu áp lực lâu dài.

Cũng đã biết rằng việc tăng đặc tính chịu va đập có tác động bất lợi đến độ cứng và ngược lại. Tuy nhiên, đối với các ống chịu áp, sự cân bằng tối ưu giữa các đặc tính chịu va đập và độ cứng là bắt buộc để đảm bảo khả năng chịu áp lực đủ để chịu áp suất bên trong. Ngoài ra, khả năng dễ gia công tốt của vật liệu copolyme propylen ngẫu nhiên là cần thiết để tạo điều kiện thuận lợi cho việc ép đùn ống cũng như đúc áp lực các phụ kiện. Để tăng độ cứng của vật liệu copolyme propylen ngẫu nhiên tới mức cần thiết, thì có thể giảm hàm lượng của comonome trong polyme này, tuy nhiên, điều đó lại có thể ảnh hưởng bất lợi đến độ bền của vật liệu này. Đặc biệt là các loại polyme propylen ngẫu nhiên dùng cho các ứng dụng nước lạnh và nước nóng thường sẽ không có khả năng chịu va đập thỏa đáng, đặc biệt là ở nhiệt độ thấp. Một giải pháp khác thường được sử dụng để cải thiện tính năng chịu va đập đồng thời vẫn duy trì độ cứng ở mức cao là tạo ra các copolyme khối trong đó các hạt cao su giàu etylen được phân tán trong nền polypropylen đồng nhất. Tuy nhiên,

trong các ứng dụng ống chịu áp, các copolyme khối không được ưu tiên do các hạt cao su cấu thành các vùng yếu dưới áp suất bên trong dẫn đến khả năng chịu áp của các ống không đủ.

Theo cách khác, các chất làm tăng sức bền và đập có thể được bổ sung vào các copolyme propylen ngẫu nhiên để cải thiện tính năng chịu va đập, tuy nhiên nó cũng có ảnh hưởng bất lợi đến độ cứng cũng như khả năng chịu áp.

Do đó, trong lĩnh vực kỹ thuật này cần đến các vật liệu copolyme propylen ngẫu nhiên có tính năng chịu va đập được cải thiện mà không bị mất đi độ cứng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất copolyme propylen ngẫu nhiên có thể sử dụng được để sản xuất ống có sự cân bằng tối ưu giữa các đặc tính chịu va đập và độ cứng mà sự cân bằng này góp phần đáng kể vào khả năng chịu áp.

Do đó, sáng chế đề cập đến hỗn hợp polypropylen (C) bao gồm:

i) 80,0 tới 99,9% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) gồm propylen và ít nhất một comonome là etylen và/hoặc α -olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon, copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) này có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C, 2,16kg) xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút, và

ii) 0,3 tới 20,0% trọng lượng là polyetylen (PE) có tỷ trọng bằng hoặc thấp hơn 940kg/m³,

tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen (C).

Điều đáng ngạc nhiên đã được phát hiện ra bởi các tác giả sáng chế là việc bổ sung polyetylen (PE) có tỷ trọng bằng hoặc thấp hơn 940kg/m³ cho phép có được sự cân bằng tối ưu giữa các đặc tính chịu va đập và độ cứng mà sự cân bằng này góp phần đáng kể vào khả năng chịu áp như được thể hiện trong phần thử nghiệm về các đặc tính uốn và kéo liên quan đến đặc tính cứng và các đặc tính chịu va đập charpy, đặc biệt là ở nhiệt độ trong phòng. Khả năng chịu áp được ưu tiên được thể hiện bởi thử nghiệm kiểm tra áp lực (HPT).

Theo một phương án của sáng chế, hỗn hợp polypropylen (C) có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C, 2,16kg) xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút.

Theo một phương án khác của sáng chế, hỗn hợp polypropylen (C) có độ bền chịu va đập Charpy ở 23°C ít nhất là 15,0 kJ/m², được xác định theo tiêu chuẩn ISO 179/1eA:2000.

Theo một phương án tiếp theo của sáng chế, hỗn hợp polypropylen (C) có hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) nằm trong khoảng từ 1,0 đến 15,0% trọng lượng, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 16152.

Theo một phương án khác nữa của sáng chế, trong đó tỷ số $MFR(C)/MFR(rPP)$ nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,3, trong đó $MFR(C)$ là tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C, 2,16kg) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133 của hỗn hợp polypropylen (C) và $MFR(rPP)$ là tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C, 2,16kg) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133 của copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP).

Theo một phương án của sáng chế, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) có:

- i) hàm lượng comonome nằm trong khoảng từ 1,0 đến 15,0%mol và/hoặc
- ii) hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) nằm trong khoảng từ 1,0 đến 15,0% trọng lượng, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 16152.

Theo một phương án khác của sáng chế, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) có điểm nóng chảy nhỏ hơn 155°C.

Đặc biệt được ưu tiên là copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) có một pha như được mô tả một cách chi tiết ở dưới.

Theo một phương án của sáng chế, copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) có ít nhất hai hình thái.

Theo một phương án khác của sáng chế, copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) là copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) bao gồm:

- i) 35,0 tới 55,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C và tải trọng là 2,16kg nằm trong khoảng từ 0,4 đến 3,0 g/10 phút, và

ii) 45,0 tới 65,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) khác với copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a), trong đó copolyme ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) có tốc độ dòng nóng chảy tổng cộng MFR₂ xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C và tải trọng là 2,16kg nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5,0 g/10 phút.

Đặc biệt được ưu tiên là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) có hàm lượng comonome nằm trong khoảng từ 1,0 đến 5,0%mol và copolyme ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) có tổng hàm lượng comonome nằm trong khoảng từ 3,0 đến 10,0%mol, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) là các copolyme của propylen và etylen và/hoặc α -olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon. Tốt hơn là, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) là các copolyme của propylen có cùng (các) comonome. Tốt hơn nữa là, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) là các copolyme của propylen và etylen.

Theo một phương án tiếp theo của sáng chế, copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) là copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3) bao gồm:

i) 30,0 tới 50,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C và tải trọng là 2,16kg nằm trong khoảng từ 0,4 đến 5,0 g/10 phút.

ii) 42,0 tới 60,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b), khác với copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a), và

iii) 1,0 tới 15,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba (rPP-3c), khác với copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b),

trong đó tốc độ dòng nóng chảy tổng cộng MFR₂ được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C của copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0 g/10 phút.

Đặc biệt được ưu tiên là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) có hàm lượng comonome nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,9%mol, và copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3) có tổng hàm lượng comonome nằm trong

khoảng từ 4,0 đến 12,0%mol. Tốt hơn là, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a), copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba (rPP-3c) là các copolyme của propylen có cùng (các) comonome. Tốt hơn nữa là, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a), copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba (rPP-3c) là các copolyme của propylen và etylen.

Theo một phương án của sáng chế, copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) bao gồm copolyme của propylen và etylen comonome.

Theo một phương án khác của sáng chế polyetylen (PE) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 190°C và tải trọng là 2,16kg nằm trong khoảng từ 0,1 đến 6,0 g/10 phút.

Theo một phương án khác nữa của sáng chế polyetylen (PE) là polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) là polyme etylen đồng nhất.

Theo một phương án tiếp theo của sáng chế, toàn bộ copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) và polyetylen (PE) chiếm ít nhất 80% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen (C).

Sáng chế cũng đề cập đến vật phẩm có ít nhất 90% trọng lượng là hỗn hợp polypropylen (C) như đã nêu trên.

Hỗn hợp polyme theo sáng chế (C) rất thích hợp cho các ứng dụng ống, tốt hơn là cho các ứng dụng ống chịu áp. Do đó, tốt hơn nếu vật phẩm này là ống hoặc phụ kiện dùng cho ống dẫn, tốt hơn là ống chịu áp lực cao hoặc phụ kiện dùng cho ống chịu áp lực cao.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tiếp theo, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết.

Hỗn hợp polypropylen (C)

Hỗn hợp polypropylen (C) theo sáng chế bao gồm copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) và polyetylen (PE).

Do đó, được ưu tiên là hỗn hợp polypropylen (C) có hàm lượng tan trong xylen (XCS) tương đối thấp. Đặc biệt là, tốt hơn nếu hỗn hợp polypropylen (C) có

hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) nằm trong khoảng từ 1,0 đến 15,0% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,0 đến 13,0% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4,0 đến 12,5% trọng lượng, như nằm trong khoảng từ 6,0 đến 12,0% trọng lượng, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 16152.

Hỗn hợp polypropylen (C) gồm 80,0 tới 99,9% trọng lượng, tốt hơn nữa là 90,0 tới 99,0% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là 95,0 tới 98,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) và 0,1 tới 20,0% trọng lượng, tốt hơn nữa là 1,0 tới 10,0% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là 2,0 tới 5,0% trọng lượng là polyetylen (PE), tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen (C).

Đặc biệt được ưu tiên là hỗn hợp polypropylen (C) theo sáng chế bao gồm copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) và polyetylen (PE) theo tỷ lệ trọng lượng 85:15, tốt hơn nữa là theo tỷ lệ trọng lượng 90:10, cũng tốt hơn nữa là theo tỷ lệ trọng lượng 95:5, như theo tỷ lệ trọng lượng 98:2.

Được ưu tiên hơn nữa là hàm lượng của toàn bộ copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) và polyetylen (PE) chiếm ít nhất 80% trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 90% trọng lượng, còn tốt hơn nữa là ít nhất 95% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen theo sáng chế (C). Tốt hơn là, tỷ lệ trọng lượng giữa copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) và polyetylen (PE) là 85:15, tốt hơn nữa là 90:10, cũng tốt hơn nữa là 95:5, như 98:2.

Nói cách khác, được ưu tiên là hỗn hợp polypropylen theo sáng chế bao gồm ít nhất là 80% trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 90% trọng lượng, còn tốt hơn nữa là ít nhất 95% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen theo sáng chế (C), là hỗn hợp gồm copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) và polyetylen (PE).

Hỗn hợp polypropylen (C) theo sáng chế có thể còn bao gồm các chất phụ gia (AD). Do đó, được ưu tiên là hỗn hợp polypropylen (C) gồm, tốt hơn nữa là gồm 80,0 tới 99,9% trọng lượng, tốt hơn nữa là 90,0 tới 99,0% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là 95,0 tới 98,0% trọng lượng của copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP), 0,1 tới 20,0% trọng lượng, tốt hơn nữa là 1,0 tới 10,0% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là 2,0 tới 5,0% trọng lượng là polyetylen (PE) và 0,0 tới 5,0% trọng lượng, tốt hơn nữa là 0,05 tới 4,0% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là 0,1 tới 3,0% trọng lượng

là các chất phụ gia (AD), tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen (C). Các chất phụ gia (AD) được mô tả một cách chi tiết hơn ở dưới.

Được ưu tiên là hỗn hợp polypropylen (C) theo sáng chế ngoài copolymer propylen ngẫu nhiên (rPP) và polyetylen (PE) không chứa vật liệu polyme khác bất kỳ với lượng cao hơn 5,0% trọng lượng, tốt hơn là với lượng cao hơn 3,0% trọng lượng, tốt hơn nữa là với lượng cao hơn 2,5% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là với lượng cao hơn 1,5% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen (C). Thuật ngữ “vật liệu polyme” được dùng trong bản mô tả này để chỉ (các) polyme mang bất kỳ của chất phụ gia tùy ý, ví dụ, (các) mẻ liệu của (các) chất phụ gia cùng với polyme mang, tùy ý có mặt trong hỗn hợp polyme này. Các polyme mang tùy ý như vậy tính theo lượng chất phụ gia tương ứng được tính trên cơ sở hàm lượng (100%) của hỗn hợp polyme này.

Các polyme mà là một phần của hỗn hợp phụ gia, ví dụ, các polyme mang trong các mẻ liệu, là không nằm trong định nghĩa về “vật liệu polyme”.

Được ưu tiên là hỗn hợp polypropylen (C) theo sáng chế được đặc trưng bởi tốc độ dòng nóng chảy tương đối thấp. Do đó, được ưu tiên là hỗn hợp polypropylen (C) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C, 2,16kg) xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,8 g/10 phút, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,6 g/10 phút, như nằm trong khoảng từ 0,25 đến 0,4 g/10 phút.

Hơn nữa, được ưu tiên là hỗn hợp polypropylen (C) bền nhiệt cơ. Do đó, tốt hơn nếu hỗn hợp polypropylen (C) có điểm nóng chảy ít nhất là 135°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 137 đến 160°C, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 140 đến 152°C, như nằm trong khoảng từ 142 đến 148°C.

Như đã nêu trên, đặc tính độ cứng của hỗn hợp polyme theo sáng chế (C) có thể áp dụng một cách có lợi cho việc sản xuất các ống chịu áp lực cao. Do đó, được ưu tiên là hỗn hợp polypropylen (C) có môđun uốn được đo trên các mẫu được đúc áp lực theo tiêu chuẩn ISO 178 ít nhất là 700MPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 750 đến 1200MPa, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 800 đến 1000MPa, như nằm trong khoảng từ 850 đến 950MPa.

Hơn nữa, được ưu tiên là hỗn hợp polypropylen (C) có tính năng chịu va đập. Do đó, được ưu tiên là hỗn hợp polypropylen (C) có độ bền chịu va đập Charpy ở 23°C ít nhất là 15 kJ/m², tốt hơn nữa là ít nhất 20 kJ/m², cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 130 kJ/m², được xác định theo tiêu chuẩn ISO 179/1eA:2000 và/hoặc có độ bền chịu va đập Charpy ở 0°C ít nhất là 2,0 kJ/m², tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,0 đến 40 kJ/m², được xác định theo tiêu chuẩn ISO 179/1eA:2000.

Tiếp theo, copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) và polyetylen (PE) được mô tả một cách chi tiết hơn.

Copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP)

Thành phần chính của hỗn hợp polypropylen theo sáng chế (C) là copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP).

Thuật ngữ “ngẫu nhiên” để chỉ comonome etylen của copolyme propylen etylen ngẫu nhiên (rPP) được phân bố một cách ngẫu nhiên trong copolyme propylen. Thuật ngữ “ngẫu nhiên” này được hiểu theo IUPAC (Glossary of basic terms in polymer science; IUPAC recommendations 1996). Theo đó, copolyme ngẫu nhiên của propylen có một phần mà nó dễ hòa tan trong xylen, tức là phần dễ tan trong xylen lạnh (XCU), với hàm lượng ít nhất là 80% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là ít nhất là 85% trọng lượng và tốt nhất là ít nhất 90% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của copolyme ngẫu nhiên của propylen.

Như đã được biết rõ bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, copolyme ngẫu nhiên là khác với polypropylen dị pha. Nói chung, polypropylen dị pha là một copolyme propylen bao gồm thành phần nền copolyme propylen đồng nhất hoặc ngẫu nhiên (1) và thành phần copolyme đàn hồi (2) của propylen với một hoặc nhiều comonome etylen và olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon, trong đó thành phần copolyme đàn hồi (vô định hình) (2) được phân tán trong thành phần nền copolyme propylen đồng nhất hoặc ngẫu nhiên nêu trên (1). Sự có mặt của pha đàn hồi hoặc còn được gọi là thể vùi, ví dụ, có thể quan sát được bằng kính hiển vi có độ phân giải cao, như kính hiển vi điện tử hoặc kính hiển vi lực nguyên tử. Copolyme ngẫu nhiên này không chứa pha polyme đàn hồi được phân

tán trong nó.

Do đó, thuật ngữ “copolymer propylen etylen ngẫu nhiên” theo sáng chế không bao gồm tất cả các hệ dị pha. Nói cách khác, copolymer propylen etylen ngẫu nhiên (rPP) không bao gồm pha đàn hồi. Do đó, copolymer propylen etylen ngẫu nhiên (rPP) có một pha.

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

Do đó, được ưu tiên là copolymer propylen ngẫu nhiên (rPP) theo sáng chế này không có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thấp hơn -30°C , tốt hơn nữa là thấp hơn -25°C , cũng tốt hơn nữa là thấp hơn -20°C .

Ngoài ra hoặc theo cách khác, được ưu tiên là copolymer propylen ngẫu nhiên (rPP) theo sáng chế này có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh nằm trong khoảng từ -12 đến $+2^{\circ}\text{C}$, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ -10 đến $+2^{\circ}\text{C}$.

Hơn nữa, được ưu tiên là tổng hàm lượng của các khuyết tật vùng 2,1 xác định được bởi quang phổ ^{13}C -NMR trong copolymer propylen ngẫu nhiên (rPP) nhỏ hơn 0,2%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 0,1%.

Copolymer propylen ngẫu nhiên (rPP) được sử dụng trong hỗn hợp polypropylen (C) theo sáng chế có ít nhất một comonomer được chọn từ các α -olefin có 2 hoặc 4 tới 8 nguyên tử cacbon.

Copolymer propylen ngẫu nhiên (rPP) có thể có duy nhất một loại comonomer hoặc hai hoặc nhiều loại comonomer.

Tốt hơn, nếu các comonomer của copolymer propylen ngẫu nhiên (rPP) được chọn từ etylen và các α -olefin có 4 tới 6 nguyên tử cacbon. Một comonomer được đặc biệt ưu tiên là etylen.

Đặc biệt thích hợp đối với hỗn hợp polypropylen (C) theo sáng chế là copolymer propylen ngẫu nhiên (rPP) cùng với comonomer etylen.

Tốt hơn là, copolymer propylen ngẫu nhiên (rPP) có hàm lượng comonomer, tốt hơn là hàm lượng etylen, nằm trong khoảng từ 1,0 đến 15,0%mol, tốt hơn nữa là

nằm trong khoảng từ 2,0 đến 10,0%mol, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4,0 đến 8,0%mol, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 7,5 g/10 phút, như nằm trong khoảng từ 6,0 đến 7,1%mol, tính theo tổng lượng của các đơn vị monome trong copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP).

Copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) theo sáng chế được đặc trưng bởi hàm lượng tương đối thấp của các chất hòa tan trong xylen. Do đó, được ưu tiên là copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) có lượng tan trong xylen (XCS) nằm trong khoảng từ 1,0 đến 15,0% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,0 đến 13,0% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3,0 đến 12,0% trọng lượng, như nằm trong khoảng từ 4,0 đến 10,0% trọng lượng.

Hơn nữa, copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) có tốc độ dòng nóng chảy tương đối thấp. Đặc biệt là, copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C, 2,16kg) xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6 g/10 phút, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,5 g/10 phút, như nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,4 g/10 phút.

Đặc biệt được ưu tiên là tỷ số MFR(C)/MFR(rPP) nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,3, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,9 đến 1,2, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,99 đến 1,15, trong đó MFR(C) là tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C, 2,16kg) xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 của hỗn hợp polypropylen (C) và MFR(rPP) là tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (230°C, 2,16kg) xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 của copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP).

Được ưu tiên là copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) bền nhiệt cơ. Do đó, được ưu tiên là copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) có điểm nóng chảy nhỏ hơn 155°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 130 đến 155°C, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 140 đến 150°C, như nằm trong khoảng từ 145 đến 148°C.

Tốt hơn, nếu copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) có môđun uốn ít nhất là 700MPa, tốt hơn là ít nhất 750MPa, tốt nhất là ít nhất 780MPa, xác định được theo tiêu chuẩn ISO 178 với tốc độ thử nghiệm 2mm/phút và lực tác động 100N lên các mẫu thử nghiệm có kích thước 80x10x4,0 mm³ (dài x rộng x dày) được chuẩn bị bằng cách đúc áp lực theo tiêu chuẩn EN ISO 1873-2. Giới hạn trên của môđun uốn

thường là không cao hơn 1400MPa, và tốt hơn là 1200MPa hoặc thấp hơn. Tốt nhất, nếu hỗn hợp polypropylen này có môđun uốn nằm trong khoảng từ 780 đến 1100MPa.

Hơn nữa, tốt hơn nếu copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) có ứng suất kéo tại giới hạn chảy ít nhất là 15MPa, tốt hơn nữa là ít nhất 20MPa, tốt nhất là ít nhất 23MPa, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 527-2:1996 bằng cách sử dụng các mẫu thử được đúc áp lực kiểu 1A được chuẩn bị theo tiêu chuẩn ISO 527-2:1996. Giới hạn trên của ứng suất kéo tại giới hạn chảy thường là không cao hơn 50MPa và tốt hơn là không cao hơn 45MPa.

Hơn nữa, được ưu tiên là copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) được sử dụng theo sáng chế là một copolyme propylen ngẫu nhiên nhiều hình thái.

Thông thường, một polyme propylen có ít nhất hai phần (thành phần) polyme propylen mà đã được tạo ra trong các điều kiện trùng hợp khác nhau khiến cho các phần này có trọng lượng phân tử (trung bình khối) khác nhau và/hoặc các hàm lượng comonome khác nhau, tốt hơn là được thực hiện bởi việc trùng hợp trong nhiều giai đoạn quy trình với các điều kiện trùng hợp khác nhau, còn được gọi là “nhiều hình thái”. Tiền tố “nhiều” liên quan đến số lượng phần polyme khác nhau mà có trong polyme propylen. Một ví dụ về polypropylen nhiều hình thái, là polyme propylen chỉ có hai phần duy nhất được gọi là “hai hình thái”, trong khi polyme propylen chỉ có ba phần sẽ được gọi là “ba hình thái”.

Do vậy, thuật ngữ “khác” được dùng để chỉ việc các phần polyme propylen khác nhau về ít nhất một đặc tính, tốt hơn là về trọng lượng phân tử trung bình khối hoặc hàm lượng comonome hoặc cả hai, tốt hơn nữa là ít nhất về trọng lượng phân tử trung bình khối.

Dạng của đường cong phân bố trọng lượng phân tử, tức là đồ thị thể hiện mối liên hệ giữa phần trọng lượng polyme theo trọng lượng phân tử của polyme nhiều hình thái ít nhất là rộng hơn rõ rệt so với các đường cong đối với các phần riêng biệt.

Tốt hơn, nếu copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) được sử dụng theo sáng chế là copolyme propylen ngẫu nhiên nhiều hình thái. Do đó, được ưu tiên là

copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) này ít nhất là copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái.

Theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế, copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) là copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2).

Tốt hơn, nếu copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái này (rPP-2) bao gồm copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) khác với copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a).

Được ưu tiên là copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) bao gồm ít nhất là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) có trọng lượng phân tử thấp và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) có trọng lượng phân tử cao. Do đó, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) có trọng lượng phân tử trung bình thấp hơn so với copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b).

Cũng đã biết là tốc độ dòng nóng chảy (MFR) của một polyme là một dấu hiệu của trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của polyme này, MFR càng cao thì M_w của polyme càng thấp và, một cách tương ứng, MFR càng thấp thì M_w của polyme này càng cao. Do đó, MFR của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) lớn hơn MFR của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b).

Đặc biệt là, tốt hơn nếu copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C, 2,16kg) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 0,4 đến 3,0 g/10 phút, tốt hơn nữa là MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,0 g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,6 đến 1,5 g/10 phút, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,75 đến 1,0 g/10 phút, và tốt hơn nếu toàn bộ copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C, 2,16kg) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133 nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5,0 g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2,0 g/10 phút, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,4 g/10 phút.

Tốt hơn là, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C, 2,16kg) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133 cao hơn so với toàn bộ copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2).

Tốt hơn là cả copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) lẫn copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) đều là các phần copolyme propylen ngẫu

nhiên về cơ bản có thể có hàm lượng comonome như nhau hoặc khác nhau. Được ưu tiên là hàm lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) bằng hoặc lớn hơn, tốt hơn là lớn hơn hàm lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a).

Tốt hơn, nếu hàm lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) nằm trong khoảng từ 1,0 đến 5,0%mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,0 đến 4,5%mol, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3,0 đến 4,0%mol, như nằm trong khoảng từ 3,5 đến 4,5%mol, tính theo tổng lượng của các đơn vị monome trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a).

Tốt hơn, nếu tổng hàm lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) nằm trong khoảng từ 3,0 đến 10,0%mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4,0 đến 9,0%mol, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 8,0%mol, như nằm trong khoảng từ 6,0 đến 6,5%mol, tính theo tổng lượng của các đơn vị monome trong copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2).

Tốt hơn là, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) có hàm lượng comonome nhỏ hơn toàn bộ copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2).

Được ưu tiên là copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) là copolyme propylen ngẫu nhiên bao gồm ít nhất một copolyme propylen ngẫu nhiên có trọng lượng phân tử thấp (copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a)) và một copolyme propylen ngẫu nhiên có trọng lượng phân tử cao (copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b)) và hàm lượng comonome lớn hơn so với copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a). Theo phương án được ưu tiên này, hàm lượng của comonome trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) nằm trong các khoảng được ưu tiên đã nêu trên.

Tốt hơn là, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) là các copolyme của propylen và etylen và/hoặc α -olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon. Một comonome được đặc biệt ưu tiên là etylen.

Tốt hơn là, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) là các copolyme của propylen có cùng (các) comonome. Tốt hơn nữa là, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) và

copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) là các copolyme của propylen và etylen.

Copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) có thể bao gồm cùng một loại comonome hoặc các loại comonome khác nhau. Được ưu tiên là cả hai phần bao gồm cùng một loại comonome, như etylen.

Tốt hơn, nếu copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) có mặt trong copolyme propylen ngẫu nhiên này với hàm lượng nằm trong khoảng từ 30,0 đến 50,0% trọng lượng, tốt hơn nữa là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 35,0 đến 47,0% trọng lượng và tốt nhất là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 37,0 đến 47,0% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của copolyme propylen ngẫu nhiên (100% trọng lượng), tốt hơn là, và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) được ưu tiên có mặt trong copolyme propylen ngẫu nhiên với hàm lượng nằm trong khoảng từ 65,0 đến 45,0% trọng lượng, tốt hơn nữa là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 65,0 đến 53,0% trọng lượng và tốt nhất là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 63,0 đến 53,0% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của copolyme propylen ngẫu nhiên (100% trọng lượng).

Theo phương án thứ hai của sáng chế, copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) là copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3).

Tốt hơn, nếu copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái này (rPP-3) bao gồm copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a), copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) khác với copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba (rPP-3c) khác với copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b).

Đặc biệt là, được ưu tiên là copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3) bao gồm copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C và tải trọng là 2,16kg nằm trong khoảng từ 0,4 đến 5,0 g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3,0 g/10 phút, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,2 g/10 phút, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba (rPP-3c), trong đó tốc độ dòng nóng chảy tổng cộng MFR₂ được xác định

theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C của copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0 g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 2,0 g/10 phút, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,0 g/10 phút.

Tốt hơn là, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a), copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba (rPP-3c) là các copolyme của propylen có cùng (các) comonome. Tốt hơn nữa là, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a), copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba (rPP-3c) là các copolyme của propylen và etylen.

Tốt hơn, nếu copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) có hàm lượng comonome nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,9%mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,0 đến 4,8%mol, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3,0 đến 4,7%mol, tính theo tổng lượng của các đơn vị monome trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a).

Tốt hơn là, hàm lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) đã được kết hợp lớn hơn hàm lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a). Đặc biệt là, được ưu tiên là hàm lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) đã kết hợp nằm trong khoảng từ 5,0 đến 10,0%mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5,5 đến 7,0%mol, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5,8 đến 6,5%mol, tính theo tổng lượng của các đơn vị monome trong copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b).

Hơn nữa, được ưu tiên là tổng hàm lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3) lớn hơn hàm lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) đã kết hợp.

Tổng hàm lượng comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3) nằm trong khoảng từ 4,0 đến 12,0%mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 10,0%mol, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6,0 đến 7,5%mol, như

nằm trong khoảng từ 6,6 đến 7,0%mol, tính theo tổng lượng của các đơn vị monome trong copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3).

Tốt hơn là, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a), copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba (rPP-3c) là các copolyme của propylen và etylen và/hoặc α -olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon. Một comonome được đặc biệt ưu tiên là etylen.

Copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a), copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba (rPP-3c) có thể bao gồm cùng một loại comonome hoặc các loại comonome khác nhau. Được ưu tiên là cả ba phần đều bao gồm cùng một loại comonome, như etylen.

Được ưu tiên là copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3) bao gồm 30,0 tới 50,0% trọng lượng, tốt hơn nữa là 32,0 tới 48,0% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là 35,0 tới 47,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a), 42,0 tới 60,0% trọng lượng, tốt hơn nữa là 43,0 tới 58,0% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là 45,0 tới 56,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) và 1,0 đến 15,0% trọng lượng, tốt hơn nữa là 3,0 tới 13,0% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là 5,0 tới 12,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba (rPP-3c), tính theo tổng trọng lượng của copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3).

Copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP), như copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3), theo sáng chế này tùy ý còn bao gồm chất tạo nhân (NU), tốt hơn là chất tạo nhân dạng α .

Trong trường hợp copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP), như copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) hoặc copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3), bao gồm chất tạo nhân dạng α , thì được ưu tiên là nó không là chất tạo nhân dạng β . Tốt hơn, nếu chất tạo nhân dạng α này được chọn từ nhóm bao gồm:

(i) các muối của axit monocarboxylic và axit polycarboxylic, ví dụ, natri benzoat hoặc nhôm tert-butylbenzoat, và

- (ii) đibenzyliđensorbitol (ví dụ 1,3:2,4 đibenzyliđensorbitol) và các dẫn xuất đibenzyliđensorbitol đã được thế bằng alkyl có 1 tới 8 nguyên tử cacbon, như metyldibenzyliđensorbitol, etyldibenzyliđensorbitol hoặc đimetyldibenzyliđensorbitol (ví dụ 1,3:2,4 đi(metylbenzyliđen) sorbitol), hoặc các dẫn xuất nonitol đã được thế, như 1,2,3,-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)metylen]-nonitol, và
- (iii) các muối của các dieste của axit phosphoric, ví dụ, natri 2,2'-metylenbis (4,6,-đi-tert-butylphenyl) phosphat hoặc alumini-hydroxy-bis[2,2'-metylen-bis(4,6-đi-tert-butylphenyl)phosphat], và
- (iv) polyme vinylxycloalkan và polyme vinylalkan (như được mô tả một cách chi tiết hơn ở dưới), và
- (v) các hỗn hợp của chúng.

Các chất phụ gia như vậy thường có bán sẵn trên thị trường và đã được mô tả, ví dụ, trong ấn phẩm: "Plastic Additives Handbook", các trang 871 tới 873, tái bản lần thứ 5, 2001 của Hans Zweifel.

Tốt hơn là copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP), chứa tối đa 5,0% trọng lượng chất tạo nhân α . Theo một phương án được ưu tiên, polyme propylen đồng nhất chất tạo nhân α với nồng độ không quá 500ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,025 đến 200ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 200ppm, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 200ppm, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 100ppm, đặc biệt là được chọn từ nhóm bao gồm đibenzyliđensorbitol (ví dụ 1,3:2,4 đibenzyliđen sorbitol), dẫn xuất đibenzyliđensorbitol, tốt hơn là đimetyldibenzyliđensorbitol (ví dụ 1,3:2,4 đi(metylbenzyliđen) sorbitol), hoặc các dẫn xuất nonitol đã được thế, như 1,2,3,-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)metylen]-nonitol, natri 2,2'-metylenbis (4,6,-đi-tert-butylphenyl) phosphat, polyme vinylxycloalkan, polyme vinylalkan, và các hỗn hợp của chúng.

Ngoài ra, hỗn hợp polypropylen theo sáng chế có thể chứa các chất phụ gia bao gồm nhưng không giới hạn ở, chất làm trong, chất tẩy trắng, chất tẩy axit và chất chống oxy hoá, cũng như phụ gia trượt, chất độn vô cơ và phụ gia kháng UV. Mỗi chất phụ gia có thể được sử dụng, ví dụ, với hàm lượng thông thường, tốt hơn

nếu tổng hàm lượng của các chất phụ gia có mặt trong hỗn hợp polypropylen là như được xác định ở dưới. Các chất phụ gia như vậy thường có bán sẵn trên thị trường và đã được mô tả, ví dụ, trong ấn phẩm: " Plastic Additives Handbook", tái bản lần thứ 5, 2001 của Hans Zweifel .

Tốt hơn, nếu tổng hàm lượng của các chất phụ gia khác tùy ý nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 2,5% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 1,5% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 1,0% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen (100% trọng lượng). Trong trường hợp (các) chất phụ gia tùy ý được bổ sung vào trong mẻ liệu tùy ý, thì chất mang, ví dụ, polyme mang, của chất phụ gia được tính theo (tổng) hàm lượng của (các) chất phụ gia, tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen (100% trọng lượng).

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polypropylen theo sáng chế được tạo ra trong quy trình nhiều giai đoạn liên tục theo cách thông thường. Cần hiểu rằng ngay sau khi các tác giả sáng chế đã tìm ra phát hiện ra sự cân bằng tính chất có lợi đối với hỗn hợp polypropylen, thì đối với việc sản xuất ở quy mô công nghiệp, việc kiểm soát và điều chỉnh các thông số quy trình để đạt được các đặc tính chất của hỗn hợp polypropylen là nằm trong phạm vi hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Tốt hơn, nếu quy trình này bao gồm ít nhất hai giai đoạn trùng hợp.

Do đó, quy trình sản xuất hỗn hợp polypropylen như nêu trên hoặc dưới đây, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên được trùng hợp trong quy trình trùng hợp nhiều giai đoạn với sự có mặt của:

- (I) thành phần xúc tác rắn bao gồm magie halogenua, titan halogenua và chất cho điện tử nội; và
- (II) chất đồng xúc tác bao gồm nhôm alkyl và tùy ý là chất cho điện tử ngoại của quy trình nhiều giai đoạn này.

Theo phương án thứ nhất của sáng chế, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) là copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2), quy trình nhiều giai đoạn này bao gồm các bước:

- (a1) trùng hợp liên tục propylen cùng với comonome được chọn từ các alpha-olefin có 2 hoặc 4 tới 8 nguyên tử cacbon, trong giai đoạn trùng hợp thứ nhất bằng cách

đưa các dòng propylen, hydro và comonome vào giai đoạn trùng hợp thứ nhất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 80°C và áp suất nằm trong khoảng từ 3000 đến 6500kPa để tạo ra copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất này có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (2,16 kg; 230°C; ISO 1133) nằm trong khoảng từ 0,2 đến 3,0g/phút;

(b1) tháo ra khỏi giai đoạn trùng hợp thứ nhất dòng chứa copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất và chuyển dòng này vào giai đoạn trùng hợp thứ hai;

(c1) trùng hợp propylen cùng với comonome được chọn từ các alpha-olefin có 2 hoặc 4 tới 8 nguyên tử cacbon, trong giai đoạn trùng hợp thứ hai bằng cách đưa các dòng propylen, comonome và tùy ý là hydro vào giai đoạn trùng hợp thứ hai này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C và áp suất nằm trong khoảng từ 1000 đến 3000kPa để tạo ra copolyme propylen ngẫu nhiên gồm copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai;

(d1) tháo liên tục dòng chứa copolyme propylen ngẫu nhiên ra khỏi giai đoạn trùng hợp thứ hai và tùy ý trộn copolyme propylen ngẫu nhiên này với các chất phụ gia; và

(e1) ép đùn hỗn hợp copolyme propylen ngẫu nhiên này thành hạt.

Trong trường hợp theo một phương án khác là phương án thứ hai của sáng chế trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) là copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3), quy trình nhiều giai đoạn nêu trên sau bước (c1) và trước bước (d1) còn bao gồm các bước:

(d2) tháo ra khỏi giai đoạn trùng hợp thứ hai dòng chứa copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất này và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai và chuyển dòng này vào giai đoạn trùng hợp thứ ba;

(c2) trùng hợp propylen cùng với comonome được chọn từ các alpha-olefin có 2 hoặc 4 tới 8 nguyên tử cacbon, trong giai đoạn trùng hợp thứ ba bằng cách đưa các dòng propylen, comonome và tùy ý là hydro vào giai đoạn trùng hợp thứ ba ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C và áp suất nằm trong khoảng từ 1000 đến 3000kPa để tạo ra copolyme propylen ngẫu nhiên gồm copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất, copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai và copolyme propylen ngẫu nhiên

nhien thứ ba; và dòng copolyme propylen ngẫu nhiên đã được tạo ra từ ba thiết bị phản ứng được xử lý trong các bước nêu trên (d1) và (e1).

Copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất ưu tiên phản ánh phần copolyme propylen ngẫu nhiên có trọng lượng phân tử thấp (rPP-2a) của copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai ưu tiên phản ánh phần trọng lượng phân tử cao (rPP-2b) của copolyme propylen ngẫu nhiên như nêu trên. Do vậy, hỗn hợp copolyme gồm copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai ưu tiên phản ánh hỗn hợp gồm phần trọng lượng phân tử thấp (rPP-2a) và phần trọng lượng phân tử cao (rPP-2b) của copolyme propylen ngẫu nhiên như nêu trên.

Trong trường hợp theo một phương án khác là phương án thứ hai của sáng chế trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) là copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3), copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất được tạo ra trong giai đoạn trùng hợp thứ nhất ưu tiên phản ánh copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai đã tạo ra trong giai đoạn trùng hợp thứ hai ưu tiên phản ánh copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) của copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3). Copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba đã tạo ra trong giai đoạn trùng hợp thứ ba ưu tiên phản ánh copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba (rPP-3c) như nêu trên.

Do vậy, hàm lượng của phần tiền polyme bất kỳ ưu tiên bổ sung vào hàm lượng của phần trọng lượng phân tử thấp.

Hỗn hợp copolyme được tạo ra bằng cách đưa các hạt copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất, chứa chất xúc tác hoạt tính được phân tán trong nó, cùng với propylen bổ sung và comonome vào giai đoạn trùng hợp thứ hai, và, trong trường hợp theo phương án thứ hai, hỗn hợp phản ứng thu được từ giai đoạn trùng hợp thứ hai được đưa vào giai đoạn trùng hợp thứ ba. Điều đó làm cho copolyme thứ hai tạo ra trên các các hạt chứa copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất, và trong trường hợp theo phương án thứ hai, copolyme thứ ba tạo ra trên các hạt chứa các copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất và thứ hai. Giai đoạn trùng hợp thứ hai, và trong trường hợp theo phương án thứ hai, tốt hơn nếu giai đoạn trùng hợp thứ ba được thực hiện trongu thiết bị phản ứng pha khí kiểu tầng sôi. Vì lý do này, các thuật ngữ

"giai đoạn trùng hợp thứ nhất/thứ hai" và "thiết bị phản ứng pha khí 1/2" có thể được sử dụng hoán đổi cho nhau trong bản mô tả của sáng chế.

Ngoài ra, trong giai đoạn trùng hợp thứ hai, và trong trường hợp theo phương án thứ hai, giai đoạn trùng hợp thứ ba, hàm lượng của các comonome được kiểm soát để thu được hàm lượng comonome được mong muốn của hỗn hợp copolyme. Hỗn hợp phản ứng thu được này là polyme của copolyme propylen ngẫu nhiên.

Quy trình theo sáng chế được mô tả một cách chi tiết hơn dưới đây.

Theo đó, các phương pháp trùng hợp thông thường, ví dụ, trùng hợp trong pha khí, trùng hợp trong pha dung dịch, trùng hợp dạng huyền phù đặc hoặc trùng hợp khối có thể được sử dụng.

Nói chung, việc kết hợp thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc (hoặc khối) và ít nhất một thiết bị phản ứng pha khí thường được ưu tiên cho việc trùng hợp copolyme propylen ngẫu nhiên. Được ưu tiên hơn là thứ tự thiết bị phản ứng là thiết bị kiểu huyền phù đặc (hoặc khối) tiếp đó là một hoặc nhiều thiết bị phản ứng pha khí.

Trong trường hợp trùng hợp polyme propylen trong các thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc, nhiệt độ phản ứng nói chung sẽ nằm trong khoảng từ 60 đến 110°C, ví dụ, nằm trong khoảng từ 60 đến 85°C, áp suất của thiết bị phản ứng nói chung sẽ nằm trong khoảng từ 5 đến 80 bar ($5 \cdot 10^5$ - $80 \cdot 10^5$ Pa), ví dụ, nằm trong khoảng từ 20 đến 60 bar ($20 \cdot 10^5$ - $60 \cdot 10^5$ Pa), và thời gian lưu nói chung sẽ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5 giờ, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,3 đến 2 giờ. Monome thường được sử dụng làm môi trường phản ứng.

Đối với thiết bị phản ứng pha khí, nhiệt độ phản ứng được sử dụng nói chung sẽ nằm trong khoảng từ 60 đến 115°C, ví dụ, nằm trong khoảng từ 70 đến 110°C, áp suất của thiết bị phản ứng nói chung sẽ nằm trong khoảng từ 10 đến 25 bar ($10 \cdot 10^5$ - $25 \cdot 10^5$ Pa), và thời gian lưu nói chung sẽ nằm trong khoảng từ 0,5 đến 8 giờ, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4 giờ. Khí được sử dụng sẽ là monome mà tùy ý dưới dạng hỗn hợp với khí không có hoạt tính phản ứng như nitơ hoặc propan.

Ngoài các thiết bị phản ứng và các bước trùng hợp thực tế, quy trình này có thể còn có các bước trùng hợp bổ sung, như bước tiền trùng hợp, và các bước tiếp

theo bất kỳ sau các bước thực hiện trong thiết bị phản ứng như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Được ưu tiên là copolyme propylen ngẫu nhiên được tạo ra trong quy trình trùng hợp tuần tự bao gồm ít nhất hai vùng trùng hợp, theo phương án khác ít nhất là ba vùng trùng hợp vận hành ở các điều kiện khác nhau để tạo ra copolyme propylen ngẫu nhiên. Các vùng trùng hợp này có thể vận hành trong các điều kiện huyền phù đặc, dung dịch, hoặc pha khí hoặc sự kết hợp của chúng. Các quy trình thích hợp đã được đề cập, không kể những ấn phẩm khác, trong WO-A-98/58975, WO-A-98/58976, EP-A-887380 và WO-A-98/58977.

Theo một phương án được ưu tiên, việc tiền trùng hợp được thực hiện theo cách thức liên tục dưới dạng trùng hợp dạng khối huyền phù đặc trong propylen lỏng, tức là pha lỏng chủ yếu là propylen, cùng với lượng không đáng kể của các chất phản ứng khác và tùy ý các thành phần trợ hòa tan trong đó. Tốt hơn là, việc tiền trùng hợp này được thực hiện trong thiết bị phản ứng kiểu thùng khuấy liên tục hoặc thiết bị phản ứng kiểu vòng, tốt hơn là trong thiết bị phản ứng kiểu vòng.

Phản ứng tiền trùng hợp thông thường được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 60°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 50°C, và tốt hơn nữa là từ 20 đến 45 °C.

Áp suất trong thiết bị phản ứng tiền trùng hợp không quan trọng nhưng phải đủ cao để duy trì hỗn hợp phản ứng này trong pha lỏng. Do đó, áp suất có thể nằm trong khoảng từ 20 đến 100 bar, ví dụ, nằm trong khoảng từ 30 đến 70 bar ($30 \cdot 10^5$ - $70 \cdot 10^5$ Pa).

Các điều kiện phản ứng là đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này như đã được đề cập, không kể những ấn phẩm khác, trong GB 1580635.

Copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất được tạo ra bằng cách đưa chất xúc tác trùng hợp, tùy ý là thông qua giai đoạn tiền trùng hợp như nêu trên, vào giai đoạn trùng hợp thứ nhất cùng với hỗn hợp monome thứ nhất chứa propylen và comonome được chọn từ etylen và các alpha-olefin chứa 4 tới 8 nguyên tử cacbon.

Tốt hơn, nếu việc trùng hợp trong vùng trùng hợp thứ nhất được thực hiện ở dạng huyền phù đặc trong thiết bị phản ứng kiểu vòng. Vì lý do đó, các thuật ngữ "giai đoạn trùng hợp thứ nhất" và "thiết bị phản ứng kiểu vòng" có thể được sử

dụng hoán đổi cho nhau trong bản mô tả của sáng chế. Tiếp đó, các hạt polyme đã tạo ra trong quá trình trùng hợp này, cùng với chất xúc tác đã làm phân mảnh và phân tán trong các hạt này, được tạo huyền phù trong hydrocacbon lỏng. Huyền phù đặc này được khuấy để cho phép biến đổi các chất phản ứng từ thể lưu thành các hạt. trong các thiết bị phản ứng kiểu vòng này, huyền phù đặc được lưu thông với vận tốc cao dọc theo ống kin bằng cách sử dụng bơm tuần hoàn. Các thiết bị phản ứng kiểu vòng này nổi chung là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và các ví dụ về chúng đã được đưa ra, ví dụ, trong US-A-4582816 , US-A-3405109 , US-A-3324093 , EP-A-479186 và US-A-5391654 .

Quá trình trùng hợp dạng huyền phù đặc này còn được ưu tiên gọi trùng hợp khối. Thuật ngữ "trùng hợp khối" được dùng để chỉ quy trình trong đó việc trùng hợp được thực hiện trong monome lỏng về cơ bản là không có mặt chất pha loãng trợ.

Nhiệt độ trong quá trình huyền phù đặc thường là nằm trong khoảng từ 50 đến 110°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 80°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 65 đến 75°C. Áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến 150 bar ($1 \cdot 10^5$ - $150 \cdot 10^5$ Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 100 bar ($10 \cdot 10^5$ - $100 \cdot 10^5$ Pa) và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 30 đến 65 bar ($30 \cdot 10^5$ - $65 \cdot 10^5$ Pa).

Huyền phù đặc có thể được tháo ra khỏi phản ứng một cách liên tục hoặc không liên tục. Việc tháo liên tục được ưu tiên là sử dụng các ngón tay kết lắng (settling leg) trong đó nồng độ của các chất rắn của huyền phù đặc được để tăng trước khi rút mẻ liệu huyền phù đặc đã được cô ra khỏi thiết bị phản ứng. Việc sử dụng các ngón tay kết lắng đã được đề cập, không kể những ấn phẩm khác, trong US-A-3374211, US-A-3242150 và EP-A-1310295. Việc tháo liên tục đã được đề cập, không kể những ấn phẩm khác, trong EP-A-891990, EP-A-1415999 , EP-A-1591460 và EP-A-1860125. Việc tháo liên tục có thể được kết hợp với phương pháp cô đặc thích hợp, như đã được đề cập trong EP-A-1860125 và EP-A-1591460.

Các thành phần khác cũng được đưa vào giai đoạn trùng hợp huyền phù đặc như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Do vậy, hydro được sử dụng để kiểm soát trọng lượng phân tử của polyme. Các chất phụ gia của quy trình, như chất chống

tính điện, có thể được đưa vào thiết bị phản ứng để tạo điều kiện thuận lợi cho việc vận hành ổn định của quy trình.

Tốt hơn, nếu huyền phù đặc được dẫn thẳng vào giai đoạn trùng hợp thứ hai, mà tốt hơn là một giai đoạn trùng hợp pha khí, để tạo ra copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai. Thuật ngữ "thẳng" được sử dụng để chỉ rằng huyền phù đặc được đưa từ thiết bị phản ứng kiểu vòng vào thiết bị phản ứng pha khí mà không có bước làm bốc hơi giữa các giai đoạn trùng hợp huyền phù đặc và trùng hợp trong pha khí để loại bỏ ít nhất một phần của hỗn hợp phản ứng ra khỏi polyme. Do đó, hầu như toàn bộ dòng huyền phù đặc được tháo ra từ giai đoạn trùng hợp thứ nhất được đưa vào giai đoạn trùng hợp thứ hai. Kiểu cấp liệu trực tiếp này đã được mô tả trong EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 và EP-A-991684. Được ưu tiên là toàn bộ dòng huyền phù đặc được tháo ra từ thiết bị phản ứng kiểu vòng này được đưa vào thiết bị phản ứng pha khí mà không có bước tách bất kỳ giữa chúng. Tuy nhiên, cũng nằm trong phạm vi của sáng chế này nếu lấy các mẫu nhỏ hoặc các dòng mẫu từ polymer hoặc từ pha lỏng hoặc từ cả hai cho việc phân tích polyme và/hoặc thành phần của hỗn hợp phản ứng. Điều sẽ được hiểu rõ bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này là, thể tích của các dòng mẫu như vậy là nhỏ so với toàn bộ dòng huyền phù đặc được tháo ra từ thiết bị phản ứng kiểu vòng và thường thấp hơn nhiều so với mức 1% trọng lượng của toàn bộ dòng, như tối đa 0,1% hoặc 0,01% hoặc thậm chí là 0,001% trọng lượng.

Nếu toàn bộ dòng huyền phù đặc từ giai đoạn trùng hợp thứ nhất được đưa vào giai đoạn trùng hợp thứ hai và từ giai đoạn trùng hợp thứ hai được đưa vào giai đoạn trùng hợp thứ ba, thì các lượng đáng kể của propylen, comonome và hydro được đưa vào giai đoạn trùng hợp thứ hai và giai đoạn trùng hợp thứ ba cùng với polyme này.

Propylen bổ sung và comonome thường là được đưa vào các giai đoạn trùng hợp thứ hai và thứ ba. Chúng thường được đưa vào để duy trì nồng độ propylen được mong muốn và để đạt được tỷ lệ đã định giữa comonome và propylen trong khí hoá sôi. Mặc dù tỷ lệ thực tế giữa comonome và monome cần thiết để đạt được hàm lượng đã định của comonome trong polyme này sẽ tùy thuộc vào chất xúc tác được sử dụng trong quy trình này, song thành phần của các liệu cấp monome và

comonome sẽ được điều chỉnh một cách thích hợp để sao cho khí hoá sôi này có tỷ lệ giữa comonome và propylen nằm trong khoảng từ 10 đến 100mol/kmol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 70mol/kmol.

Thường cũng cần đến việc đưa hydro bổ sung vào các giai đoạn trùng hợp thứ hai và thứ ba để kiểm soát MFR của hỗn hợp copolyme, như đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Trong thiết bị phản ứng pha khí kiểu tầng sôi, các olefin được trùng hợp với sự có mặt của chất xúc tác trùng hợp trong dòng khí đi lên.

Tầng polyme được hoá sôi nhờ sự trợ giúp của khí hoá sôi chứa monome olefin, (các) comonome cuối, chất kiểm soát phát triển mạch cuối hoặc tác nhân chuyển mạch, như hydro, và khí trơ cuối, như đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Khí tầng sôi chưa phản ứng được lấy ra từ đỉnh của thiết bị phản ứng và được làm nguội trong bộ trao đổi nhiệt để rút nhiệt của phản ứng. Khí này được làm nguội xuống nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của tầng sôi để tránh việc tầng này bị nóng do phản ứng. Có thể làm nguội khí xuống nhiệt độ mà nó ngưng tụ. Khi các giọt lỏng đi vào vùng phản ứng thì chúng bị bốc hơi. Nhiệt bốc hơi này sẽ góp phần cho việc loại bỏ nhiệt phản ứng. Kiểu vận hành này còn được gọi là kiểu ngưng tụ và các biến thể của nó đã được đề cập, không kể những ấn phẩm khác, trong WO-A-2007/025640, US-A-4543399, EP-A-699213 và WO-A-94/25495. Cũng có thể bổ sung chất làm ngưng tụ vào dòng khí tuần hoàn, như đã được đề cập trong EP-A-696293. Các chất làm ngưng tụ là các thành phần không thể trùng hợp được, như n-pentan, isopentan, n-butan hoặc isobutan, chúng được ngưng tụ ít nhất một phần trong thiết bị làm nguội.

Sản phẩm polyme có thể được tháo ra từ thiết bị phản ứng pha khí một cách liên tục hoặc không liên tục. Việc kết hợp cả hai phương pháp này cũng có thể được sử dụng. Việc tháo ra liên tục đã được đề cập, không kể những ấn phẩm khác, trong WO-A-00/29452. Việc tháo ra không liên tục đã được đề cập, không kể những ấn phẩm khác, trong US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 và EP-A-579426.

Ngoài ra, (các) chất chống tĩnh điện có thể được đưa vào thiết bị phản ứng pha khí, nếu cần. Các chất chống tĩnh điện thích hợp và các phương pháp sử dụng chúng đã được đề cập, không kể những ấn phẩm khác, trong US-A-5026795, US-A-

4803251, US-A-4532311, US-A-4855370 và EP-A-560035. Chúng thường là các hợp chất phân cực và bao gồm, không kể những hợp chất khác, nước, keton, aldehyt và rượu.

Thông thường, (các) thiết bị phản ứng trùng hợp kiểu tăng sôi được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C. Thích hợp, nếu áp suất nằm trong khoảng từ 10 đến 40 bar ($10 \cdot 10^5$ - $40 \cdot 10^5$ Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 30 bar ($10 \cdot 10^5$ - $30 \cdot 10^5$ Pa).

Các quy trình trùng hợp nêu trên và thiết bị là đã được mô tả trong các ấn phẩm chuyên ngành.

Để làm chất xúc tác, copolyme propylen ngẫu nhiên có thể được tạo ra bằng cách trùng hợp với sự có mặt của chất xúc tác phối trí thông thường bất kỳ chứa Ziegler-Natta, crom và vị trí đơn (như chất xúc tác metallocene), tốt hơn là với sự có mặt của chất xúc tác Ziegler-Natta. Các chất xúc tác Ziegler-Natta như vậy thường bao gồm thành phần kim loại chuyển tiếp rắn và chất đồng xúc tác.

Tốt hơn, nếu thành phần chất xúc tác Ziegler Natta rắn bao gồm thành phần kim loại chuyển tiếp mà tốt hơn là titan halogenua và magie halogenua. Các hợp chất này có thể được mang trên chất mang dạng hạt, như oxit vô cơ, như silic oxit hoặc nhôm oxit, hoặc, thường là magie halogenua để cấu thành chất mang rắn. Các ví dụ về các thành phần xúc tác rắn đã được đề cập, không kể những ấn phẩm khác, trong WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11165, WO 93/11166, WO 93/19100, WO 97/36939, WO 98/12234, WO 99/33842.

Như đã biết rõ, các thành phần xúc tác rắn dùng để trùng hợp copolyme propylen ngẫu nhiên thông thường bao gồm chất cho điện tử (chất cho điện tử nội) ngoài magie halogenua và hợp chất kim loại chuyển tiếp.

Các chất cho điện tử thích hợp gồm, không kể những chất khác, các este của axit carboxylic, như phtalat, xitraconat, và suxinat. Ngoài ra, các hợp chất silic chứa oxy hoặc nitơ có thể được sử dụng. Ví dụ về các hợp chất thích hợp được chỉ ra 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.

Ngoài ra, tốt hơn nếu các thành phần xúc tác rắn được sử dụng kết hợp với các chất cho điện tử ngoại đã biết, bao gồm nhưng không giới hạn ở, ete, keton,

amin, rượu, phenol, phosphin và silan, ví dụ, các hợp chất silan hữu cơ chứa các liên kết Si-OCOR, Si-OR, hoặc Si-NR₂, có nguyên tử tâm là silic, và R là alkyl, alkenyl, aryl, arylalkyl hoặc xycloalkyl có 1 tới 20 nguyên tử cacbon; và các chất đồng xúc tác đã biết, mà tốt hơn là hợp chất nhôm alkyl như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này để trùng hợp copolyme propylen ngẫu nhiên.

Như đã nêu trên, copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP), có thể được tạo nhân, tốt hơn là được tạo nhân α . Trong số các chất tạo nhân (NU), chất tạo nhân polyme, tốt hơn là polyme của hợp chất vinyl, tốt hơn nữa là chất tạo nhân polyme thu được bằng cách trùng hợp các monome vinylxycloalkan hoặc các monome vinylalkan có thể được sử dụng.

Tốt hơn, nếu chất tạo nhân polyme là hợp chất vinyl đã được trùng hợp có công thức:



trong đó R¹ cùng với R² tạo ra vòng no, không no hoặc thơm có 5 hoặc 6, tùy ý chứa các phần tử thế, hoặc độc lập là nhóm alkyl có 1 tới 4 nguyên tử cacbon, do đó trong trường hợp R¹ và R² tạo ra vòng thơm, thì nguyên tử hydro của nhóm –CHR¹R² sẽ không có mặt.

Còn tốt hơn nữa là, chất tạo nhân polyme 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 được ưu tiên nhất là polyme vinyl xyclohexan (VCH).

Như nêu trên, theo một phương án được ưu tiên, chất tạo nhân là chất tạo nhân polyme, tốt hơn nữa là polyme của hợp chất vinyl có công thức (I) như nêu trên, còn tốt hơn nữa là polyme vinyl xyclohexan (VCH).

Tốt hơn, nếu hàm lượng của chất tạo nhân không nhiều hơn 10000ppm trọng lượng (số phần triệu tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen (100% trọng lượng), được viết tắt là ppm), tốt hơn nữa là không nhiều hơn 6000ppm, còn tốt hơn nữa là không nhiều hơn 5000ppm, tính theo tổng trọng lượng của copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) (100% trọng lượng).

Cũng tốt hơn, nếu hàm lượng của chất tạo nhân không nhiều hơn 500ppm,

tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,025 đến 200ppm, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 200ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 200ppm, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 100ppm, tính theo tổng trọng lượng của copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) (100% trọng lượng).

Theo một phương án được ưu tiên, chất tạo nhân là chất tạo nhân polyme, tốt nhất là polyme của hợp chất vinyl có công thức (I) như nêu trên, còn tốt hơn nữa là polyme vinyl xyclohexan (VCH) như nêu trên, và hàm lượng của chất tạo nhân (B) không nhiều hơn 200ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,025 đến 200ppm, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 200ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 200ppm, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 100ppm, tính theo tổng trọng lượng của copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) (100% trọng lượng).

Chất tạo nhân có thể được đưa vào copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP), ví dụ, trong quy trình trùng hợp của copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) hoặc có thể được đưa vào copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) bằng cách phối trộn cơ học với polyme đã được tạo nhân, chứa chất tạo nhân polyme (còn được gọi là phương pháp chủ liệu) hoặc bằng cách phối trộn cơ học copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) với chất tạo nhân như vậy.

Do vậy, chất tạo nhân có thể được đưa vào copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) trong quy trình trùng hợp của copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP). Tốt hơn, nếu chất tạo nhân được đưa vào copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) bằng cách đầu tiên trùng hợp hợp chất vinyl nêu trên có công thức (I) như nêu trên, thậm chí tốt hơn nữa là vinyl xyclohexan (VCH), với sự có mặt của hệ chất xúc tác như đã nêu trên, bao gồm thành phần chất xúc tác Ziegler Natta rắn, chất đồng xúc tác và chất cho điện tử ngoại tùy ý, và hỗn hợp phản ứng đã tạo ra gồm polyme của hợp chất có công thức (I) như nêu trên, còn tốt hơn nữa là polyme vinyl xyclohexan (VCH), và hệ chất xúc tác này sau đó được sử dụng để tạo ra copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP).

Phương pháp chung để tạo ra hệ chất xúc tác đã được cải biến như vậy đã được đề cập, ví dụ, trong EP 1028984 hoặc WO 00/6831.

Theo một phương án khác, chất tạo nhân polyme được bổ sung vào với công nghệ phụ gia chủ liệu (masterbatch), trong đó polyme đã được tạo nhân, tốt hơn là polyme propylen đồng nhất, chứa chất tạo nhân polyme (chủ liệu) được phối trộn với copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP). Tốt hơn, nếu chủ liệu như vậy được tạo ra bằng cách trùng hợp trùng hợp propylen trong quy trình trùng hợp tuần tự.

Polyetylen (PE)

Hỗn hợp polypropylen theo sáng chế (C) còn bao gồm 0,1 tới 20,0% trọng lượng là polyetylen (PE).

Polyetylen này (PE) có tỷ trọng bằng hoặc thấp hơn 940kg/m^3 . Tốt hơn nữa là, polyetylen (PE) có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 910 đến 940kg/m^3 , cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 912 đến 928kg/m^3 , như nằm trong khoảng từ 915 đến 925kg/m^3 .

Ngoài ra, được ưu tiên là polyetylen (PE) có tốc độ dòng nóng chảy tương đối thấp. Do đó, tốt hơn nếu tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (190°C , 2,16kg) được đo theo tiêu chuẩn ISO 1133 của polyetylen (PE) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5,0 g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 2,0 g/10 phút, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,8 g/10 phút.

Việc chọn polyetylen không quan trọng, miễn là nó đáp ứng các trị số tỷ trọng MFR như nêu trên, dưới đây hoặc trong yêu cầu bảo hộ.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, polyetylen (PE) là polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE). Thuật ngữ LDPE này là đã biết trong lĩnh vực polyme và mô tả bản chất của polyetylen được tạo ra trong HP, tức là các dấu hiệu tiêu biểu, như khác nhau về cấu trúc phân nhánh, để phân biệt với LDPE từ PE được tạo ra với sự có mặt của chất xúc tác trùng hợp olefin (còn được gọi là chất xúc tác phối trí).

Tốt hơn là, polyetylen tỷ trọng thấp này (LDPE) có điểm nóng chảy nằm trong khoảng từ 100 đến 125°C , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 100 đến 120°C , cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 100 đến 115°C .

Hơn nữa, được ưu tiên là polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 910 đến 940kg/m^3 , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 911 đến

935kg/m³, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 912 đến 928kg/m³, như nằm trong khoảng từ 915 đến 925kg/m³.

Polyetylen tỷ trọng thấp này (LDPE) có thể là copolyme etylen hoặc polyme etylen đồng nhất, polyme etylen đồng nhất là được ưu tiên, như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Tuy nhiên, đặc biệt được ưu tiên là polyetylen tỷ trọng thấp này (LDPE) là polyme etylen đồng nhất.

Tốt hơn, nếu polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) là một polyme LDPE thông thường mà có thể có bán trên thị trường hoặc có thể được tạo ra trong một quy trình trùng hợp áp suất cao bằng cách sử dụng chất khơi mào gốc, tiêu biểu là peroxit, dưới áp suất. Việc trùng hợp này có thể được thực hiện, ví dụ trong thiết bị phản ứng dạng ống hoặc trong thiết bị phản ứng kiểu nồi hấp hoặc sự kết hợp của chúng. Các quy trình trùng hợp áp suất cao, các điều kiện và việc kiểm soát quy trình đã được mô tả rõ trong các tài liệu chuyên ngành và người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể chọn được các điều kiện này tùy thuộc vào polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) được mong muốn.

Một ví dụ không nhằm giới hạn thích hợp về polyetylen tỷ trọng thấp thương phẩm là FT5230 của hãng Borealis AG.

Chất phụ gia

Hỗn hợp polypropylen (C) theo sáng chế có thể còn bao gồm các chất phụ gia (AD). Các chất phụ gia phổ biến gồm các chất tẩy axit, chất chống oxy hoá, chất màu, chất ổn định quang, chất dẻo hoá, phụ gia trượt, chất chống trầy xước, chất làm phân tán, chất hỗ trợ gia công, chất bôi trơn, bột màu, chất độn, và các chất phụ gia tương tự.

Các chất phụ gia như vậy có bán trên thị trường và, ví dụ, đã được mô tả trong ấn phẩm: “Plastic Additives Handbook”, 6th edition 2009 of Hans Zweifel (trang 1141 đến 1190).

Ngoài ra, thuật ngữ “chất phụ gia (AD)” theo sáng chế cũng bao gồm các chất mang, đặc biệt là các chất mang polyme.

Vật phẩm

Sáng chế cũng đề cập đến vật phẩm bao gồm hỗn hợp polypropylen (C) như đã nêu trên.

Vật phẩm bao gồm ít nhất là 90% trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 95% trọng lượng, cũng tốt hơn nữa là 98 % trọng lượng, như 99% trọng lượng là hỗn hợp polypropylen (C). Đặc biệt được ưu tiên là vật phẩm này gồm hỗn hợp polypropylen (C).

Hỗn hợp polyme theo sáng chế rất thích hợp cho các ứng dụng ống, tốt hơn là các ứng dụng ống chịu áp lực cao. Cụm từ “ứng dụng ống” được dùng để chỉ chính ống và phụ kiện hoặc các bộ phận khác của ống và được gọi chung là “ống”.

Tốt hơn là, vật phẩm này là ống, tốt hơn nữa là ống chịu áp lực cao.

Khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ “ống chịu áp lực cao” được dùng để chỉ ống, mà khi được sử dụng, chịu được một áp suất dương, tức là áp suất bên trong ống cao hơn áp suất bên ngoài ống.

Ống hoặc phụ kiện dùng cho ống có thể được sản xuất theo cách thông thường, ví dụ, bằng cách sử dụng quy trình ép đùn ống, và thiết bị ép đùn ống có bán trên thị trường. Quy trình như vậy và thiết bị ép đùn ống đã được mô tả trong các tài liệu chuyên ngành. Các điều kiện ép đùn hỗn hợp polyme (C) theo sáng chế có thể được chọn bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này tùy theo ứng dụng cuối được mong muốn.

Sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn bằng các ví dụ dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

A) Phương pháp đo

Các thuật ngữ và các phương pháp xác định dưới đây áp dụng cho phần mô tả nêu trên cũng như các ví dụ dưới đây trừ khi có quy định khác.

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

MFR₂₁ (230°C) được đo theo tiêu chuẩn ISO 1133 (230°C, tải trọng 21,6 kg).

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

Các chất hòa tan trong xylen (XCS, % trọng lượng): Hàm lượng của các chất tan trong xylen lạnh (XCS) được xác định ở 25°C theo tiêu chuẩn ISO 16152; xuất bản

lần thứ nhất; 2005-07-01. Phần không hoà tan là phần không tan trong xylen lạnh (XCI).

Định lượng vi cấu trúc bằng quang phổ NMR

Phép quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) định lượng được sử dụng để định lượng hàm lượng comonome và sự phân bố trình tự comonome của các polyme. Phổ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR được ghi ở trạng thái dung dịch bằng cách sử dụng máy quang phổ Bruker Advance III 400 NMR vận hành ở 400,15 và 100,62 MHz lần lượt cho ^1H và ^{13}C . Tất cả các phổ được ghi bằng cách sử dụng đầu dò kéo dài 10mm đã được tối ưu hoá cho phổ ^{13}C ở 125°C bằng cách sử dụng khí nitơ cho tất cả các khí nén. Khoảng 200mg chất liệu được hoà tan trong 3ml 1,2-tetracloetan- d_2 (TCE- d_2) cùng với crom-(III)-axetylaxetonat ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) tạo ra dung dịch 65mM của tác nhân hồi phục trong dung môi (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Để đảm bảo dung dịch đồng nhất, sau khi chuẩn bị mẫu đầu tiên trong block nhiệt, ống NMR được làm nóng tiếp trong lò quay trong ít nhất 1 giờ. Sau khi đặt vào từ trường, ống này được quay ở tần số 10Hz. Thiết lập này được chọn chủ yếu cho yêu cầu độ phân giải cao và định lượng cho việc định lượng hàm lượng etylen chính xác. Sự kích thích xung đơn tiêu chuẩn được áp dụng mà không có NOE, bằng cách áp dụng góc đầu tối ưu, độ trễ chu trình 1 giây và sơ đồ tách hai mức WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Tổng cộng 6144 (6k) tín hiệu truyền được thu nhận trên mỗi quang phổ.

Phổ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR định lượng được xử lý, được lấy tích phân và các tính chất định lượng có liên quan được xác định từ các tích phân nhờ sử dụng các chương trình máy tính. Tất cả các dịch chuyển hóa học được gián tiếp tham chiếu đến nhóm metylen trung tâm của khối etylen (EEE) ở 30,00ppm bằng cách sử dụng độ dịch chuyển hóa học của dung môi. Cách tiếp cận này cho phép tham chiếu tương đương ngay cả khi đơn vị cấu trúc này không có mặt. Các tín hiệu đặc trưng

tương ứng với sự kết hợp của etylen đã được quan sát Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

Đối với các polyme polypropylen đồng nhất, tất cả các dịch chuyển hóa học được chuẩn nội tại theo ngũ giác đều của metyl (isotactic pentad (mmmm)) ở 21,85ppm.

Các tín hiệu đặc trưng tương ứng với các khuyết tật vùng (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950) hoặc comonome đã được quan sát.

Sự phân bố đều đặn được định lượng thông qua phép tích phân vùng metyl nằm trong khoảng 23,6-19,7 ppm hiệu chỉnh cho các vị trí bất kỳ không liên quan đến các trình tự stereo của đối tượng nghiên cứu (Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 30 (1997) 6251).

Đặc biệt là, sự ảnh hưởng của các khuyết tật vùng và comonome đến việc định lượng sự phân bố đều đặn được hiệu chỉnh bằng cách trừ các tích phân khuyết tật vùng đại diện và comonome ra khỏi các vùng tích phân cụ thể của các trình tự stereo.

Tính đều đặn (isotacticity) được xác định ở mức năm (pentad) và được đưa ra theo tỷ lệ phần trăm các trình tự ngũ giác đều (mmmm) so với tất cả các trình tự ngũ giác:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{tổng các ngũ giác})$$

Sự có mặt của các khuyết tật vùng 2,1 được chỉ ra bởi sự có mặt của hai vị trí metyl ở 17,7 và 17,2 ppm và được xác nhận bởi các vị trí đặc trưng khác.

Các tín hiệu đặc trưng tương ứng với các dạng khác của các khuyết tật vùng không được quan sát (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253).

Hàm lượng của các khuyết tật vùng 2,1 được định lượng bằng cách sử dụng tích phân trung bình của hai vị trí metyl đặc trưng ở 17,7 và 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8})/2$$

Hàm lượng của propen đã bị chèn bậc một ở vị trí 1,2 được định lượng trên cơ sở vùng methyl cùng với sự hiệu chỉnh đối với các vị trí trong vùng này không liên quan tới việc chèn bậc một và đối với các vị trí chèn bậc một được loại ra khỏi vùng này:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

Tổng hàm lượng của propen được định lượng theo tổng số propen được chèn bậc một và các khuyết tật vùng có mặt khác:

$$P_{tổng} = P_{12} + P_{21e}$$

Hàm lượng phần trăm mol của các khuyết tật vùng 2,1 được định lượng theo tất cả các propen:

$$[21e] \% \text{ mol} = 100 * (P_{21e}/P_{tổng})$$

Đối với các copolyme, các tín hiệu đặc trưng tương ứng với sự kết hợp của etylen đã được quan sát (Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

Với các khuyết tật vùng cũng được quan sát (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950) việc hiệu chỉnh ảnh hưởng của các khuyết như vậy theo hàm lượng comonome được đòi hỏi.

Phần comonome được định lượng bằng cách sử dụng phương pháp của Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) thông qua việc tích phân nhiều tín hiệu trên toàn bộ vùng phổ trong phổ $^{13}C\{^1H\}$. Phương pháp này được chọn bởi vì khả năng mạnh mẽ của nó và khả năng có tính đến sự có mặt của các khuyết vùng khi cần. Các vùng tích phân được điều chỉnh một chút để làm tăng khả năng bao trùm toàn bộ vùng hàm lượng đã gặp.

Đối với các hệ mà duy nhất etylen đã phân lập trong các trình tự PPEPP được quan sát, thì phương pháp của Wang et. al. được cải biến để làm giảm sự ảnh hưởng của các tích phân khác không của các vị trí đã được biết là không có mặt. Cách tiếp cận này làm giảm sự đánh giá quá mức hàm lượng etylen đối với các hệ như vậy và đã đạt được bằng cách giảm số lượng vị trí được sử dụng để xác định hàm lượng etylen tuyệt đối thành:

$$E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

Thông qua việc sử dụng tập hợp các vị trí này, công thức tích phân tương sẽ là:

$$E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

với các ký hiệu được sử dụng giống như đối với vật phẩm nêu trong ấn phẩm: Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Các công thức được sử dụng cho hàm lượng propylen tuyệt đối không được cải biến.

Phần trăm mol comonome kết hợp được tính theo phần mol:

$$E [\text{mol}\%] = 100 * fE$$

Phần trăm trọng lượng comonome kết hợp được tính theo phần mol:

$$E [\text{wt}\%] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

Sự phân bố trình tự comonome với mức ba (triad) được xác định bằng cách áp dụng phương pháp phân tích của Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Phương pháp này được chọn bởi vì khả năng mạnh mẽ của nó và các vùng tích phân đã được điều chỉnh nhẹ để làm tăng khả năng áp dụng cho một khoảng rộng hơn của các hàm lượng comonome.

Trọng lượng phân tử trung bình số (M_n), trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) và sự phân bố trọng lượng phân tử (MWD)

Các trung bình số trọng lượng phân tử (M_w , M_n), và sự phân bố trọng lượng phân tử (MWD), tức là tỷ số M_w/M_n (trong đó M_n là trọng lượng phân tử trung bình số và M_w là trọng lượng phân tử trung bình khối), được xác định bằng phép sắc ký thẩm gel (GPC) theo các tiêu chuẩn ISO 16014-4:2003 và ASTM D 6474-99. Thiết bị PolymerChar GPC, được trang bị đầu dò hồng ngoại (IR) được sử dụng cùng với các cột 3x Olexis và 1x Olexis Guard của hãng Polymer Laboratories và 1,2,4-triclobenzen (TCB, đã được làm ổn định bằng 250mg/L 2,6-di tert butyl-4-methyl-phenol) làm dung môi ở 160°C và với tốc độ dòng không đổi là 1mL/phút. 200 µL dung dịch mẫu được tiêm cho mỗi lần phân tích. Bộ cột này được chuẩn bằng cách áp dụng sự hiệu chuẩn chung (theo tiêu chuẩn ISO 16014-2:2003) với ít nhất 15 chuẩn polystyren MWD hẹp (PS) nằm trong khoảng từ 0,5kg/mol đến 11500 kg/mol. Các hằng số Mark Houwink đối với PS, PE và PP được sử dụng là

đã được mô tả theo tiêu chuẩn ASTM D 6474-99. Tất cả các mẫu được chuẩn bị bằng cách hoà tan 5,0-9,0mg polyme trong 8mL (ở 160°C) TCB đã được làm ổn định (giống như pha động) trong 2,5 giờ đối với PP hoặc 3 giờ đối với PE ở nhiệt độ tối đa 160°C trong điều kiện lắc nhẹ liên tục trong bộ tự lấy mẫu của thiết bị GPC.

Phân tích DSC, nhiệt độ nóng chảy (T_m) và nhiệt nóng chảy (H_f), nhiệt độ kết tinh (T_c) và nhiệt kết tinh (H_c)

Được đo bằng thiết bị đo nhiệt lượng quét vi sai TA Instrument Q200 (DSC) trên các mẫu 5 tới 7mg. DSC được chạy theo tiêu chuẩn ISO 11357/phần 3/phương pháp C2 trong chu trình nóng/nguội/nóng với tốc độ quét 10°C/phút trong khoảng nhiệt độ -30 tới +225°C. Nhiệt độ kết tinh (T_c) và nhiệt kết tinh (H_c) được xác định từ bước làm nguội, trong khi nhiệt độ nóng chảy (T_m) và nhiệt nóng chảy (H_f) được xác định từ bước làm nóng thứ hai.

Tỷ trọng

Được đo theo tiêu chuẩn ISO 1183-187. Mẫu được tạo ra bằng cách đúc ép theo tiêu chuẩn ISO 1872-2:2007.

Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_g

Được xác định bằng phép phân tích cơ động học theo tiêu chuẩn ISO 6721-7. Các phép đo được thực hiện ở chế độ xoắn trên các mẫu đúc ép (40x10x1 mm³) trong khoảng -100°C và +150°C với tốc độ gia nhiệt 2°C/phút và tần số 1Hz.

Tính bền kéo

Được xác định trên các mẫu được chuẩn bị từ các tấm đúc ép có độ dày mẫu 4mm. Mô đun kéo được xác định theo tiêu chuẩn ISO 527-2/1 B ở 1mm/phút và 23°C. Để xác định ứng suất tại giới hạn chảy và biến dạng tại điểm chảy dẻo, tốc độ 50 mm/phút được sử dụng.

Thử nghiệm độ bền va đập có khắc Charpy

Độ bền va đập có khắc Charpy (Charpy NIS) được đo theo tiêu chuẩn ISO 179 2C/DIN 53453 ở 23°C và 0°C, bằng cách sử dụng các mẫu thử dạng thanh được đúc áp lực 80x10x4 mm đã được chuẩn bị theo tiêu chuẩn ISO 294-1:1996

Môđun uốn

Được xác định theo cách thức uốn 3 điểm theo tiêu chuẩn ISO 178 trên các mẫu đúc áp lực 80 x 10 x 4 mm đã được chuẩn bị theo tiêu chuẩn ISO 294-1:1996.

Chỉ số trượt dính mỏng $SHI_{2,7/210}$

Sự mô tả đặc điểm của các khối nóng chảy polyme bởi các phép đo cắt động lực là theo các tiêu chuẩn ISO 6721-1 và 6721-10. Các phép đo này được thực hiện trên máy đo lưu biến quay có kiểm soát ứng suất Anton Paar MCR501, được trang bị tấm geometry song song 25mm. Các phép đo được thực hiện trên các tấm đúc ép bằng cách sử dụng môi trường khí nitơ và thiết lập ứng suất ở chế độ nhớt đàn hồi tuyến tính. Các thử nghiệm cắt động được thực hiện ở 190°C áp dụng tần số nằm trong khoảng 0,01 và 600 radian/giây thiết lập khe hở là 1,3mm.

Trong thử nghiệm cắt động, đầu dò chịu biến dạng đồng nhất với biến dạng trượt thay đổi dạng hình sin hoặc ứng suất cắt (tương ứng với chế độ kiểm soát biến dạng và ứng suất). Trong một thử nghiệm biến dạng có kiểm soát, đầu dò chịu một biến dạng hình sin được biểu thị bằng công thức:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Nếu sự biến dạng được tác động ở trạng thái nhớt đàn hồi tuyến tính, sự đáp ứng ứng suất dạng sin thu được có thể được xác định bởi công thức:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

trong đó σ_0 , và γ_0 lần lượt là các độ lớn ứng suất và biến dạng; ω là tần số góc; δ là độ dịch pha (loss angle between applied strain and stress response); t là thời gian.

Các kết quả thử nghiệm động học thường được biểu thị bằng một vào hàm số lưu biến khác nhau, cụ thể là môđun cắt tích trữ G' , môđun cắt tổn hao G'' , môđun cắt phức G^* , độ nhớt cắt phức η^* , độ nhớt cắt động η' , thành phần lệch pha của độ nhớt cắt phức η'' và tang số tổn hao η , có thể được biểu thị theo các công thức như sau:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (8)$$

Việc tính chỉ số trượt dính mỏng, nó phụ thuộc vào MWD và độc lập với Mw, được thực hiện theo công thức 9.

$$SHI_{(x,y)} = \frac{\text{Eta}^* \text{ đối với } (G^* = x \text{ kPa})}{\text{Eta}^* \text{ đối với } (G^* = y \text{ kPa})} \quad (9)$$

Ví dụ, $SHI_{(2,7/210)}$ được xác định bởi trị số độ nhớt phức, tính theo Pa's, đã được xác định đối với giá trị G^* bằng 2,7kPa, chia cho trị số độ nhớt phức, tính theo Pa's, đã được xác định đối với G^* bằng 210kPa.

Các trị số môđun tích trữ (G'), môđun tổn hao (G''), môđun phức (G^*) và độ nhớt phức (η^*) được thể hiện dưới dạng hàm số của tần số (ω).

Do đó, ví dụ, $\eta^*_{300\text{radian/giây}}$ ($\text{eta}^*_{300\text{radian/giây}}$) được sử dụng để ký hiệu cho độ nhớt phức ở tần số 300 radian/giây và $\eta^*_{0,05\text{radian/giây}}$ ($\text{eta}^*_{0,05\text{radian/giây}}$) được sử dụng để ký hiệu cho độ nhớt phức ở tần số 0,05 radian/giây.

Tang góc tổn hao (δ) được xác định là tỷ số giữa môđun tổn hao (G'') và môđun tích trữ (G') ở một tần số nhất định. Do đó, ví dụ $\tan_{0,05}$ được sử dụng để ký hiệu cho tỷ số giữa môđun tổn hao (G'') và môđun tích trữ (G') ở 0,05 radian/giây và $\tan_{300}$ được sử dụng để ký hiệu cho tỷ số giữa môđun tổn hao (G'') và môđun tích trữ (G') ở 300 radian/giây.

Số dư đàn hồi $\tan_{0,05}/\tan_{300}$ được xác định là tỷ số giữa tang góc tổn hao_{0,05} và tang góc tổn hao₃₀₀.

Ngoài các hàm số lưu biến nêu trên cũng có thể xác định các thông số lưu biến khác như chỉ số đàn hồi $EI(x)$. Chỉ số đàn hồi $EI(x)$ là trị số môđun tích trữ (G') được xác định đối với một trị số môđun tổn hao (G'') là x kPa và có thể được mô tả bởi công thức 10.

$$EI(x) = G' \text{ for } (G'' = x \text{ kPa}) [\text{Pa}] \quad (10)$$

Ví dụ, $EI(5\text{kPa})$ được xác định bởi trị số của môđun tích trữ (G'), đã xác định được đối với trị số của G'' bằng 5kPa.

Độ nhớt η_{747} được đo ở một ứng suất cắt rất thấp, không đổi bằng 747Pa và tỷ lệ nghịch với dòng trọng lực của hỗn hợp polyetylen, tức là η_{747} càng cao thì độ võng của hỗn hợp polyetylen càng thấp.

Chỉ số đa phân tán, PI , được xác định theo công thức 11.

$$PI = \frac{10^5}{G'(\omega_{COP})}, \quad \omega_{COP} = \omega \text{ for } (G' = G'') \quad (11)$$

trong đó ω_{COP} là tần số góc chéo, được xác định là tần số góc mà tại đó môđun tích trữ G' bằng môđun tổn hao G'' .

Các trị số này được xác định theo phương pháp nội suy một điểm, bởi phần mềm Rheoplus. Trong trường hợp mà trị số G^* không thể xác định được bằng thực nghiệm, thì trị số này được xác định bằng phương pháp ngoại suy, bằng cách sử dụng phương pháp như trước đây. Trong cả hai trường hợp (nội suy và ngoại suy), tùy chọn trong phần mềm Rheoplus "*Interpolate y-values to x-values from parameter*" và "*logarithmic interpolation type*" được áp dụng.

Các 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.

Khả năng chịu áp được đo theo tiêu chuẩn ISO 1167. Trong thử nghiệm này, mẫu được cho tiếp xúc với ứng suất chu vi (tiếp tuyến) không đổi bằng 16MPa (đối với các copolyme PP) tương ứng 21MPa (đối với các polyme PP đồng nhất) ở nhiệt độ cao là 20°C trong nước-trong-nước hoặc bằng 4,5MPa (đối với các copolyme PP) tương ứng 3,5MPa (đối với polyme PP đồng nhất) ở nhiệt độ là 95°C trong nước-trong-nước. Thời gian tính theo giờ đến lúc phá hủy được ghi lại. Các thử

nghiệm này được thực hiện trên các ống được tạo ra trên thiết bị ép đùn ống thông thường, các ống này có đường kính bằng 32mm và độ dày thành ống bằng 3mm.

B. Các ví dụ

1. Tạo ra thành phần copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP): copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) và copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3)

Tạo ra chất xúc tác

Đầu tiên, 0,1mol $\text{MgCl}_2 \times 3 \text{ EtOH}$ được tạo huyền phù dưới các điều kiện tro trong 250ml đexan trong thiết bị phản ứng ở áp suất khí quyển. Dung dịch này được làm lạnh xuống nhiệt độ là -15°C và 300ml TiCl_4 lạnh được bổ sung vào trong khi duy trì nhiệt độ ở mức này. Tiếp đó, nhiệt độ của huyền phù đặc được tăng chậm lên 20°C . Ở nhiệt độ đó, 0,02mol diethylhexylphthalat (DOP) được bổ sung vào huyền phù đặc này. Sau khi bổ sung phthalat, nhiệt độ được tăng lên 135°C trong 90 phút và huyền phù đặc này được để nguyên trong 60 phút. Tiếp đó, 300ml khác của TiCl_4 được bổ sung vào và nhiệt độ được giữ ở 135°C trong 120 phút. Sau đó, chất xúc tác được lọc ra khỏi chất lỏng này và được rửa sáu lần bằng 300ml heptan ở 80°C . Tiếp đó, thành phần xúc tác rắn được lọc và được làm khô. Chất xúc tác và quá trình tạo ra nó đã được mô tả, ví dụ, trong các công bố patent EP 491 566, EP 591 224 và EP 586 390.

Tạo ra copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2)

Để tạo ra (rPP-2), trietyl nhôm (TEAL), đixyclopentyldimetoxysilan (DCPDMS) làm chất cho (Do), và chất xúc tác như được tạo ra ở trên được bổ sung vào dầu, như dầu khoáng, ví dụ Technol 68 (độ nhớt động tại 40°C 62-74 cSt), với lượng để sao cho tỷ lệ mol Al/Ti nằm trong khoảng 3-4 mol/mol, và tỷ lệ mol Al/Do cũng nằm trong khoảng 3-4 mol/mol. Nồng độ chất xúc tác trong huyền phù đặc dầu-chất xúc tác cuối nằm trong khoảng 10-20% trọng lượng.

Để trùng hợp (rPP-2), chất xúc tác được cấp cùng với propylen vào thiết bị phản ứng tiền trùng hợp. Trietyl nhôm được sử dụng làm chất đồng xúc tác và đixyclopentyldimetoxysilan làm chất cho. Huyền phù đặc từ giai đoạn tiền trùng hợp được cấp thẳng vào thiết bị phản ứng kiểu vòng. Propylen, hydro và etylen

được bổ sung tiếp vào thiết bị phản ứng kiểu vòng này. Huyền phù đặc từ thiết bị phản ứng kiểu vòng này được đưa vào thiết bị phản ứng pha khí qua đường cấp liệu trực tiếp, tức là không cần làm bốc hơi monome ở giữa các thiết bị phản ứng này. Propylen, etylen và hydro được cấp vào thiết bị phản ứng pha khí. Các điều kiện trùng hợp và các liệu cấp được liệt kê trong bảng 1.

Bảng 1: Tạo ra rPP-2

		rPP-2
Tiền trùng hợp		
TEAL/Ti	[mol/mol]	200
TEAL/chất cho	[mol/mol]	30
Nhiệt độ	[°C]	30
Áp suất	[kPa]	5300
Vòng phản ứng		
Nhiệt độ	[°C]	70
Áp suất	[kPa]	5300
Tách ra	[%]	40
Tỷ lệ H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	0,65
MFR ₂	[g/10 phút]	0,75
XCS	[% trọng lượng]	5,0
Hàm lượng C ₂	[%mol]	4,4
GPR 1		
Nhiệt độ	[°C]	80
Áp suất	[kPa]	1600
Tách ra	[%]	60
Tỷ lệ H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	2,0
MFR ₂ cuối	[g/10 phút]	0,3
XCS cuối	[% trọng lượng]	6,8
Hàm lượng C ₂ cuối	[%mol]	6,3

C₂: etylen

Tỷ lệ H₂/C₃: tỷ lệ hydro/propylen

GPR 1: thiết bị phản ứng pha khí
 Vòng: Thiết bị phản ứng kiểu vòng

Tạo ra copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3)

Để tạo ra copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3), trietyl nhôm (TEAL), đixyclopentyldimetoxyasilan (DCPDMS) làm chất cho (Do), chất xúc tác như được tạo ra ở trên và vinylxyclohexan (VCH) được bổ sung vào dầu, như dầu khoáng, ví dụ, Technol 68 (độ nhớt động ở 40°C nằm trong khoảng 62-74 cSt), với lượng để sao cho tỷ lệ mol Al/Ti nằm trong khoảng 3-4 mol/mol, tỷ lệ mol Al/Do cũng nằm trong khoảng 3-4 mol/mol, và tỷ lệ trọng lượng VCH/chất xúc tác rắn là 1:1. Hỗn hợp này được đun nóng tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 65 °C và để phản ứng cho tới khi hàm lượng của vinylxyclohexan chưa phản ứng trong hỗn hợp phản ứng này dưới 1000ppm. Nồng độ chất xúc tác trong huyền phù đặc dầu-chất xúc tác cuối nằm trong khoảng từ 10 đến 20% trọng lượng.

Để trùng hợp, chất xúc tác gồm VCH đã được trùng hợp được cấp cùng với propylen vào thiết bị phản ứng tiền trùng hợp. Trietyl nhôm được sử dụng làm chất đồng xúc tác và đixyclopentyldimetoxyasilan làm chất cho. Các điều kiện trùng hợp và các liệu cấp được liệt kê trong bảng 2. Huyền phù đặc từ giai đoạn tiền trùng hợp được cấp thẳng vào thiết bị phản ứng kiểu vòng. Propylen, hydro và etylen được bổ sung tiếp vào thiết bị phản ứng kiểu vòng này. Các điều kiện trùng hợp và các liệu cấp được liệt kê trong bảng 2. Huyền phù đặc từ thiết bị phản ứng kiểu vòng này được đưa vào thiết bị phản ứng pha khí qua đường cấp liệu trực tiếp, tức là không làm bốc hơi monome ở giữa các thiết bị phản ứng này. Propylen, etylen và hydro được cấp vào thiết bị phản ứng pha khí thứ nhất và được chuyển tiếp vào thiết bị phản ứng pha khí thứ hai. Hàm lượng Poly-VCH cuối trong polyme cuối thu được là 200ppm hoặc thấp hơn.

Bảng 2: Tạo ra rPP-3

		rPP-3
Tiền trùng hợp		
Liệu cấp TEAL	[g/t(C3)]	740

Liệu cấp chất cho	[g/t(PP)]	13
Nhiệt độ	[°C]	33
Áp suất	[kPa]	5300
Vòng phản ứng		
Nhiệt độ	[°C]	72
Áp suất	[kPa]	5000
Tách ra	[%]	39
Tỷ lệ H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	0,5
MFR ₂	[g/10 phút]	0,8
XCS	[% trọng lượng]	4,5
Hàm lượng C ₂	[%mol]	4,1
GPR 1		
Nhiệt độ	[°C]	80
Áp suất	[kPa]	2900
Tách ra	[%]	51
Tỷ lệ H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	1,9
Hàm lượng C ₂	[%mol]	6,0
GPR 2		
Nhiệt độ	[°C]	80
Áp suất	[kPa]	2400
Tách ra	[%]	10
Tỷ lệ H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	0,50
MFR ₂ cuối	[g/10 phút]	0,317
XCS cuối	[% trọng lượng]	9,9
Hàm lượng C ₂ cuối	[%mol]	6,7

C₂: etylen

Tỷ lệ H₂/C₃: tỷ lệ hydro/propylen

GPR ½: thiết bị phản ứng pha khí thứ nhất/thứ hai

Vòng: thiết bị phản ứng kiểu vòng

2. Thành phần polyetylen (PE): Polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE)

LDPE là polyetylen tỷ trọng thấp thương phẩm FT5230 của hãng Borealis có tỷ trọng là 923 kg/m^3 , tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (190°C) là $0,75 \text{ g/10 phút}$ và điểm nóng chảy là 112°C .

3. Tạo ra hỗn hợp polypropylen (C)

Các copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP-2) và (rPP-3) được trộn nóng chảy cùng với polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) với các hàm lượng như được chỉ ra trong các bảng 3 và 4. Hạt polyme của các hỗn hợp theo sáng chế và các hỗn hợp so sánh đã được tạo ra thành các mẫu thử nghiệm để dùng cho các thử nghiệm cơ học và nhiệt như được liệt kê ở dưới hoặc được ép đùn thành ống ống để thử nghiệm khả năng dễ gia công của các hỗn hợp này.

Các tính chất của các hỗn hợp theo so sánh và hỗn hợp theo sáng chế được tóm tắt trong các bảng 3 và 4.

Bảng 3

Thành phần và các tính chất của ví dụ so sánh CE1 và các ví dụ theo sáng chế IE1 và IE2

		CE1	IE1	IE2
rPP-2	[% trọng lượng]	100	98	95
LDPE	[% trọng lượng]	0	2	5
MFR_2	[g/10 phút]	0,30	0,30	0,32
T_m	[$^\circ\text{C}$]	142,0	142,1	142,1
ΔH_m	[J/g]	75	76	77
T_c	[$^\circ\text{C}$]	103,3	103,1	103,0
ΔH_c	[J/g]	80	79	83
C2	[%mol]	6,3	9,6	13,3
XCS	[% trọng]	6,8	7,0	6,6

	lượng]			
Mw	[kg/mol]	477	477	472
MWD	[-]	9,8	10,1	10,2
Eta (0,05 radian/giây)	[Pa*s]		68800	67900
Eta (300 radian/giây)	[Pa*s]		667	651
SHI (2,7/210)	[-]		131,3	146,0
Môđun kéo	[MPa]		810	780
Ứng suất kéo tại giới hạn chảy	[MPa]		25,0	24,3
Biến dạng kéo tại điểm chảy dẻo	[%]		12,8	13,1
Ứng suất kéo khi đứt	[MPa]		28,7	27,9
Biến dạng danh nghĩa khi đứt	[%]		460	450
Môđun uốn	[MPa]		900	880
Độ bền va đập có khắc Charpy 23 °C	[kJ/m ²]		38,3	42,6
Độ bền va đập có khắc Charpy 0°C	[kJ/m ²]		2,48	3,05
HPT (4,5MPa/95°C)	[giờ]		551 (B) ¹⁾	1071 (B) ¹⁾

1) phá hủy giòn

Bảng 4

Thành phần và các tính chất của ví dụ so sánh CE2 và các ví dụ theo sáng chế IE3 và IE4

		CE2	IE3	IE4
rPP-3	[% trọng lượng]	100	98	95
LDPE	[% trọng lượng]	0	2	5
MFR ₂	[g/10 phút]	0,32	0,33	0,35
Tm	[°C]	147,8	147,9	147,9
ΔHm	[J/g]	75	74	75

T _c	[°C]	117,8	117,7	117,7
ΔH _c	[J/g]	80	79	81
C ₂	[%mol]	7,0	10,0	14,0
XCS	[% trọng lượng]	9,9	10,1	11,4
M _w	[kg/mol]	469	475	472
MWD	[-]	10,1	10,6	10,9
Eta (0,05 radian/giây)	[Pa*s]	61000	62300	61700
Eta (300 radian/giây)	[Pa*s]	661	658	641
SHI (2,7/210)	[-]	117,6	122,0	134,0
Môđun kéo	[MPa]	820	840	820
Ứng suất kéo tại giới hạn chảy	[MPa]	25,1	25,4	24,9
Biến dạng kéo tại điểm chảy dẻo	[%]	12,7	12,8	13,6
Ứng suất kéo khi đứt	[MPa]	26,2	28,9	27,4
Biến dạng danh nghĩa khi đứt	[%]	440	460	420
Môđun uốn	[MPa]	920	900	870
Độ bền va đập có khắc Charpy 23 °C	[kJ/m ²]	60,0	62,9	66,3

Như có thể thấy được từ các bảng 3 và 4, các hỗn hợp theo sáng chế chứa các lượng nhỏ polyetylen LDPE được đặc trưng bởi các đặc tính chịu va đập được cải thiện đồng thời môđun uốn vẫn được duy trì ở mức cao. Tính năng HPT của các ống làm bằng copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) là tốt và không bị ảnh hưởng đáng kể bởi sự có mặt của chất làm tăng sức bền va đập polyetylen.

Yêu cầu bảo hộ

1. Hỗn hợp polypropylen (C) bao gồm:

- i) 90,0 đến 99,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) gồm propylen và ít nhất một comonome là etylen và/hoặc α -olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon, copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) này có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C và tải trọng là 2,16kg nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút, và
- ii) 1,0 đến 10,0% trọng lượng là polyetylen (PE) mà là polyme etylen đồng nhất loại polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) có tỷ trọng bằng hoặc thấp hơn 940kg/m³, tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen (C).

2. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 1, trong đó hỗn hợp này có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C và tải trọng là 2,16kg nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/10 phút.

3. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 1, trong đó hỗn hợp này có độ bền chịu va đập Charpy ở 23°C ít nhất là 15,0 kJ/m², được xác định theo tiêu chuẩn ISO 179/1eA:2000.

4. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 1, trong đó hỗn hợp này có hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) nằm trong khoảng từ 1,0 đến 15,0% trọng lượng, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 16152.

5. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 1, trong đó tỷ số MFR(C)/MFR(rPP) nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,3, trong đó MFR(C) là tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C và tải trọng là 2,16kg của hỗn hợp polypropylen (C) và MFR(rPP) là tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C và tải trọng là 2,16kg của copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP).

6. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 1, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) có:

- i) hàm lượng comonome nằm trong khoảng từ 1,0 đến 15,0%mol và/hoặc
- ii) hàm lượng tan trong xylen lạnh (XCS) nằm trong khoảng từ 1,0 đến 15,0% trọng lượng, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 16152.

7. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 1, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên có:

- i) điểm nóng chảy nhỏ hơn 155°C và/hoặc
- ii) một pha.

8. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 1, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) có ít nhất hai hình thái.

9. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 8, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) là copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) gồm:

- i) 35,0 tới 55,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a), và
- ii) 45,0 tới 65,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) khác với copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a).

10. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 9, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C và tải trọng là 2,16kg nằm trong khoảng từ 0,4 đến 3,0 g/10 phút.

11. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 9, trong đó copolyme ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) có tốc độ dòng nóng chảy tổng cộng MFR₂ xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C và tải trọng là 2,16kg nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5,0 g/10 phút.

12. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 9, trong đó:

- i) copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) có hàm lượng comonome nằm trong khoảng từ 1,0 đến 5,0%mol, và
 - ii) copolyme ngẫu nhiên hai hình thái (rPP-2) có tổng hàm lượng comonome nằm trong khoảng từ 3,0 đến 10,0%mol,
- và trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-2a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-2b) là các copolyme của propylen và etylen và/hoặc α -olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon.

13. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 8, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) là copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3) gồm:

- i) 30,0 tới 50,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a),
- ii) 42,0 tới 60,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b) khác với copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a), và
- iii) 1,0 tới 15,0% trọng lượng là copolyme propylen ngẫu nhiên thứ ba (rPP-3c) khác với copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) và copolyme propylen ngẫu nhiên thứ hai (rPP-3b).

14. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 13, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C và tải trọng là 2,16kg nằm trong khoảng từ 0,4 đến 5,0 g/10 phút.

15. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 13, trong đó tốc độ dòng nóng chảy tổng cộng MFR₂ xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 230°C của copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0 g/10 phút.

16. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 13, trong đó:

- i) copolyme propylen ngẫu nhiên thứ nhất (rPP-3a) có hàm lượng comonome nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,9%mol, và

ii) copolyme propylen ngẫu nhiên ba hình thái (rPP-3) có tổng hàm lượng comonome nằm trong khoảng từ 4,0 đến 12,0%mol, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP-3a), copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP-3b) và copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP-3c) là các copolyme của propylen và etylen và/hoặc α -olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon.

17. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 1, trong đó copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) là copolyme của propylen và etylen.

18. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 1, trong đó polyetylen (PE) có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ xác định được theo tiêu chuẩn ISO 1133 ở 190°C và tải trọng là 2,16kg nằm trong khoảng từ 0,1 đến 6,0 g/10 phút.

19. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 1, trong đó hỗn hợp polypropylen (C) ngoài copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) và polyetylen (PE) không chứa vật liệu polyme khác bất kỳ với lượng cao hơn 1,5% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen (C).

20. Hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm 1, trong đó toàn bộ copolyme propylen ngẫu nhiên (rPP) và polyetylen (PE) chiếm ít nhất 80% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của hỗn hợp polypropylen (C).

21. Vật phẩm bao gồm hỗn hợp polypropylen (C) theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 20.

22. Vật phẩm theo điểm 21, trong đó vật phẩm này là ống.

23. Vật phẩm theo điểm 22, trong đó ống được làm bằng hỗn hợp polypropylen (C).