



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0035850

(51)<sup>7</sup> C08F 2/00; B65D 41/04; C08L 23/06; (13) B  
C08F 2/12; C08F 2/18; C08L 23/04;  
B01J 19/00; C08F 2/01

- 
- (21) 1-2019-01125 (22) 08/09/2017  
(86) PCT/EP2017/072593 08/09/2017 (87) WO2018/046667 15/03/2018  
(30) 16188337.6 12/09/2016 EP  
(45) 25/05/2023 422 (43) 25/06/2019 375A  
(73) 1. THAI POLYETHYLENE CO., LTD. (TH)  
1 Siam Cement Rd., Bangsue Sub-District, Bangsue District, Bangkok 10800,  
Thailand  
2. SCG CHEMICALS CO., LTD. (TH)  
1 Siam Cement Road, Bangsue Sub-district, Bangsue District, Bangkok 10800,  
Thailand  
(72) TRAISILANUN, Saranya (TH); CHEEVASRIRUNGRUANG, Watcharee (TH);  
KLOMKAMOL, Warachad (TH).  
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)
- 

(54) HỖN HỢP POLYETYLEN ĐA HÌNH THÁI VÀ NẮP CÓ REN LÀM TỪ NÓ

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen đa hình thái bao gồm: (A) 35 tới 65 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 45 tới 65 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 50 tới 60 phần trăm khối lượng, là polyetylen trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 20000 đến 90000g/mol; (B) 5 tới 40 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 5 tới 30 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 5 tới 20 phần trăm khối lượng, là polyetylen trọng lượng phân tử cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng lớn hơn 150000 đến 1000000g/mol hoặc polyetylen trọng lượng phân tử cực cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng lớn hơn 1000000 đến 5000000g/mol; và (C) 20 tới 60 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 25 tới 60 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 35 tới 55 phần trăm khối lượng, là polyetylen trọng lượng phân tử cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng lớn hơn 150000 đến 1000000g/mol hoặc polyetylen trọng lượng phân tử cực cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng lớn hơn 1000000 đến 5000000g/mol, trong đó sự phân bố trọng lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 10 đến 25, tốt hơn nữa là từ 10 đến 20, đo được bằng phép sắc ký thẩm gel; nửa thời gian kết tinh đẳng nhiệt của hỗn hợp polyetylen đa hình thái ở nhiệt độ 123°C là 7 phút hoặc ít hơn, tốt hơn là 6 phút hoặc ít hơn, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 6 phút, theo phép phân tích nhiệt quét vi sai; và chiều dài dòng xoắn ở nhiệt độ 220°C ít nhất là 200mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 250 đến 400mm và nắp có ren làm từ nó.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen đa hình thái để sản xuất nắp có ren.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Nhu cầu về nhựa polyetylen đang được sử dụng ngày càng gia tăng trong nhiều ứng dụng. Để đáp ứng nhu cầu về hiệu suất cao đối với polyetylen dùng cho chất dẻo tương đối mới, công nghệ về quy trình trùng hợp đã và đang được phát triển để hỗ trợ việc tạo ra vật liệu polyme mới. Nhằm cân bằng giữa khả năng dễ gia công và các tính chất vật lý của các copolyme etylen, việc phát triển quy trình trùng hợp đa hình thái đã và đang được nghiên cứu.

Trong lĩnh vực kỹ thuật này, quy trình trùng hợp polyetylen đa hình thái được áp dụng để tạo ra các polyme có các trọng lượng phân tử khác nhau bằng cách làm tăng mỗi phân đoạn nhựa trong các thiết bị phản ứng riêng rẽ. Phân đoạn trọng lượng phân tử thấp được tạo ra trong thiết bị phản ứng sử dụng lượng dư của hydro để kiểm soát trọng lượng phân tử của polyme thích hợp nhằm tạo ra khả năng dễ gia công tốt của polyme thành phẩm. Phân đoạn trọng lượng phân tử cao có tác động đến các tính chất vật lý và được tạo ra trong các điều kiện trùng hợp có nồng độ hydro thấp. Trong lĩnh vực kỹ thuật này, đã biết rằng polyme trọng lượng phân tử thấp được ưu tiên tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Để tạo ra polyme đa hình thái có các tính chất vật lý tốt, toàn bộ hydro từ thiết bị phản ứng thứ nhất cần phải được loại bỏ trước khi polyme ở dạng huyền phù đặc đã được trùng hợp được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai nơi việc tạo ra polyme trọng lượng phân tử cao xảy ra.

Nắp có ren, ví dụ, nắp có ren dùng cho đồ uống và các nắp đậy khác, đặc biệt được sử dụng để đậy các chai đồ uống, nhất là các chai dùng cho nước ngọt có ga, là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Cụ thể, có nhiều loại hỗn hợp polyetylen khác nhau để tạo ra các nắp có ren như vậy.

WO 2009/077142 A1 đề cập đến hỗn hợp đúc polyetylen để sản xuất các nắp đậy và nắp có ren đúc áp lực, cụ thể là để sử dụng cùng với vật đựng dùng cho các đồ uống có ga.

WO 2007/003530 A1 đề cập đến các hỗn hợp đúc polyetylen để sản xuất các chi tiết thành phẩm đúc áp lực. Hỗn hợp được đề xuất này là thích hợp để sản xuất, ví dụ, các nắp đậy và các chai. Ngoài ra, việc sử dụng hỗn hợp polyetylen đa hình thái này cũng được mô tả.

US 8759448 B2 đề cập đến hỗn hợp đúc polyetylen có sự phân bố trọng lượng phân tử đa hình thái. Nó đề xuất việc sử dụng hỗn hợp này để tạo ra các nắp và các nắp đậy, bao gói vận chuyển, đồ gia dụng và các ứng dụng bao gói mỏng.

EP 2365995 B1 đề cập đến hỗn hợp polyetylen đa hình thái và việc sử dụng nó để tạo ra các nắp chai liền khối. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái này được bổ sung chất tạo nhân để có được tốc độ kết tinh nhanh hơn và làm thay đổi độ bền chống rạn nứt do ứng suất.

Tuy nhiên, vì có các nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật đã biết, vẫn cần đến việc cải thiện các nắp, đặc biệt là các nắp có ren, và các hỗn hợp polyme để khắc phục các hạn chế của các giải pháp kỹ thuật đã biết, đặc biệt là để tạo ra các hỗn hợp polyme để sản xuất các nắp có khả năng dễ gia công tốt hơn, tính dễ chảy rất tốt, độ cứng cao và độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường cao (ESCR).

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Mục đích của sáng chế là đề xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái khắc phục các hạn chế của các giải pháp kỹ thuật đã biết, đặc biệt là cải thiện về các tính chất cơ học, như chỉ số Charpy, thời gian kết tinh, và chiều dài dòng xoắn.

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất việc cải thiện các nắp và hỗn hợp polyetylen đa hình thái.

Mục đích này của sáng chế đạt được bằng đối tượng được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ độc lập. Các phương án ưu tiên được thể hiện trong các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc.

Mục đích theo sáng chế đạt được bởi hỗn hợp polyetylen đa hình thái bao gồm:

(A) 35 tới 65 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 45 tới 65 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 50 tới 60 phần trăm khối lượng, là polyetylen trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ) nằm trong khoảng từ 20000 đến 90000g/mol;

(B) 5 tới 40 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 5 tới 30 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 5 tới 20 phần trăm khối lượng, là polyetylen trọng lượng phân tử cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ) nằm trong khoảng lớn hơn 150000 đến 1000000g/mol hoặc polyetylen trọng lượng phân tử cực cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ) nằm trong khoảng lớn hơn 1000000 đến 5000000g/mol; và

(C) 20 tới 60 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 25 tới 60 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 35 tới 55 phần trăm khối lượng, là polyetylen trọng lượng phân tử cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ) nằm trong khoảng lớn hơn 150000 đến 1000000g/mol hoặc polyetylen trọng lượng phân tử cực cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ) nằm trong khoảng lớn hơn 1000000 đến 5000000g/mol,

trong đó:

sự phân bố trọng lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 10 đến 25, tốt hơn nữa là từ 10 đến 20, đo được bằng phép sắc ký thẩm gel;

nửa thời gian kết tinh đẳng nhiệt của hỗn hợp polyetylen đa hình thái ở nhiệt độ 123°C là 7 phút hoặc ít hơn, tốt hơn là 6 phút hoặc ít hơn, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 6 phút, theo phép phân tích nhiệt quét vi sai; và

chiều dài dòng xoắn ở nhiệt độ 220°C ít nhất là 200mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 250 đến 400mm.

Theo một phương án được ưu tiên, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 80000 đến

250000g/mol, tốt hơn là từ 80000 đến 200000g/mol, đo được bằng phép sắc ký thẩm gel.

Hơn thế nữa, sẽ tốt hơn nếu hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 5000 đến 30000g/mol, tốt hơn là từ 5000 đến 20000g/mol, đo được bằng phép sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình Z nằm trong khoảng từ 700000 đến 2500000g/mol, tốt hơn là từ 700000 đến 2000000g/mol, và tốt hơn nữa là từ 700000 đến 1500000g/mol đo được bằng phép sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,950 đến 0,965 g/cm<sup>3</sup>, tốt hơn là từ 0,953 đến 0,960g/cm<sup>3</sup>, theo tiêu chuẩn ASTM D 1505 và/hoặc MI<sub>2</sub> nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 17g/10 phút, theo tiêu chuẩn ASTM D 1238.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có sự phân bố trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 15 đến 25, tốt hơn là từ 15 đến 20.

Tốt hơn là, chiều dài dòng xoắn ở nhiệt độ 220°C nằm trong khoảng từ 250 đến 370mm.

Mục đích của sáng chế còn đạt được bởi nắp có ren làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế.

Về mặt này, nắp có ren (hoặc nắp đáy có ren) là một cơ cấu cơ khí mà nó vặn lên trên và chặt vào một vật đựng. Nó phải được thiết kế để tạo ra một nắp có hiệu quả (và vật chắn), phù hợp với các chất chứa bên trong, để người tiêu dùng dễ dàng mở, thường là có thể đóng lại được, và để phù hợp với sản phẩm và bao gói. Nắp có ren là loại nắp đáy phổ biến cho chai, lọ và ống.

Tốt nhất là, nắp có ren này được tạo ra bởi việc đúc áp lực hoặc đúc ép.

Đối với nắp có ren theo sáng chế, sẽ tốt hơn nếu nắp có ren này về cơ bản là làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, có nghĩa là nắp có ren này có các thành phần cấu thành khác chỉ với lượng không ảnh hưởng đến các tính năng của nắp về khả năng dễ gia công (cụ thể là thời gian chu trình), tính dễ chảy,

độ cứng và độ bền chống rạn nứt do ứng suất. Tốt nhất là, nắp có ren này chứa hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế.

Theo một phương án được ưu tiên về hệ thống thiết bị phản ứng theo sáng chế, quy trình theo sáng chế và hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, thuật ngữ "bao gồm" cũng có nghĩa là "gồm".

Theo các phương án được ưu tiên thuật ngữ "phần khối lượng" chỉ "phần trăm khối lượng".

Mục đích này còn đạt được bởi quy trình sản xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái trong hệ thống thiết bị phản ứng theo sáng chế, bao gồm (theo trình tự này):

- (a) trùng hợp etylen trong môi trường hydrocacbon trơ trong thiết bị phản ứng thứ nhất với sự có mặt của hệ chất xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metaloxen, và hydro với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 95% mol tính theo tổng lượng khí có mặt trong pha hơi trong thiết bị phản ứng thứ nhất để tạo ra polyetylen trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen trọng lượng phân tử trung bình;
- (b) loại bỏ trong bộ phận loại bỏ hydro 98,0 tới 99,8% khối lượng hydro có trong hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất ở áp suất nằm trong khoảng từ 103 đến 145kPa (tuyệt đối) và chuyển hỗn hợp cạn đã tạo ra vào thiết bị phản ứng thứ hai;
- (c) trùng hợp etylen và tùy ý là comonome alpha-olefin có 4 đến 12 nguyên tử cacbon trong thiết bị phản ứng thứ hai với sự có mặt của hệ chất xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metaloxen, và với sự có mặt của hydro với lượng thu được ở bước (b) để tạo ra polyetylen trọng lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen trọng lượng phân tử cực cao thứ nhất dưới dạng homopolyme hoặc copolyme và chuyển hỗn hợp thu được vào thiết bị phản ứng thứ ba; và
- (d) trùng hợp etylen và tùy ý là comonome alpha-olefin có 4 đến 12 nguyên tử cacbon trong thiết bị phản ứng thứ ba với sự có mặt của hệ chất xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metaloxen, và hydro, trong đó lượng hydro trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng từ 0,1 đến 70% mol, tốt

hơn là từ 0,1 đến 60% mol, tính theo tổng lượng khí có mặt trong pha hơi trong thiết bị phản ứng thứ ba hoặc tùy ý hầu như không có mặt hydro để tạo ra polyetylen trọng lượng phân tử cao thứ hai hoặc homopolyme hoặc copolyme polyetylen trọng lượng phân tử cực cao thứ hai.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Thuật ngữ "hầu như không có mặt" được dùng để chỉ việc hydro chỉ có trong thiết bị phản ứng thứ ba với lượng không thể tránh được về mặt kỹ thuật.

Hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và được đưa vào bước loại bỏ hydro trong bộ phận loại bỏ hydro chứa toàn bộ các thành phần lỏng và rắn được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất, cụ thể là polyetylen trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen trọng lượng phân tử trung bình. Hơn thế nữa, hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất được làm bão hòa bằng hydro không tính đến lượng hydro được sử dụng trong thiết bị phản ứng thứ nhất.

Tốt hơn là, bước loại bỏ là để loại bỏ 98,0 tới 99,8% khối lượng hydro, và tốt hơn nữa là 98,0 tới 99,5% khối lượng, tốt nhất là 98,0 tới 99,1.

Tốt hơn là, comonome alpha-olefin có trong thiết bị phản ứng thứ hai và/hoặc trong thiết bị phản ứng thứ ba được chọn từ 1-buten và/hoặc 1-hexen.

Tốt hơn là, áp suất vận hành của bộ phận loại bỏ hydro nằm trong khoảng từ 103 đến 145kPa (tuyệt đối) và tốt hơn nữa là từ 104 đến 130kPa (tuyệt đối), tốt nhất là từ 105 đến 115kPa (tuyệt đối).

Tốt hơn là, bước (a) tạo ra polyetylen trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen trọng lượng phân tử trung bình, bước (c) tạo ra polyetylen trọng lượng phân tử cao hoặc polyetylen trọng lượng phân tử cực cao, và bước (d) tạo ra polyetylen trọng lượng phân tử cao hoặc polyetylen trọng lượng phân tử cực cao.

Trọng lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ) của polyetylen trọng lượng phân tử thấp, polyetylen trọng lượng phân tử trung bình, polyetylen trọng lượng phân tử cao và polyetylen trọng lượng phân tử cực cao theo sáng chế lần lượt nằm trong khoảng từ 20000 đến 90000g/mol (thấp), từ lớn hơn 90000 đến

150000g/mol (trung bình), từ lớn hơn 150000 đến 1000000g/mol (cao) và từ lớn hơn 1000000 đến 5000000g/mol (cực cao).

Đối với nắp có ren theo sáng chế, sẽ tốt hơn nếu nắp có ren này về cơ bản là làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, có nghĩa là nắp có ren này có các thành phần cấu thành khác chỉ với lượng không ảnh hưởng đến các tính năng của nắp về khả năng dễ gia công (cụ thể là thời gian chu trình), tính dễ chảy, độ cứng và độ bền chống rạn nứt do ứng suất. Tốt nhất là, nắp có ren này chứa hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế.

Theo một phương án được ưu tiên về hệ thống thiết bị phản ứng theo sáng chế, quy trình theo sáng chế và hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, thuật ngữ "bao gồm" cũng có nghĩa là "gồm".

Theo các phương án được ưu tiên thuật ngữ "phần trăm khối lượng" chỉ "phần trăm khối lượng".

Các phương án nêu trên đề cập đến các phương án được ưu tiên để thu được các tính chất cơ học được cải thiện hơn nữa đối với hỗn hợp polyetylen đa hình thái đã được tạo ra và các nắp có ren làm từ nó. Các kết quả tốt nhất đạt được bằng cách kết hợp hai hoặc nhiều phương án được ưu tiên nêu trên. Tương tự, các phương án nêu trên được ưu tiên hơn hoặc được ưu tiên nhất để đạt được sự cải thiện tốt nhất về các tính chất cơ học.

Bất ngờ là, đã thấy rằng bằng cách sử dụng hỗn hợp polyetylen đa hình thái đặc biệt tăng cường các tính chất vượt trội cho nắp có ren và nắp đậy, đặc biệt là khả năng dễ gia công (thời gian chu trình nhanh), tính dễ chảy, độ cứng và độ bền chống rạn nứt do ứng suất.

Chất xúc tác để tạo ra nhựa polyetylen đa hình thái theo sáng chế được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta, chất xúc tác một vị trí bao gồm chất xúc tác metaloxen-bazơ và chất xúc tác không metaloxen-bazơ hoặc trên cơ sở crom có thể được sử dụng, tốt hơn là chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc chất xúc tác một vị trí thông thường. Chất xúc tác thường được sử dụng cùng với các chất đồng xúc tác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Tốt hơn, nếu hydrocacbon truo là hydrocacbon béo bao gồm hexan, isohexan, heptan, isobutan. Tốt hơn là, hexan (tốt nhất là n-hexan) được sử dụng. Chất xúc tác phối trí, etylen, hydro và tùy ý là comonome alpha-olefin được trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Toàn bộ sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất sau đó được chuyển vào bộ phận loại bỏ hydro để loại bỏ 98,0 tới 99,8% khối lượng hydro, khí chưa phản ứng và một số chất dễ bay hơi trước khi được cấp vào thiết bị phản ứng thứ hai để tiếp tục quá trình trùng hợp. Polyetylen thu được từ thiết bị phản ứng thứ hai là polyetylen hai hình thái là hỗn hợp của sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ hai. Sau đó, polyetylen hai hình thái này được cấp vào thiết bị phản ứng thứ ba để tiếp tục quá trình trùng hợp. Polyetylen đa hình thái (ba hình thái) thành phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ ba là hỗn hợp của các polyme từ thiết bị phản ứng thứ nhất, thiết bị phản ứng thứ hai và thiết bị phản ứng thứ ba.

Việc trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ nhất, thiết bị phản ứng thứ hai và thiết bị phản ứng thứ ba được thực hiện trong các điều kiện xử lý khác nhau. Chúng có thể là biến số về nồng độ của etylen và hydro trong pha hơi, nhiệt độ hoặc hàm lượng comonome để cấp vào mỗi thiết bị phản ứng. Các điều kiện thích hợp để tạo ra homopolyme hoặc copolyme tương ứng có các tính chất được mong muốn, cụ thể là trọng lượng phân tử mong muốn, là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể dựa vào hiểu biết chung của mình để lựa chọn các điều kiện tương ứng trên cơ sở này. Do đó, polyetylen được tạo ra trong mỗi thiết bị phản ứng sẽ có trọng lượng phân tử khác nhau. Tốt hơn là, polyetylen trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen trọng lượng phân tử trung bình được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất, trong khi polyetylen trọng lượng phân tử cao hoặc polyetylen trọng lượng phân tử cực cao lần lượt được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai và thiết bị phản ứng thứ ba.

Thuật ngữ "thiết bị phản ứng thứ nhất" liên quan đến công đoạn mà ở đó polyetylen trọng lượng phân tử thấp (LMW) hoặc polyetylen trọng lượng phân tử trung bình (MMW) được tạo ra. Thuật ngữ "thiết bị phản ứng thứ hai" liên quan

đến công đoạn mà ở đó polyetylen trọng lượng phân tử cao hoặc cực cao thứ nhất (HMW1) được tạo ra. Thuật ngữ "thiết bị phản ứng thứ ba" liên quan đến công đoạn mà ở đó polyetylen trọng lượng phân tử cao hoặc trọng lượng phân tử cực cao thứ hai (HMW2) được tạo ra.

Chữ viết tắt "LMW" dùng để chỉ polyme polyetylen trọng lượng phân tử thấp được trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 20000 đến 90000g/mol.

Chữ viết tắt "MMW" dùng để chỉ polyme polyetylen trọng lượng phân tử trung bình được trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 90000 đến 150000g/mol.

Chữ viết tắt "HMW1" dùng để chỉ polyme polyetylen trọng lượng phân tử cực cao hoặc cực cao được trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 150000 đến 5000000g/mol.

Chữ viết tắt "HMW2" dùng để chỉ polyme polyetylen trọng lượng phân tử cực cao hoặc cực cao được trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ ba có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 150000 đến 5000000g/mol.

LMW hoặc MMW được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất khi không có mặt comonome để tạo ra homopolyme.

Nhằm đạt được các tính chất được cải thiện đối với polyetylen theo sáng chế, etylen được trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ nhất khi không có mặt in the không có mặt comonome để tạo ra polyetylen LMW hoặc polyetylen MMW tỷ trọng cao có tỷ trọng  $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$  và  $MI_2$  nằm trong khoảng từ 10 đến 1000g/10 phút đối với LMW và từ 0,1 đến 10g/10 phút đối với MMW. Để đạt được tỷ trọng và MI mong muốn trong thiết bị phản ứng thứ nhất, các điều kiện trùng hợp được kiểm soát và được điều chỉnh. Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong không từ 70 đến 90°C, tốt hơn là từ 80 đến 85°C. Hydro được cấp vào thiết bị phản ứng thứ nhất để kiểm soát trọng lượng phân tử của polyetylen. Thiết bị phản ứng thứ nhất được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 250 đến 900kPa, tốt

hơn là từ 400 đến 850kPa. Lượng hydro có mặt trong pha hơi của thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 95% mol, tốt hơn là từ 0,1 đến 90% mol.

Trước khi được cấp vào thiết bị phản ứng thứ hai, tốt hơn là huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất chứa polyetylen LMW hoặc MMW trong hexan được chuyển vào bộ phận loại bỏ hydro mà có thể có thùng bốc hơi nhanh được nối với thiết bị giảm áp tốt hơn là bao gồm một trong số hoặc sự kết hợp của bơm chân không, máy nén, máy thổi và bộ phun trong đó áp suất trong thùng bốc hơi nhanh được làm giảm sao cho chất dễ bay hơi, khí chưa phản ứng, và hydro được loại bỏ ra khỏi dòng huyền phù đặc. áp suất vận hành của bộ phận loại bỏ hydro thông thường nằm trong khoảng từ 103 đến 145kPa (tuyệt đối), tốt hơn là từ 104 đến 130kPa (tuyệt đối) trong đó 98,0 tới 99,8% khối lượng hydro có thể được loại bỏ, tốt hơn là 98,0 tới 99,5% khối lượng và tốt nhất là 98,0 tới 99,1% khối lượng.

Theo sáng chế, khi 98,0 tới 99,8% khối lượng hydro được loại bỏ và việc trùng hợp được thực hiện trong các điều kiện như vậy về hàm lượng hydro, polyme trọng lượng phân tử rất cao có thể được tạo ra theo cách này và độ bền chịu va đập Charpy và mô đun uốn được cải thiện. Điều bất ngờ đã phát hiện ra là khi việc vận hành nằm ngoài khoảng 98,0 tới 99,8% khối lượng hydro được loại bỏ, thì hiệu quả theo sáng chế để có được polyme trọng lượng phân tử rất cao và cải thiện độ bền va đập Charpy và mô đun uốn có thể không có được như nằm trong khoảng nêu trên. Hiệu quả rõ rệt hơn không khoảng nêu trên được ưu tiên.

Các điều kiện trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ hai khác đáng kể so với trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ hai nằm trong khoảng từ 65 đến 90°C, tốt hơn là từ 68 đến 80°C. Tỷ lệ mol giữa hydro và etylen không được kiểm soát trong thiết bị phản ứng này do hydro không được cấp vào thiết bị phản ứng thứ hai. Hydro trong thiết bị phản ứng thứ hai là hydro còn lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong dòng huyền phù đặc sau khi được làm bốc hơi nhanh ở bộ phận loại bỏ hydro. áp suất trùng hợp trong thiết bị phản ứng

thứ hai nằm trong khoảng từ 100 đến 3000kPa, tốt hơn là từ 150 đến 900kPa, tốt hơn nữa là từ 150 đến 400kPa.

Mức độ loại bỏ hydro là kết quả so sánh lượng hydro có mặt trong hỗn hợp huyền phù đặc trước khi và sau khi đi qua bộ phận loại bỏ hydro. Việc đánh giá mức độ loại bỏ hydro được thực hiện theo phép đo thành phần khí trong thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai bằng phép sắc ký khí.

Sau khi lượng hydro đáng kể được loại bỏ, nồng độ, huyền phù đặc từ bộ phận loại bỏ hydro được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai để tiếp tục quá trình trùng hợp. Trong thiết bị phản ứng này, etylen có thể được trùng hợp với hoặc không cùng với comonome alpha-olefin để tạo ra polyetylen HMW1 với sự có mặt của polyetylen LMW hoặc polyetylen MMW thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất. Comonome alpha-olefin hữu ích để đồng trùng hợp bao gồm alpha-olefin có 4 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1-buten và 1-hexen.

Sau khi trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ hai, huyền phù đặc thu được được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ ba để tiếp tục quá trình trùng hợp.

HMW2 được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ ba bởi việc đồng trùng hợp etylen cùng với tùy ý là comonome alpha-olefin với sự có mặt của LMW hoặc MMW và HWM1 thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai. Comonome alpha-olefin hữu ích để đồng trùng hợp bao gồm comonome có 4 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1-buten và/hoặc 1-hexen.

Nhằm tạo ra tỷ trọng được mong muốn và MI được mong muốn trong thiết bị phản ứng thứ ba, các điều kiện trùng hợp được kiểm soát và được điều chỉnh. Tuy nhiên, các điều kiện trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ ba là khác biệt đáng kể trong thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai. Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng từ 68 đến 90°C, tốt hơn là từ 68 đến 80°C. Hydro được cấp vào thiết bị phản ứng thứ ba để kiểm soát trọng lượng phân tử của polyetylen. Áp suất trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng từ 150 đến 900kPa, tốt hơn là từ 150 đến 600kPa, và được kiểm soát bằng cách bổ sung khí trơ như nitơ.

Lượng LMW hoặc MMW có mặt trong hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế nằm trong khoảng từ 30 đến 65 phần trăm khối lượng. HMW1 có mặt trong polyetylen theo sáng chế nằm trong khoảng từ 5 đến 40 phần trăm khối lượng và HMW2 có mặt trong polyetylen theo sáng chế nằm trong khoảng từ 10 đến 60 phần trăm khối lượng. Có thể là  $HMW1 > HMW2$  hoặc  $HMW1 < HMW2$  tùy thuộc vào các điều kiện trùng hợp được áp dụng.

Hỗn hợp polyetylen đa hình thái thành phẩm (chảy tự do) thu được bằng cách tách hexan ra khỏi huyền phù đặc tháo ra từ thiết bị phản ứng thứ ba.

Sau đó, bột polyetylen thu được được trộn với các chất chống oxy hoá và tùy ý các chất phụ gia trước khi được ép đùn và tạo hạt thành các viên tròn.

#### Định nghĩa và phương pháp đo

Chỉ số dòng nóng chảy: chỉ số dòng nóng chảy (MI) của polyme được đo theo tiêu chuẩn ASTM D 1238 và được biểu thị bằng g/10 phút để xác định tính dễ chảy của polyme trong điều kiện thử nghiệm ở 190°C với tải trọng 2,16kg ( $MI_2$ ), 5kg ( $MI_5$ ) và 21,6kg ( $MI_{21}$ ).

Tỷ trọng: Tỷ trọng của polyetylen được xác định bằng cách quan sát mức độ mà tại đó viên tròn chìm trong ống gradien dạng cột lỏng, so với chuẩn tỷ trọng đã biết. Phương pháp này là để xác định cho chất dẻo rắn sau khi ủ ở 120°C theo tiêu chuẩn ASTM D 1505.

Trọng lượng phân tử và chỉ số đa phân tán (PDI): Trọng lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ), trọng lượng phân tử trung bình số ( $M_n$ ) và trọng lượng phân tử trung bình Z ( $M_z$ ) tính theo g/mol được phân tích bằng phép sắc ký thẩm gel (GPC). Chỉ số đa phân tán được tính theo công thức  $M_w/M_n$ . Khoảng 8mg mẫu được hòa tan trong 8mL 1,2,4-triclobenzen ở 160°C trong 90 phút. Sau đó, dung dịch mẫu, 200 $\mu$ L, được phun vào GPC nhiệt độ cao có IR5, là bộ dò hồng ngoại (Polymer Char, Spain) với tốc độ chảy 0,5mL/phút ở 145°C trong vùng cột và 160°C trong vùng dò. Dữ liệu được xử lý bằng phần mềm GPC One®, Polymer Char, Spain.

Độ nhót thực (IV): Phương pháp thử nghiệm này bao gồm việc xác định độ nhót của dung dịch loãng của polyetylen ở 135°C hoặc polyetylen trọng lượng phân tử cực cao (UHMWPE) ở 150°C. Dung dịch polyme này được điều chế bằng cách hoà tan polyme trong Decalin có 0,2% khối lượng/thể tích chất làm ổn định (Irganox 1010 hoặc tương tự). Các chi tiết để xác định độ nhót thức (IV) là theo tiêu chuẩn ASTM D 2515.

Hàm lượng comonome : Hàm lượng comonome được xác định bằng phép phân tích  $^{13}\text{C}$ -NMR độ phân giải cao. Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR được ghi lại bởi thiết bị quang phổ 500 MHz ASCENDTM, Bruker, với đầu dò cryo 10mm. TCB được sử dụng làm dung môi chính cùng với TCE-d<sub>2</sub> làm tác nhân khoá theo tỷ lệ 4:1 tính theo thể tích. Các thử nghiệm NMR này được thực hiện ở 120°C, và cổng đảo 13C (zgig) của chương trình tạo xung với góc xung 90° được sử dụng. Thời gian trễ (D1) được đặt là 10 giây để phục hồi spin hoàn toàn.

Mức độ kết tinh: Mức độ kết tinh thường được sử dụng để đặc tả bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) theo tiêu chuẩn ASTM D 3418. Các mẫu được nhận diện bởi nhiệt độ đỉnh và entalpy, cũng như % mức độ kết tinh được tính toán từ vùng đỉnh này.

Chỉ số trượt dính mỏng (SHI): Là một số đo về sự phân bố trọng lượng phân tử của vật liệu. Phép đo thông thường chạy với độ nhót ở 190°C bằng cách sử dụng lưu biến kế động sử dụng đĩa có đường kính 25mm và tấm hình học có khe hở 1mm. SHI (1/100) được tính theo độ nhót với ứng suất cắt không đổi ở 1 kPa và 100kPa. Nói chung, các vật liệu có SHI cao thể hiện tính dễ chảy tốt của vật liệu.

Độ nhót ở tần số góc 0,01 [1/giây] ( $\eta_{0,01}$ ): Các thông số lưu biến được xác định bằng cách sử dụng lưu biến kế ứng suất có kiểm soát kiểu MCR-301 của hãng Anton-Paar. Dạng hình học kiểu Tấm-Tấm có đường kính 25mm với khe hở đo 1mm. Việc cắt động dao động thực hiện với tần số góc ( $\omega$ ) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 600 rad/giây ở 190°C trong môi trường khí nitơ. Việc chuẩn bị mẫu được thực hiện với đĩa tròn 25mm bằng cách đúc ép ở 190°C. Độ nhót ở 0,01

[1/giây] ( $\eta_{0,01}$ ) được tách ra từ độ nhớt phức hợp với tốc độ dịch chuyển riêng 0,01 [1/giây].

Nửa thời gian kết tinh đẳng nhiệt (ICHT) và hằng số tốc độ phát triển tinh thể (K): Nửa thời gian kết tinh đẳng nhiệt ở 123°C được xác định bởi phép đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) để xác định tốc độ kết tinh của mẫu. Mẫu được gia nhiệt từ 30°C lên 200°C với tốc độ gia nhiệt 50°C/phút và giữ trong 5 phút. Sau đó, nó được làm nguội xuống 123°C với tốc độ làm nguội 50°C/phút và giữ trong 60 phút. Hằng số tốc độ phát triển tinh thể (K) và n được xác định bằng cách nhập dữ liệu của biểu thức logarit vào phương trình Avrami.

Độ dài dòng xoắn: Thử nghiệm dòng xoắn được thực hiện bởi máy đúc áp lực Fanuc Roboshot S2000i 100B (đường kính trục vít 36mm) bằng khuôn đúc xoắn ở nhiệt độ 220 °C và áp suất phun 1000 bar (1000.105Pa). Độ dày của mẫu là 1mm. Sau khi để mẫu ổn định trong 24 giờ, chiều dài dòng xoắn (mm) được đo.

Độ bền chịu va đập Charpy: Mẫu được ép theo tiêu chuẩn ISO 293 được chuẩn bị. Độ bền chống va đập Charpy được xác định theo tiêu chuẩn ISO179 ở 23°C và được thể hiện theo đơn vị kJ/m<sup>2</sup>.

Mô đun uốn: Mẫu được ép theo tiêu chuẩn 1872-2 được chuẩn bị và được tiến hành thử nghiệm theo tiêu chuẩn ISO 178. Các thử nghiệm uốn này được thực hiện bằng cách sử dụng máy thử nghiệm đa năng được lắp cùng với bộ gá uốn ba điểm.

Thử nghiệm rão khía đầy đủ (FNCT): Thử nghiệm rão khía đầy đủ theo tiêu chuẩn ISO 16770 là một cách thực được ưu tiên để xác định độ bền chống rạn nứt do ứng suất của polyme với ứng suất không đổi 6MPa ở 50°C trong dung dịch Arkopal 2% (N=100). Các mẫu được cắt từ các tấm dày 6mm được đúc ép theo tiêu chuẩn ISO 1872-2. Kích thước mẫu (Kiểu C) là 90mm x 6mm x 6mm với độ sâu khía 1mm. Thời gian phá mẫu được ghi lại theo giờ.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Các ví dụ liên quan đến hỗn hợp

Việc tạo ra polyetylen tỷ trọng trung bình hoặc cao được thực hiện trong ba thiết bị phản ứng nối tiếp nhau. Etylen, hydro, hexan, chất xúc tác và chất đồng xúc tác TEA (trietyl nhôm) được cấp vào thiết bị phản ứng thứ nhất với lượng được thể hiện trong bảng 1. Chất xúc tác Ziegler-Natta thương phẩm được sử dụng. Việc điều chế chất xúc tác, ví dụ, đã được mô tả trong đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Hungary No. 0800771r. Việc trùng hợp trong thiết bị phản ứng thứ nhất được thực hiện để tạo ra polyetylen trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen trọng lượng phân tử trung bình. Sau đó, toàn bộ polyme dạng huyền phù đặc đã được trùng hợp từ thiết bị phản ứng thứ nhất được chuyển vào bộ phận loại bỏ hydro để loại bỏ khí chưa phản ứng và một phần hexan ra khỏi polyme. Áp suất vận hành trong bộ phận loại bỏ hydro thay đổi nằm trong khoảng từ 100 đến 115kPa (tuyệt đối) trong đó hydro tồn dư được loại bỏ trên 98% khối lượng nhưng không lớn hơn 99,8% khối lượng ra khỏi hexan trước khi chuyển vào thiết bị phản ứng trùng hợp thứ hai. Một ít hexan sạch, etylen và/hoặc comonome được cấp vào thiết bị phản ứng thứ hai để tạo ra polyetylen trọng lượng phân tử cao thứ nhất (HMW1). Toàn bộ polyme đã được trùng hợp từ thiết bị phản ứng thứ hai được cấp vào thiết bị phản ứng thứ ba tạo ra polyetylen trọng lượng phân tử cao thứ hai (HMW2). Etylen, comonome, hexan và/hoặc hydro được cấp vào thiết bị phản ứng thứ ba.

Các ví dụ liên quan đến nắp có ren

Các ví dụ về các hỗn hợp polyme theo sáng chế liên quan đến nắp có ren đối với các polyetylen đa hình thái được trùng hợp như được thể hiện trong các bảng 1, 2, 3 và 4.

Ví dụ so sánh 1 (CE1)

Homopolyme được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất để tạo ra phân đoạn trọng lượng phân tử thấp trước khi chuyển polyme này vào bộ phận loại bỏ hydro. Hỗn hợp chất phản ứng được đưa vào bộ phận loại bỏ hydro để tách hỗn hợp chưa phản ứng ra khỏi polyme. Hydro tồn dư được loại bỏ 97,6% khối lượng

khi bộ phận loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất 150kPa (tuyệt đối). Sau đó, polyme trọng lượng phân tử thấp được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai để tạo ra polyme trọng lượng phân tử cao thứ nhất. Cuối cùng, polyme đã được tạo ra từ thiết bị phản ứng thứ hai được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ ba để tạo ra polyme trọng lượng phân tử cao thứ hai. Trong thiết bị phản ứng thứ ba, việc đồng trùng hợp được thực hiện bởi việc cấp 1-buten làm comonome. Như đã thấy trong bảng 2 và 3, tốc độ dòng nóng chảy cuối of CE1 gần như tương đương với tốc độ dòng nóng chảy cuối E1. Sự suy giảm về độ bền chịu va đập Charpy và mô đun uốn đã thấy ở CE1 khi so với E1, thậm chí cũng được thể hiện ở tỷ trọng thấp E1.

Ví dụ theo sáng chế 1 (E1)

Ví dụ 1 (E1) được thực hiện theo cách giống như Ví dụ so sánh 1 (CE1) chỉ khác là bộ phận loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất 115kPa (tuyệt đối). Hydro tồn dư từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ tới mức 98,5% khối lượng. Polyme được tạo ra bởi việc vận hành quy trình này có tốc độ dòng nóng chảy là 48g/10 phút (tải trọng 5kg) thấp hơn trị số như vậy thu được từ CE1. Như đã thấy trong bảng 2, đã chứng tỏ là sự cải thiện về sự cân bằng độ cứng-độ bền chịu va đập khi hàm lượng phần trăm hydro tồn dư được loại bỏ tăng khi so với các tính chất trong Ví dụ so sánh 1.

Các tính chất theo sáng chế từ các ví dụ theo sáng chế E1 được so sánh với các tính chất ở các ví dụ so sánh CE1.

Ví dụ so sánh 2 (CE2)

Ví dụ so sánh 2 (CE2) là polyetylen hai hình thái được tạo ra từ chất xúc tác Ziegler-Natta. Tỷ lệ khối lượng giữa homopolyme etylen và copolyme etylen nằm trong khoảng từ 45:55 đến 55:45. Hỗn hợp polyme chứa comonome với lượng nằm ít nhất 0,40% mol.

Ví dụ so sánh 3 (CE3)

Ví dụ so sánh 3 (CE3) là polyetylen tỷ trọng cao đa hình thái thương phẩm Hostalen® ACP5331 UVB plus.

Các ví dụ theo sáng chế 2 và 3 (E2 và E3)

Các hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế 2 và 3 (E2 và E3) được tạo ra theo quy trình của sáng chế với điều kiện trùng hợp như được thể hiện trong bảng 3. Các phân đoạn trọng lượng phân tử khác nhau trong mỗi thiết bị phản ứng được xác định và 1-buten được cấp làm comomone trong trong các hợp phần của thiết bị phản ứng thứ hai và thứ ba. Các tính chất theo sáng chế từ các ví dụ theo sáng chế 2 và 3 (E2 và E3) được so sánh với các tính chất ở các ví dụ so sánh 2 và 3 (CE2 và CE3).

Các đặc tính và các tính chất của các polyetylen đa hình thái này được thể hiện trong bảng 4. Các so sánh giữa các polyme đa hình thái, nhưng quy trình trùng hợp khác nhau được minh họa. Bất ngờ là, polyetylen đa hình thái theo sáng chế này có Mz cao hơn và chỉ số trượt dính mỏng cao hơn thể hiện sự cải thiện đáng kể về khả năng dễ gia công và độ cứng của các ví dụ theo sáng chế 2 và 3 (E2 và E3) so với các ví dụ so sánh 2 và 3 (CE2, CE3) và các ví dụ theo sáng chế 1 (E1) so với ví dụ so sánh 1 (CE1), lần lượt là.

Khả năng dễ gia công tốt hơn có thể được khảo sát về cả thời gian chu trình nhanh hơn lẫn tính dễ chảy cao hơn. Thời gian chu trình nhanh hơn được xác định bởi nửa thời gian kết tinh thấp hơn (ICHT) và tốc độ phát triển tinh thể cao hơn (K). Các ví dụ theo sáng chế 1, 2, và 3 (E1, E2, và E3) cho thấy ICHT thấp hơn và tốc độ phát triển tinh thể cao hơn (K) so với các ví dụ so sánh 1, 2 và 3 (CE1, CE2 và CE3). Điều tin chắc là trọng lượng phân tử cực cao trong hợp phần thứ hai theo quy trình của sáng chế có thể đóng vai trò làm nguồn gốc để tạo nhân dễ hơn dẫn đến tốc độ kết tinh nhanh hơn. Tính dễ chảy thường được xác định bởi chiều dài dòng xoắn ở nhiệt độ 220°C. Độ dài dòng xoắn của ví dụ theo sáng chế E1 cao hơn so với trong Ví dụ so sánh 1 (CE1), và ví dụ theo sáng chế 2 và 3 (E2 và E3) có chiều dài dòng xoắn cao hơn so với trong Ví dụ so sánh 2 và 3 (CE2 và CE3), ngay cả khi các ví dụ theo sáng chế có MI thấp hơn so với ở các ví dụ so sánh.

Sự cải thiện về độ cứng khi so với CE2 và CE3 cũng được khảo sát. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái of these invention Ví dụ 2 (E2) đều có mô đun uốn tốt hơn so với các ví dụ so sánh 2 và 3 (CE2 và CE3) và cả ví dụ theo sáng chế 1 (E1) cũng có mô đun uốn cao hơn so với các ví dụ so sánh (CE1). Do polyetylen đa hình thái theo sáng chế có Mz cao hơn có sự cải thiện đáng kể về độ cứng.

Điều này chứng tỏ rằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế cho khả năng dễ gia công tốt hơn và độ cứng cao hơn cùng với sự cân bằng tốt với độ bền chống rạn nứt do ứng suất so với các giải pháp kỹ thuật đã biết. Sáng chế cải thiện một cách đáng kể các tính chất cho nắp có ren và nắp đậy.

Bảng 1: Các điều kiện trùng hợp polyetylen đa hình thái dùng cho nắp có ren theo sáng chế trong thiết bị phản ứng thử nghiệm

|                            | CE1    | E1     |
|----------------------------|--------|--------|
| W <sub>A</sub> , %         | 50     | 50     |
| W <sub>B</sub> , %         | 10     | 10     |
| W <sub>C</sub> , %         | 40     | 40     |
| Thiết bị phản ứng thử nhất |        |        |
| Kiểu trùng hợp             | Homo   | Homo   |
| Nhiệt độ, °C               | 80     | 80     |
| Tổng áp suất, kPa          | 800    | 800    |
| Etylen, g                  | 725,21 | 725,57 |
| Hydro, g                   | 1,13   | 1,13   |
| Bộ phận loại bỏ hydro      |        |        |
| Áp suất, kPa (tuyệt đối)   | 150    | 115    |
| Loại bỏ hydro, %           | 97,7   | 98,5   |
| Thiết bị phản ứng thử hai  |        |        |
| Kiểu trùng hợp             | Copo   | Copo   |
| Nhiệt độ, °C               | 80     | 80     |
| Tổng áp suất, kPa          | 300    | 300    |
| Etylen, g                  | 145,35 | 145,21 |
| Hydro, g                   | 0      | 0      |
| 1-buten, g                 | 8      | 8      |
| Thiết bị phản ứng thử ba   |        |        |
| Kiểu trùng hợp             | Copo   | Copo   |
| Nhiệt độ, °C               | 80     | 80     |
| Tổng áp suất, kPa          | 600    | 600    |

|            |        |        |
|------------|--------|--------|
| Etylen, g  | 580,53 | 580,46 |
| Hydro, g   | 0,59   | 1,37   |
| 1-buten, g | 27     | 27     |

$W_A$  chỉ phần trăm khối lượng polyme trong thiết bị phản ứng thứ nhất

$W_B$  chỉ phần trăm khối lượng polyme trong thiết bị phản ứng thứ hai

$W_C$  chỉ phần trăm khối lượng polyme trong thiết bị phản ứng thứ ba

Bảng 2

|                                                   | CE1    | E1     |
|---------------------------------------------------|--------|--------|
| <b>Bột</b>                                        |        |        |
| $MI_5$ , g/10 phút                                | 54,80  | 48,07  |
| $MI_{21}$ , g/10 phút                             | 641    | 653    |
| Tỷ trọng, g/cm <sup>3</sup>                       | 0,9606 | 0,9590 |
| độ nhớt (IV), dl/g                                | 1,07   | 1,06   |
| <b>Viên</b>                                       |        |        |
| $MI_5$ , g/10 phút                                | 60,62  | 55,47  |
| $MI_{21}$ , g/10 phút                             | 713,1  | 752,2  |
| Tỷ trọng, g/cm <sup>3</sup>                       | 0,9608 | 0,9594 |
| Độ nhớt (IV), dl/g                                | 1,0    | 1,1    |
| % kết tinh, %                                     | 69,52  | 65,64  |
| Độ bền chịu va đập Charpy, 23°C, J/m <sup>2</sup> | 1,5    | 1,8    |
| Mô đun uốn, MPa                                   | 1,147  | 1,196  |

Bảng 3: Các điều kiện trùng hợp polyetylen đa hình thái dùng cho nấp có rắn theo sáng chế với quy mô thử nghiệm

| Các thông số quy trình            | Đơn vị | E2<br>(Sáng chế) | E3<br>(Sáng chế) |
|-----------------------------------|--------|------------------|------------------|
| <b>Thiết bị phản ứng thứ nhất</b> |        |                  |                  |
| Tỷ lệ chia tách                   | %      | 58-62            | 48-52            |
| Nhiệt độ                          | (°C)   | 81-85            | 81-85            |
| Áp suất                           | Bar    | 5,5-6,0          | 4,5-5,0          |
| Lưu lượng hexan                   | L/giờ  | 90,0             | 63,0             |
| Lưu lượng etylen                  | L/giờ  | 2310,5           | 1918,0           |
| Lưu lượng hydro                   | NL/giờ | 188,1            | 104,336          |
| Lưu lượng chất xúc tác            | g/giờ  | 3,2              | 3,1              |
| <b>Thiết bị phản ứng thứ hai</b>  |        |                  |                  |

|                          |        |         |         |
|--------------------------|--------|---------|---------|
| Tỷ lệ chia tách          | %      | 9-10    | 12-18   |
| Nhiệt độ                 | (°C)   | 68-70   | 68-70   |
| Áp suất                  | Bar    | 1,5-3,0 | 1,5-3,0 |
| Lưu lượng hexan          | L/giờ  | 176,2   | 148,7   |
| Lưu lượng etylen         | L/giờ  | 1051,0  | 1354    |
| Lưu lượng hydro          | NL/giờ | 0       | 0       |
| Liệu cấp comonome/etylen | -      | 0,0037  | 0,00239 |
| Loại bỏ H <sub>2</sub>   |        | 98,89   | 98,99   |
| Áp suất bốc hơi nhanh    |        | 0,054   | 0,056   |
| Loại comonome            | -      | 1-buten | 1-buten |
| Thiết bị phản ứng thứ ba |        |         |         |
| Tỷ lệ chia tách          | %      | 28-33   | 32-38   |
| Nhiệt độ                 | (°C)   | 70-75   | 70-75   |
| áp suất                  | Bar    | 1,5-3,0 | 1,5-3,0 |
| Lưu lượng hexan          | L/giờ  | 191,6   | 164,0   |
| Lưu lượng etylen         | L/giờ  | 1980,2  | 1969,3  |
| Lưu lượng hydro          | NL/giờ | 39,8    | 0       |
| Liệu cấp comonome/etylen | -      | 0,002   | 0,00849 |
| Năng suất                | kg/giờ | 30,0    | 25,0    |
| Loại comonome            | -      | 1-buten | 1-buten |

Bảng 4: Các hỗn hợp polyme và các tính chất của polyetylen đa hình thái (viên) dùng cho nút có ren theo sáng chế

| Các tính chất                          | E1<br>Sáng<br>chế | CE1<br>So sánh | E2<br>Sáng chế | E3<br>Sáng<br>chế | CE2<br>So sánh | CE3<br>So sánh |
|----------------------------------------|-------------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|
| MI <sub>2</sub> [g/10 phút]            | 14,6              | 16,8           | 0,8            | 0,5               | 0,9            | 2,0            |
| MI <sub>5</sub> [g/10 phút]            | 55,47             | 60,62          | 3,16           | 2,12              | 3,61           | 6,54           |
| Tỷ trọng [g/cm <sup>3</sup> ]          | 0,9594            | 0,9608         | 0,9603         | 0,9582            | 0,9584         | 0,9574         |
| IV [cm <sup>3</sup> /g]                | 1,10              | 1,01           | 2,01           | 2,39              | 1,98           | 1,12           |
| Mn [g/mol]                             | 6,065             | 7,036          | 9,600          | 9,393             | 8,847          | 13,459         |
| Mw [g/mol]                             | 85,150            | 81,171         | 174,712        | 183,319           | 157,896        | 119,848        |
| Mz [g/mol]                             | 713,636           | 677,966        | 1,359,161      | 1,436,240         | 1,058,549      | 765,341        |
| PDI                                    | 14                | 12             | 18             | 20                | 18             | 9              |
| Hàm lượng comonome [%mol]              | 0,83              | 0,67           | 0,43           | 0,52              | 0,50           | 0,36           |
| ICHT @ 123 °C [phút]                   | 3,1               | 3,2            | 4,1            | 6,1               | 8,2            | 8,7            |
| Hằng số tốc độ phát triển tinh thể (K) | 1,68E-05          | 1,19E-05       | 2,7E-06        | 1,21E-06          | 1,4E-07        | 5,8E-07        |
| Tm [°C]                                | 130               | 130            | 130            | 129               | 130            | 130            |
| Tc [°C]                                | 118               | 118            | 119            | 118               | 117            | 117            |
| % kết tinh                             | 66                | 66             | 73             | 66                | 69             | 67             |

|                                                           |       |       |        |        |        |       |
|-----------------------------------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|
| SHI (1/100)                                               | 12,2  | 7,0   | 23,4   | 26,1   | 11,4   | 3,9   |
| $\eta_{0,01}$ [Pa.s]                                      | 2,176 | 1,283 | 27,870 | 38,907 | 20,343 | 6,873 |
| Độ dài dòng xoắn<br>@ 220 °C [mm]                         | 350   | 340   | 293    | 282    | 266    | 238   |
| Mô đun uốn<br>(ISO 178) [MPa]                             | 1,196 | 1,147 | 1,251  | 1,258  | 1,157  | 1,141 |
| FNCT (ISO 16770)<br>@ 50 °C, 6 MPa,<br>2%wt Arkopal [giờ] | N/A   | N/A   | 17     | 22     | 18     | 8     |

### Yêu cầu bảo hộ

1. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái bao gồm:

(A) 35 tới 65 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 45 tới 65 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 50 tới 60 phần trăm khối lượng, là homopolyme polyetylen có tỷ trọng  $> 0,965 \text{ g/cm}^3$ ,  $MI_2$  nằm trong khoảng từ 10 đến 1000g/10 phút, và trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ) nằm trong khoảng từ 20000 đến 90000g/mol;

(B) 5 tới 40 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 5 tới 30 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 5 tới 20 phần trăm khối lượng, là polyetylen trọng lượng phân tử cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ) nằm trong khoảng lớn hơn 150000 đến 1000000g/mol hoặc polyetylen trọng lượng phân tử cực cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ) nằm trong khoảng lớn hơn 1000000 đến 5000000g/mol; và

(C) 20 tới 60 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 25 tới 60 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 35 tới 55 phần trăm khối lượng, là polyetylen trọng lượng phân tử cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ) nằm trong khoảng lớn hơn 150000 đến 1000000g/mol hoặc polyetylen trọng lượng phân tử cực cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối ( $M_w$ ) nằm trong khoảng lớn hơn 1000000 đến 5000000g/mol,

trong đó:

sự phân bố trọng lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 10 đến 25, tốt hơn nữa là từ 10 đến 20, đo được bằng phép sắc ký thẩm gel;

nửa thời gian kết tinh đẳng nhiệt của hỗn hợp polyetylen đa hình thái ở nhiệt độ  $123^\circ\text{C}$  là 6 phút hoặc ít hơn, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 6 phút, theo phép phân tích nhiệt quét vi sai; và

chiều dài dòng xoắn ở nhiệt độ  $220^\circ\text{C}$  ít nhất là 200mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 250 đến 400mm.

2. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó sự phân bố trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 15 đến 25, tốt hơn là từ 15 đến 20.
3. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 hoặc 2, trong đó chiều dài dòng xoắn ở nhiệt độ 220°C nằm trong khoảng từ 250 đến 370mm.
4. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình nằm trong khoảng từ 80000 đến 250000g/mol, tốt hơn là từ 80000 đến 200000g/mol, đo được bằng phép sắc ký thẩm gel.
5. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 5000 đến 30000g/mol, tốt hơn là từ 5000 đến 20000g/mol đo được bằng phép sắc ký thẩm gel.
6. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình Z nằm trong khoảng từ 700000 đến 2500000g/mol, tốt hơn là từ 700000 đến 2000000g/mol, và tốt nhất là từ 700000 đến 1500000g/mol đo được bằng phép sắc ký thẩm gel.
7. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,950 đến 0,965 g/cm<sup>3</sup>, tốt hơn là từ 0,953 đến 0,960g/cm<sup>3</sup>, theo tiêu chuẩn ASTM D 1505 và/hoặc MI<sub>2</sub> nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 17g/10 phút, theo tiêu chuẩn ASTM D 1238.

8. Nắp có ren làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 7.

9. Nắp có ren theo điểm 8 có thể được tạo ra bằng cách đúc áp lực hoặc đúc ép.