



(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)



1-0035905

(51)⁸ C08F 2/00; C08F 2/01; C08L 23/06; (13) B
C08F 2/18; C08J 5/18; C08L 23/04;
B01J 19/00; C08F 2/12

(21) 1-2019-00799

(22) 08/09/2017

(86) PCT/EP2017/072571 08/09/2017

(87) WO2018/046656 15/03/2018

(30) 16188329.3 12/09/2016 EP

(45) 26/06/2023 423

(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) MATTAYAN, Arunsri (TH); TRASILANUN, 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 MÀNG BAO GỒM HỖN HỢP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen đa hình thái gồm: (A) 40-65 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 43-52 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 44-50 phần trăm khối lượng, của polyetylen có khối lượng phân tử thấp, polyetylen có khối lượng phân tử thấp này có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 20.000 đến 90.000 g/mol và có MFR₂ nằm trong khoảng từ 500 đến 1.000 g/10 phút theo ASTM D 1238; (B) 8-20 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 10-18 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 10-15 phần trăm khối lượng, của polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 150.000 đến 1.000.000g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 1.000.000 đến 5.000.000g/mol; và (C) 30-50 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 37-47 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 39-45 phần trăm khối lượng, của polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 150.000 đến 1.000.000g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 1.000.000 đến 5.000.000g/mol, trong đó tỷ trọng của polyetylen có khối lượng phân tử polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất hoặc siêu cao thứ nhất và polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai nằm trong khoảng từ 0,920 đến 0,950 g/cm³, và trong đó mức phân bố khối lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 20 đến 28, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 24 đến 28, đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel, và màng bao gồm hỗn hợp polyetylen đa hình thái này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen đa hình thái để sản xuất màng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu về nhựa polyetylen đang ngày càng gia tăng trong nhiều ứng dụng vì yêu cầu tính năng cao của polyetylen đối với một chất dẻo tương đối mới. Nhằm cân bằng khả năng xử lý và các tính chất vật lý của copolyme etylen, sự phát triển về hỗn hợp đa hình thái đã và đang được nghiên cứu.

Nhiều loại màng, có thể được dùng làm màng một lớp hoặc làm lớp giữa hoặc bề mặt của màng nhiều lớp, đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Tương tự, nhiều hỗn hợp polyme, cụ thể là hỗn hợp polyetylen, để sản xuất các màng như vậy đã được mô tả.

WO 2013/144324 A1 bộc lộ hỗn hợp polyme gồm polyme đồng nhất, copolyme thứ nhất và copolyme thứ hai có MFR₅, tỷ trọng và phân bố khối lượng phân tử riêng. Hỗn hợp polyme này được tạo ra trong quy trình sử dụng thiết bị luân chuyển huyền phù đặc và hai thiết bị phản ứng pha khí.

WO 2006/092378 A1 bộc lộ màng được tạo ra từ hỗn hợp polyme có MFR₅ và tỷ trọng cụ thể và có ba thành phần, tức là polyme đồng nhất và hai copolyme khác.

US 2015/0051364 A1 đề cập đến copolyme polyetylen đa hình thái có ít nhất ba hợp phần và có tỷ trọng và MFR₂₁ riêng. Ít nhất một trong số ba hợp phần này là copolyme.

US 2010/0016526 A1 đề cập đến màng mà có thể được tạo ra từ polyme HDPE hai hình thái có tỷ trọng riêng. Hỗn hợp này được tạo ra bằng cách polyme hoá hai giai đoạn với một loạt bước sử dụng hệ hỗn hợp chất xúc tác.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tuy nhiên, nhằm giải quyết các vấn đề trong các giải pháp kỹ thuật đã biết, cần phải tạo ra hỗn hợp polyetylen đa hình thái để tạo ra màng và màng được tạo ra bằng cách sử dụng hỗn hợp polyetylen đa hình thái này nhằm khắc phục nhược điểm của giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể là hỗn hợp polyetylen có tỷ trọng cao để thổi thành màng

với các tính chất cải thiện về năng suất cao, độ ổn định của bong bóng tốt, độ bền cơ học cao và độ dai cao ở độ dày màng nằm trong khoảng từ 4 đến 40 micron hoặc, tốt hơn là nhỏ hơn.

Do đó, mục đích tiếp theo của sáng chế là đề xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái để tạo ra màng và màng được tạo ra bằng cách này khắc phục được nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể khắc phục các nhược điểm nêu trên.

Hỗn hợp polyetylen đa hình thái gồm:

(A) 40-65 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 43-52 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 44-50 phần trăm khối lượng, của polyetylen có khối lượng phân tử thấp, polyetylen có khối lượng phân tử thấp này có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 20.000 đến 90.000 g/mol và có trị số MI_2 nằm trong khoảng từ 500 đến 1.000 g/10 phút theo ASTM D 1238;

(B) 8-20 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 10-18 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 10-15 phần trăm khối lượng, của polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ lớn hơn 150.000 đến 1.000.000 g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ lớn hơn 1.000.000 đến 5.000.000 g/mol; và

(C) 30-50 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 37-47 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 39-45 phần trăm khối lượng, của polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ lớn hơn 150.000 đến 1.000.000 g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ lớn hơn 1.000.000 đến 5.000.000 g/mol, trong đó

tỷ trọng của polyetylen có khối lượng phân tử polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất hoặc siêu cao thứ nhất và polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai nằm trong khoảng từ 0,920 to 0,950 g/cm³, và

trong đó mức phân bố khối lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 20 đến 28, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 23 đến 28, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 24 đến 26, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 26, đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Theo phương án được ưu tiên, trị số MI_2 nằm trong khoảng từ 500 đến 1000 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 600 đến 800 g/10 phút.

Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 150.000 đến 400.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200.000 đến 350.000 g/mol, đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn nữa nếu hỗn hợp polyetylen đa hình thái có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 5.000 đến 15.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 7.000 đến 12.000 g/mol, đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có khối lượng phân tử trung bình Z nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 3.000.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 2.500.000 g/mol, đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,950 đến 0,962 g/cm³, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,953 đến 0,959 g/cm³, theo ASTM D 1505 và/hoặc có trị số MI_2 nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,15 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,12 g/10 phút.

Sau cùng, mục đích của sáng chế đạt được bằng màng bao gồm hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, trong đó màng này có độ dày nằm trong khoảng từ 4 đến 40 μm , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4 đến 30 μm , và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 4 đến 20 μm .

Theo phương án được ưu tiên, “phần trăm khối lượng” là “phần trăm khối lượng”.

Đối với màng theo sáng chế, sẽ tốt hơn nếu màng này hầu như chứa hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, có nghĩa là màng này chứa các thành phần tiếp theo chỉ với lượng không tác động tới các tính chất màng về năng suất, độ ổn định của bong bóng, độ bền cơ học, độ dai và các tính chất tương tự. Tốt nhất là màng này được tạo ra từ hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế. Ngoài ra, đã thấy rằng bằng cách sử dụng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, màng thổi có thể được sản xuất với năng suất cao, độ ổn định của bong bóng tốt, độ bền cơ học cao và độ dai cao mà hơn hẳn so với tình trạng kỹ thuật, cụ thể với độ dày màng nằm trong khoảng từ 5 đến 12 micron.

Mục đích của sáng chế còn đạt được bằng quy trình sản xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái gồm các bước:

- (a) polyme hóa 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 0,1-95% mol đối với tổng lượng khí có mặt trong pha hơi trong thiết bị phản ứng thứ nhất để thu được polyetylen có khối lượng phân tử thấp hoặc polyetylen có khối lượng phân tử trung bình;
- (b) loại bỏ trong thiết bị loại bỏ hydro từ 98,0 đến 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 103-145 kPa (abs) và chuyển hỗn hợp còn lại thu được cho thiết bị phản ứng thứ hai;
- (c) polyme hóa etylen và tùy ý comonome của α -olefin có từ 4-12 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 thu được polyetylen có khối lượng phân tử polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất hoặc siêu cao thứ nhất dưới dạng polyme đồng nhất hoặc copolyme và chuyển hỗn hợp thu được vào thiết bị phản ứng thứ ba; và
- (d) polyme hóa etylen, và tùy ý comonome của α -olefin có từ 4-12 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 0,1-60% mol đối với tổng lượng khí có mặt trong pha hơi trong thiết bị phản ứng thứ ba hoặc tùy ý hầu như không có hydro để thu được polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai dưới dạng polyme đồng nhất hoặc copolyme.

Tốt hơn là, việc loại bỏ trong thiết bị loại bỏ hydro là loại bỏ 98,0-99,8% khối lượng hydro, tốt hơn là 98,0-99,5% khối lượng, và tốt nhất là 98,0 đến 99,1% khối lượng.

Chất xúc tác để sử dụng trong quy trình này được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta, chất xúc tác một vị trí bao gồm chất xúc tác bazơ metaloxen và chất xúc tác không

phải là bazơ metaloxen hoặc trên cơ sở crom có thể được sử dụng, tốt hơn là chất xúc tác Ziegler-Natta thông thường hoặc chất xúc tác một vị trí. Chất xúc tác này thường được sử dụng cùng với các đồng xúc tác mà đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Tốt hơn là, hydrocacbon trơ 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 α -olefin comonome được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Sau đó, toàn bộ sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất được chuyển đến thiết bị loại bỏ hydro để loại bỏ 98,0 đến 99,8% khối lượng hydro, khí không phản ứng và một số các chất dễ bay hơi trước khi được nạp vào thiết bị phản ứng thứ hai để tiếp tục quá trình polyme hoá. Polyetylen thu được từ thiết bị phản ứng thứ hai là polyetylen hai hình thái mà là sự kết hợp của sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và của thiết bị phản ứng thứ hai. Sau đó, polyetylen hai hình thái này được nạp vào thiết bị phản ứng thứ ba để tiếp tục quá trình polyme hoá. Polyetylen đa hình thái (ba hình thái) cuối cùng thu được từ thiết bị phản ứng thứ ba là hỗn hợp của các polyme từ thiết bị phản ứng thứ nhất, thứ hai và ứng thứ ba.

Quá trình polyme hoá trong thiết bị phản ứng thứ nhất, thứ hai và thứ ba được tiến hành trong các điều kiện xử lý khác. Các điều kiện xử lý khác đó có thể là sự thay đổi và nồng độ của etylen và hydro trong pha hơi, nhiệt độ hoặc lượng comonome được nạp vào mỗi thiết bị phản ứng. Các điều kiện thích hợp để thu được polyme đồng nhất hoặc copolyme tương ứng của các tính chất mong muốn, cụ thể là khối lượng phân tử mong muốn, đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Dựa vào hiểu biết của mình, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể chọn các điều kiện tương ứng trên cơ sở này. Kết quả là, polyetylen thu được trong mỗi thiết bị phản ứng có khối lượng phân tử khác nhau. Các điều kiện thích hợp để thu được polyme đồng nhất hoặc copolyme tương ứng có các tính chất mong muốn, cụ thể là khối lượng phân tử mong muốn, đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Tốt hơn là, polyetylen có khối lượng phân tử thấp được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất, trong khi polyetylen có khối lượng phân tử cao siêu cao và/hoặc được lần lượt tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai và thứ ba.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thuật ngữ thiết bị phản ứng thứ nhất được dùng để chỉ giai đoạn mà ở đó polyetylen có khối lượng phân tử thấp (LMW) hoặc polyetylen có khối lượng phân tử trung bình (MMW) được tạo ra. Thuật ngữ thiết bị phản ứng thứ hai được dùng để chỉ

giai đoạn mà ở đó polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất hoặc siêu cao (HMW1) được tạo ra.

Thuật ngữ thiết bị phản ứng thứ ba được dùng để chỉ giai đoạn mà ở đó polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai hoặc siêu cao (HMW2) được tạo ra.

Polyme polyetylen có khối lượng phân tử thấp được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 20.000-90.000 g/mol.

Polyme polyetylen có khối lượng phân tử trung bình được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 9.000 đến 12.000 g/mol và khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ lớn hơn 90.000 đến 150.000 g/mol.

Polyme polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất hoặc siêu cao được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ lớn hơn 150.000 đến 5.000.000 g/mol.

Polyme polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai hoặc siêu cao được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ ba có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ lớn hơn 150.000 đến 5.000.000 g/mol.

LMW hoặc MMW được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất với sự không có mặt của comonome để thu được polyme đồng nhất.

Trong quy trình này, etylen được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất với sự không có mặt của comonome để thu được polyetylen LMW hoặc MMW có tỷ trọng cao $\geq 0,965$ g/cm³ và MI_2 nằm trong khoảng 10-1000 g/10 phút đối với LMW và 0,1 đến 10 g/10 phút đối với MMW. Để thu được tỷ trọng và MI đích trong thiết bị phản ứng thứ nhất, các điều kiện polyme hoá được kiểm soát và điều chỉnh. Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong khoảng 65-90°C, tốt hơn là nằm trong khoảng 68-85°C. Hydro được nạp vào thiết bị phản ứng thứ nhất để kiểm soát khối lượng phân tử của polyetylen. Tỷ lệ mol giữa hydro và etylen trong pha hơi có thể được thay đổi phụ thuộc vào MI đích. Tuy nhiên, tỷ lệ mol được ưu tiên nằm trong khoảng 0,5-8,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 3,0-6,0. Thiết bị phản ứng thứ nhất được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 250 đến 900 kPa, tốt hơn là nằm trong khoảng 400-850 kPa. Lượng hydro có mặt trong pha hơi của thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong khoảng 20-95% mol, tốt hơn là nằm trong khoảng 50-90% mol.

Trước khi được nạp vào thiết bị phản ứng thứ hai, huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất chứa polyetylen LMW hoặc MMW, tốt hơn là trong hexan được chuyển đến thiết bị loại bỏ hydro mà có thể có thùng bốc hơi nhanh được nối với thiết bị giảm áp, tốt hơn là bao gồm một thiết bị hoặc tổ hợp các thiết bị gồm bơm chân không, máy nén, quạt gió và thiết bị phun, trong đó áp suất trong thùng bốc hơi nhanh được giảm sao cho chất dễ bay hơi, khí không phản ứng, và hydro được loại ra khỏi dòng huyền phù đặc. Áp suất vận hành của thiết bị loại bỏ hydro thường nằm trong khoảng 103-145 kPa (abs), tốt hơn là nằm trong khoảng 104-130 kPa (abs), trong đó từ 98,0 đến 99,8% khối lượng hydro có thể được loại ra, tốt hơn là từ 98,0 đến 99,5% khối lượng.

Các điều kiện polyme hoá của thiết bị phản ứng thứ hai là khác đáng kể so với các điều kiện polyme hoá của thiết bị phản ứng thứ nhất. Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ hai nằm trong khoảng 70-90°C, tốt hơn là nằm trong khoảng 70-80°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 mà được duy trì trong dòng huyền phù đặc sau khi được làm bay hơi nhanh trong thiết bị loại bỏ hydro. Áp suất polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ hai nằm trong khoảng từ 100-3000 kPa, tốt hơn là 150-900 kPa, tốt hơn nữa là 150-400 kPa và được kiểm soát bằng cách bổ sung khí trơ, như nitơ.

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

Sau khi lượng đáng kể hydro được loại ra để đạt được nồng độ theo sáng chế, huyền phù đặc từ thiết bị loại bỏ hydro được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ hai để tiếp tục quá trình polyme hoá. Trong thiết bị phản ứng này, etylen có thể được polyme hóa cùng với hoặc không cùng với α -olefin comonome để tạo ra HMW1 polyetylen với sự có mặt của polyetylen LMW hoặc MMW thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất. Comome α -olefin hữu ích đối với quá trình copolyme hoá bao gồm C₄₋₁₂, tốt hơn là 1-buten và/hoặc 1-hexen, tốt hơn nữa là 1-buten.

Sau khi polyme hoá trong thiết bị phản ứng thứ hai, huyền phù đặc thu được được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ ba để tiếp tục quá trình polyme hoá.

HMW2 được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ ba bằng cách copolyme hóa etylen với, tùy ý comonome α -olefin với sự có mặt của LMW và HWM1 thu được từ thiết bị

phản ứng thứ và thứ hai. Comonome α -olefin hữu ích để copolyme hoá bao gồm C_{4-12} , tốt hơn là 1-buten và/hoặc 1-hexen, tốt hơn nữa là 1-buten.

Để thu được tỷ trọng đích và MI đích trong thiết bị phản ứng thứ ba, các điều kiện polyme hoá được kiểm soát và điều chỉnh. Tuy nhiên, các điều kiện polyme hoá của thiết bị phản ứng thứ ba khác đáng kể so với thiết bị phản ứng thứ nhất và thứ hai. Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng 68-90°C tốt hơn là nằm trong khoảng 68-80°C. Hydro được nạp vào thiết bị phản ứng thứ ba để kiểm soát khối lượng phân tử của polyetylen. Tỷ lệ mol giữa hydro và etylen có thể được thay đổi phụ thuộc vào MI đích. Tuy nhiên, tỷ lệ mol được ưu tiên nằm trong khoảng 0,01-2,0. Áp suất polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng 150-900 kPa, tốt hơn là nằm trong khoảng 150-400 kPa, và được kiểm soát bằng cách bổ sung khí trơ như nitơ.

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

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

Sau đó, các hạt này được thổi thành màng bằng cách sử dụng quy trình tạo màng bằng cách thổi ống thông thường với các độ dày khác nhau và còn được đánh giá về các đặc tính của màng.

Định nghĩa và phương pháp đo

MI₂: Chỉ số dòng nóng chảy của polyetylen được đo theo ASTM D 1238 và được biểu thị bằng g/10 phút mà xác định khả năng chảy của polyme trong điều kiện thử nghiệm ở nhiệt độ 190°C với tải trọng 2,16 kg.

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

Khối lượng phân tử và chỉ số đa phân tán (PDI): Khối lượng phân tử trung bình khối (M_w), khối lượng phân tử trung bình số (M_n) và khối lượng phân tử trung bình Z (M_z) tính theo g/mol được phân tích bằng sắc ký thẩm gel (GPC). Chỉ số đa phân tán được tính toán bằng M_w/M_n .

Khoảng 8 mg mẫu được hòa tan trong 8ml 1,2,4-triclobenzen ở nhiệt độ 160°C trong thời gian 90 phút. Sau đó dung dịch mẫu, 200 µl, được phun vào GPC nhiệt độ cao với IR5, bộ dò hồng ngoại (Polymer Char, Spain) với tốc độ chảy 0,5 mL/phút ở nhiệt độ 145°C trong cột và 160°C trong bộ dò. Dữ liệu được xử lý bằng phần mềm GPC One®, Polymer Char, Spain.

Độ ổn định của bong bóng màng: nó được xác định trong khi thổi màng, dao động dọc trục của bong bóng màng được quan sát trong khi tăng tốc độ hấp thụ cuộn ở mở kẹp và liên tục trong thời gian hơn 30 phút. Độ ổn định của bong bóng được xác định là tốt khi màng không dao động và bong bóng không bị vỡ.

Năng suất: Màng được thổi theo các điều kiện thổi màng. Sau đó, màng này được thu gom trong thời gian một phút và được xác định khối lượng. Sau đó, năng suất của màng tính theo đơn vị g/phút được tính toán và được báo cáo theo đơn vị kg/giờ.

Tác động rơi phi tiêu: Phương pháp thử nghiệm này tuân theo phương pháp A của ASTM D1709 mà bao gồm việc xác định năng lượng làm cho màng chất dẻo bị hỏng trong các điều kiện cụ thể của tác động rơi tự do phi tiêu. Năng lượng này được biểu thị bằng khối lượng của vật rơi từ độ cao quy định, $0,66 \pm 0,01$ m, dẫn đến việc làm hỏng 50% mẫu thử nghiệm.

Khả năng chống đâm thủng: Thử nghiệm này là phương pháp thực hiện trong nhà mà mẫu thử được kẹp mà không có sự kéo căng giữa các tấm tròn của phụ kiện kẹp vòng trong UTM. Một lực được tác dụng vào chính giữa của phần không được hỗ trợ của mẫu thử nghiệm bằng thanh thép chắc chắn được gắn vào chỉ báo tải trọng cho đến khi xảy ra sự vỡ mẫu. Lực tối đa được ghi nhận là giá trị của khả năng chống đâm thủng.

Độ giãn dài của màng: Các phương pháp thí nghiệm bao gồm việc xác định các đặc tính chịu kéo của màng (có độ dày nhỏ hơn 1,0 mm) theo tiêu chuẩn ASTM D882. Thử nghiệm này sử dụng tốc độ tách kẹp không đổi, 500 mm/phút.

Độ bền chống xé rách: Phương pháp thử này bao gồm việc xác định lực trung bình để truyền việc xé rách qua độ dài nhất định của màng chất dẻo bằng cách sử dụng máy thử xé rách loại Elmendorf theo tiêu chuẩn ASTM D 1922.

Độ bền nóng chảy và tỷ lệ hạ thấp (DD): Chúng được xác định bằng cách sử dụng thiết bị đo GOEFFERT Rheotens. Sản phẩm ép đùn nóng chảy được thực hiện bởi thiết bị ép đùn một trục vít với đường kính khuôn 2mm ở nhiệt độ nóng chảy 190°C. Sản phẩm ép đùn đi qua lỗ kéo với tốc độ đầu ra được kiểm soát. Lực kéo được ghi lại. Lực

(N) được ghi nhận phụ thuộc vào tỉ lệ kéo giãn (DD). Độ bền nóng chảy và tỷ lệ kéo giãn được lần lượt xác định là lực khi đứt và tỷ lệ kéo giãn khi đứt.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Để tạo ra màng theo sáng chế từ chế phẩm nêu trên, đã thấy rằng một khoảng hỗn hợp polyetylen đa hình thái có thể thu được bằng cách sử dụng hệ thống thiết bị phản ứng theo sáng chế là đặc biệt được ưu tiên. Cụ thể, các chế phẩm thích hợp để tạo ra màng theo sáng chế là như sau và có các đặc tính sau. Các ví dụ so sánh sau được dùng để chỉ màng các chế phẩm liên quan.

Ví dụ theo sáng chế E1 được tạo ra theo quy trình nêu trên để tạo ra hỗn hợp polyetylen đa hình thái như được thể hiện trong bảng 1. Các hỗn hợp polyetylen đa hình thái cụ thể này nâng cao các đặc tính vượt trội của màng, cụ thể khả năng tạo màng mỏng. Màng mỏng này có độ dày nhỏ, như 5 micron. Nó cũng được dùng để chỉ khả năng làm giảm độ dày màng có các tính chất tương đương với độ dày màng thông thường.

Ví dụ theo sáng chế E2 là hỗn hợp polyetylen đa hình thái được sản xuất bằng quy trình đã được mô tả và có polyme như được thể hiện trong bảng 3 với MI_2 là 0,114 g/10 phút và tỷ trọng là 0,9570 g/cm³. Đã thấy rằng việc xử lý tốt trong quy trình sản xuất màng và năng suất cao hơn với các đặc tính được duy trì, cụ thể tác động rơi phi tiêu và khả năng chống đâm thủng ở độ dày màng 12 micron.

Bảng 1: Điều kiện xử lý trong ví dụ theo sáng chế 1, E1, ví dụ theo sáng chế 2, E2 và ví dụ so sánh 3, CE3

Điều kiện	Đơn vị	CE3	E1	E2
Thiết bị phản ứng thứ nhất				
Tỷ lệ phân chia	%	49-50	45-47	45-47
Nhiệt độ	(°C)	81-85	81-85	81-85
Áp suất	kPa	700-750	650-700	580-620
Tốc độ thổi khí hydro	NL/giờ	246	226	248
Thiết bị phản ứng thứ hai				
Tỷ lệ phân chia	%	6-8	10-12	10-12
Nhiệt độ	(°C)	70-75	70-75	70-75

Áp suất	kPa	150-300	150-300	150-300
Tốc độ thổi khí hydro	NL/giờ	0	0	0
Co-monomer	kg/giờ	0,031	0,010	0,0135
Nguyên liệu comonomer/Etylen	-	0,018	0,0033	0,0046
Loại bỏ H ₂		99,0	98,9	99,4
Loại comonomer	-	1-Buten	1-Buten	1-Buten
Thiết bị phản ứng thứ ba				
Tỷ lệ phân chia	%	42-43	42-43	42-43
Nhiệt độ	(°C)	70-75	70-75	70-75
Áp suất	kPa	150-300	150-300	150-300
Tốc độ thổi khí hydro	NL/giờ	12,85	13,02	17,28
Co-monomer	kg/giờ	0,052	0,0152	0,0099
Nguyên liệu Comonomer/Etylen	-	0,0048	0,0013	0,0009
Loại comonomer	-	1-Buten	1-Buten	1-Buten

Ví dụ so sánh 1 (CE1) là nhựa thương phẩm EL-Lene™ H5604F với MI₂ là 0,03 g/10 phút và tỷ trọng là 0,9567 g/cm³. Nhựa này là polyetylen hai hình thái được tạo ra trong quy trình theo bậc huyền phù đặc.

Ví dụ so sánh 2 (CE2) là hỗn hợp của CE1 với nhựa thương phẩm LLDPE, Dow™ Butene 1211, với MI₂ là 1,0 g/10 phút và tỷ trọng là 0,9180 g/cm³. Đây là cách thực tế trong sản xuất màng để có được độ bền màng tốt hơn, cụ thể tác động rơi do phi tiêu và độ bền chống xé rách.

Ví dụ so sánh 3 (CE3) là hỗn hợp polyetylen đa hình thái được sản xuất bằng quy trình nêu trên và có thành phần và phân bố khối lượng phân tử nằm ngoài khoảng cụ thể đối với màng mỏng này.

Từ hỗn hợp đúc được tạo ra như vậy, màng được tạo ra theo cách sau. Các màng này có độ dày và năng suất khác nhau được sản xuất trên máy thổi màng bên trong bao gồm thiết bị ép đùn một trục vít nối với thiết bị thổi màng hình ống. Nhiệt độ thiết lập từ thiết bị ép đùn đến khuôn dập nằm trong khoảng từ 175 đến 205 °C. Tốc độ trục vít và

tốc độ hấp thụ trực kẹp để tạo ra độ dày màng khác nhau trong mỗi thử nghiệm được xác định trong bảng 2. Màng này được tạo ra ở tỷ lệ thổi 4:1 và chiều cao cổ là 30 cm với đường kính bong bóng là 23 cm và độ phẳng của màng khi đặt là 39 cm.

Bảng 2 : Thử nghiệm và các điều kiện để tạo màng

Thông số màng thổi	Thử nghiệm 1 (Ví dụ 1)	Thử nghiệm 2 (Ví dụ 2)	Thử nghiệm 3 (Ví dụ 3)
Độ dày màng	12	5	5
Tốc độ trực vít (vòng/phút)	85	85	60
Tốc độ hấp thụ trực kẹp (vòng/phút)	80	150	95
BUR	4:1	4:1	4:1
Chiều cao cổ (cm)	30	30	30

Các màng này còn được đánh giá về khả năng xử lý và các tính chất cơ học trong cả hướng máy, MD và hướng ngang, TD như được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3: Các tính chất của hỗn hợp polyetylen và màng được tạo ra từ nó

Các tính chất	CE1	CE2	CE3	E1	E2
<i>Nhựa</i>					
MI ₂ , g/10 phút	0,03	0,065	0,08	0,08	0,114
MI ₂ của LMW	NA	NA	624	715	722
Tỷ trọng, g/cm ³	0,9567	0,9521	0,9548	0,9566	0,9570
Tỷ trọng HMW1, g/cm ³	NA	NA	0,9212	0,9237	0,9213
Tỷ trọng HMW2, g/cm ³	NA	NA	0,9464	0,9465	0,9472
Mn (g/mol)	7,788	8,298	9,579	9,027	8856
Mw (g/mol)	240,764	276,362	284,257	232,875	228400
Mz (g/mol)	1,817,918	1,956,827	1,666,188	1,403,576	1346144
PDI	30,9	33,3	29,7	25,8	25,7

Độ bền nóng chảy khi đứt, N	0,28			0,25	0,22	0,26		NA
Tỷ lệ kéo giãn khi đứt	10,5			12,2	12,8	12,5		NA
Màng								
	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex1	Ex1	Ex.1	Ex.2	Ex1
Công suất, kg/giờ	16,0	NA	12,8	19,1	18,8	19,7	19,9	20.3
Độ dày màng, micron	12	5	5	12	12	12	5	12
Tốc độ trục vít, vòng / phút	85	85	60	85	85	85	85	85
Tốc độ hấp thụ trục kẹp, vòng / phút	80	150	95	80	80	80	150	80
Tỷ lệ thổi, BUR	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1
Độ ổn định của bong bóng	Tốt	Vỡ	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt	Tốt
Tác động rơi phi tiêu, g	105	-	113	140	130	159	108	124
Độ giãn dàikhi đứt (MD), kg/cm ²	722	-	889	428	826	895	1068	537
Độ bền kéo đứt (TD), kg/cm ²	501	-	574	320	484	745	499	537
Độ giãn dài khi đứt (MD), %	266	-	52	161	226	417	192	226
Độ giãn dài khi đứt (TD), %	510	-	388	390	554	605	365	488

Độ bền chống xé rách (MD), g	4,14	-	8,4	7,8	4,74	6,6	2,3	5,5
Độ bền chống xé rách (TD), g	50	-	14	49	47	60	27	26
Năng lượng đâm thủng, N- cm/u	26	-	39	21	31	31	46	29

Ví dụ theo sáng chế 1 và 2, E1 cho thấy các đặc tính vượt trội của màng 12 micron được tạo ra bởi cùng một điều kiện như trong các ví dụ so sánh, CE1, CE2 và CE3. E2 cho thấy duy trì đặc tính màng và năng suất cao hơn bằng độ ổn định của bong bóng tốt. Cụ thể, độ bền tác động rơi do phi tiêu, độ giãn dài của màng trong cả hai hướng và khả năng chống đâm thủng. Ngoài ra, màng được tạo ra với năng suất cao hơn.

Thử nghiệm tiếp theo để tạo ra màng mỏng dày 5 micron được thực hiện trong thử nghiệm 2. Ví dụ theo sáng chế E1 đã cho thấy khả năng kéo tốt hơn với năng suất cao hơn mà có thể được kéo một cách dễ dàng thành màng có độ dày 5 micron với độ ổn định của bong bóng tốt và độ bền cơ học tốt. Thử nghiệm này được áp dụng cho ví dụ so sánh CE1, tuy nhiên bong bóng bị vỡ đột ngột. Có thể tạo ra màng dày 5 micron với CE1 chỉ trong trường hợp giảm năng suất bằng cách giảm tốc độ trục vít và trục kẹp tốc độ hấp thụ như được thực hiện trong Thử nghiệm 3. Điều này cũng liên quan đến độ bền kéo đứt đo được bằng máy đo độ dai Rheoten. Màng trong Ví dụ theo sáng chế 1 E1 có độ bền kéo đứt cao hơn so với ví dụ so sánh CE1.

Ngoài ra, các tính chất của màng 5 micron được tạo ra bởi ví dụ theo sáng chế E1 trong Thử nghiệm 2 cũng tương đương với màng 12 micron được tạo ra bởi CE1 trong Thử nghiệm 1, cụ thể độ bền tác động rơi do phi tiêu, độ giãn dài khi đứt và khả năng chống đâm thủng. Điều này cũng đã cho thấy khả năng giảm độ dày màng mà không kèm theo việc phải hy sinh các tính chất cơ học. Cũng có thể thu được các tính chất cơ học tốt mà không cần sử dụng LLDPE như so với ví dụ so sánh CE2.

Các kết quả này cho thấy rằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế mang lại sự cân bằng tốt hơn giữa độ bền cơ học với năng suất cao để tạo ra màng mỏng.

Các dấu hiệu đã được bộc lộ trong bản mô tả này và trong các điểm yêu cầu bảo hộ có thể, cả dưới dạng riêng rẽ lẫn kết hợp bất kỳ, là phần nội dung giúp hiểu rõ sáng chế ở các dạng khác nhau của nó.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái gồm:

(A) 43-52 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 44-50 phần trăm khối lượng, của polyetylen có khối lượng phân tử thấp, là polyme đồng nhất có tỷ trọng $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$, polyetylen có khối lượng phân tử thấp này có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 20.000 đến 90.000 g/mol và có trị số MI₂ nằm trong khoảng từ 600 đến 800 g/10 phút theo ASTM D 1238;

(B) 8-20 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 10-18 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 10-15 phần trăm khối lượng, của polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 150.000 đến 1.000.000g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 1.000.000 đến 5.000.000g/mol; và

(C) 30-50 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 37-47 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 39-45 phần trăm khối lượng, của polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 150.000 đến 1.000.000g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 1.000.000 đến 5.000.000g/mol, trong đó

tỷ trọng của polyetylen có khối lượng phân tử polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ nhất và polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai nằm trong khoảng từ 0,920 đến 0,950 g/cm³, và

trong đó mức phân bố khối lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 23 đến 28, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 24 đến 28, đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

2. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó mức phân bố khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 24 đến 26, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 26.

3. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 2, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái này có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong

khoảng từ 150.000 đến 400.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200.000 đến 350.000 g/mol, đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

4. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái này có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 5.000 đến 15.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 7.000 đến 12.000 g/mol, đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

5. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái này có khối lượng phân tử trung bình Z nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 3.000.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 2.500.000 g/mol, đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

6. Hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,950 đến 0,962 g/cm³, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,953 đến 0,959 g/cm³, theo ASTM D 1505 và/hoặc có trị số MI₂ nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,15 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,12 g/10 phút.

7. Màng bao gồm hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó màng này có độ dày nằm trong khoảng từ 4 đến 40 μ m, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4 đến 30 μ m, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 4 đến 20 μ m.