



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



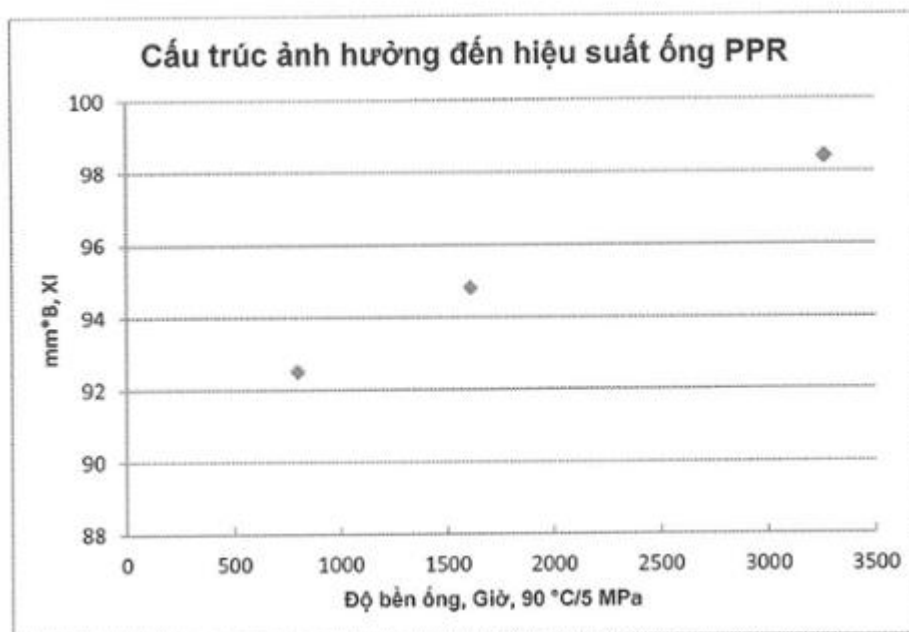
1-0037354

(51)^{2006.01} C08F 210/06; F16L 11/12; F16L 9/127; (13) B
F16L 11/06

- (21) 1-2016-01874 (22) 28/10/2014
(86) PCT/US2014/062596 28/10/2014 (87) WO/2015/065990 07/05/2015
(30) 61/896,981 29/10/2013 US
(45) 27/11/2023 428 (43) 25/08/2016 341A
(73) W.R. Grace & Co.-Conn. (US)
7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, U.S.A.
(72) Chai-Jing CHOU (US); John KAARTO (CA); Daniel W. BAUGH III (US); Jan W.
VAN EGMOND (NL); Jeffrey D. GOAD (US); William G. SHEARD (US).
(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) CHẾ PHẨM PHÙ HỢP VỚI CÁC ỨNG DỤNG ỐNG

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm chứa chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen có tốc độ dòng nóng chảy (MFR) (được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1238, 230°C, 2,16 Kg) nhỏ hơn 1 g/10 phút, hàm lượng tan trong xylen nhỏ hơn 7% khối lượng, hàm lượng etylen chiếm từ 3 đến 5% khối lượng của chất đồng trùng hợp, và tích của giá trị Koenig B nhân với %mm bộ ba của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên thu được bằng phương pháp ướn lớn hơn hoặc bằng 92. Ống được làm từ chế phẩm chứng tỏ có độ bền áp suất được cải thiện.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến ống chịu áp có khả năng chịu áp lâu dài được tăng cường, chứa thành phần chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của polypropylen.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các vật liệu polyme thường được dùng làm ống dẫn với nhiều mục đích khác nhau, như vận chuyển chất lưu, tức vận chuyển chất lỏng hoặc khí, ví dụ nước hoặc khí tự nhiên, trong quá trình này, chất lưu có thể bị tăng áp. Hơn nữa, chất lưu được vận chuyển có thể có nhiệt độ thay đổi, thường trong khoảng 0°C đến khoảng 70°C. Tốt hơn nếu các ống dẫn này được làm bằng polyolefin, thường là polyetylen hoặc polypropylen.

Vì liên quan tới yếu tố nhiệt độ cao nên đã xuất hiện vấn đề đặc biệt nan giải về loại ống polyme với ống dẫn nước nóng làm bằng vật liệu polyme. Không chỉ cần phải đáp ứng các yêu cầu cần thiết cho ống polyme thông thường, như loại truyền nước nguội, ống polyme nước nóng còn phải chịu được sự biến dạng liên quan đến nhiệt độ cao hơn. Nhiệt độ của nước nóng trong ống nước nóng, thường dùng trong hệ thống ống nước và cấp nhiệt nằm trong khoảng 30-70°C, nghĩa là ống phải chịu được nhiệt độ cao hơn khoảng đó mới đảm bảo sử dụng lâu dài. Nhiệt độ cao nhất có thể lên tới 100°C.

Theo tiêu chuẩn phác thảo prEN 12202, ống nước nóng polypropylen phải đáp ứng tiêu chuẩn ít nhất là 1000 giờ trước khi hư hỏng ở 95°C và áp suất 3,5 MPa nếu nó là chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên.

Bằng sáng chế AT 404 294 B của Áo mô tả ống chịu áp có chứa polyme đồng nhất của polypropylen, chứa phần lớn là polypropylen dạng β lục giác với chất tạo tinh thể gốc amit. Các ống loại này tăng khả năng chống lại sự lan truyền nhanh của vết nứt. Đơn sáng chế Nhật Bản JP 05-170932 đã được công bố mô tả các ống polypropylen dùng cho các mục đích cấp nước. Theo đó, bằng cách thêm một số chất chống oxy hóa vào các loại polypropylen khác nhau, tuổi thọ độ bền của các ống này có thể tăng lên. Không có tài liệu nào trên đây mô tả về ống polypropylen có khả năng chịu áp lâu dài được tăng cường.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Được đề xuất là các ống chịu áp có khả năng chịu áp lâu dài được tăng cường chứa thành phần polypropylen. Thành quả này đạt được nhờ ít nhất một phần vào thành phần polypropylen cấu tạo từ chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen có các tính chất xác định. Ví dụ, chất đồng trùng hợp phù hợp có các tính chất sau: (A) tốc độ dòng nóng chảy (MFR) nhỏ hơn 1 g/10 phút được xác định theo ASTM D1238, ở 230°C và 2,16 Kg; (B) hàm lượng etylen chiếm từ 3 đến 5 phần trăm khối lượng của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên; và (C) phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên thu được bằng phương pháp ứot có [(giá trị Koenig B)*(%mm)] ≥ 92 . Ngoài ra, chất đồng trùng hợp có PDI $\geq 4,5$, hàm lượng tan trong xylen đo được bằng phương pháp ứot (được mô tả bên dưới) $\leq 5\%$ khối lượng và giá trị Koenig B của phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp $\geq 0,95$, và phần trăm mm của phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp ≥ 97 . Ống làm từ các thành phần này sẽ thu được độ bền áp suất cao hơn so với ống gốc polypropylen khác.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 minh họa hiệu quả độ bền ống đối với ống sản xuất sử dụng polyme theo phương án trong bản mô tả này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong phương án thứ nhất của sáng chế, được đề xuất là chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen có các tính chất sau đây: (A) tốc độ dòng nóng chảy (MFR) nhỏ hơn 1g/10phút được xác định theo ASTM D1238, ở 230°C và 2,16 Kg; (B) hàm lượng etylen chiếm từ 3 đến 5 phần trăm theo khối lượng của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên; và (C) phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên thu được bằng phương pháp ứot có [(giá trị Koenig B)*(%mm)] ≥ 92 .

Trong phương án thứ hai, được đề xuất là ống có độ bền áp suất ở mức tối thiểu là 700 giờ khi thử nghiệm ở 90°C và 5 MPa, trong đó ống làm từ thành phần chứa chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen có các tính chất sau: (A) tốc độ dòng nóng chảy (MFR) nhỏ hơn được xác định theo ASTM D1238, ở 230°C và 2,16 Kg; (B) hàm lượng etylen chiếm từ 3 đến 5 phần trăm theo khối lượng của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên; và (C) phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên thu được bằng phương pháp ứot có [(giá trị Koenig

$B) * (\%mm)] \geq 92$.

(a) Chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của Propylen/Etylen

Trong phương án thứ nhất của sáng chế, thành phần được đề xuất chứa chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen có các tính chất sau đây: (A) tốc độ dòng nóng chảy (MFR) nhỏ hơn 1g/10phút được xác định theo ASTM D1238, ở 230°C và 2,16 Kg; (B) hàm lượng etylen chiếm từ 3 đến 5 phần trăm theo khối lượng của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên; và (C) phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên thu được bằng phương pháp ước có $[(\text{giá trị Koenig } B) * (\%mm)] \geq 92$.

Thuật ngữ "chất đồng trùng hợp propylen/etylen", như được dùng trong bản mô tả này, là chất đồng trùng hợp ở dạng đã trùng hợp, chứa (i) monome propylen với phần trăm trọng lượng chiếm phần lớn và (ii) monome etylen. "Chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên propylen/etylen" (đôi khi được gọi là chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên polypropylen, PPR, PP-R, RCP hoặc RACO) là polyme có các đơn vị lặp lại riêng của monome etylen xuất hiện theo phân phối có tính ngẫu nhiên hoặc thống kê trong chuỗi polyme.

"Giá trị Koenig B" hay "giá trị B" hay giá trị thống kê chỉ là thước đo tính ngẫu nhiên hoặc tính hình khối trong chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên propylen-etylen. Giá trị bằng 1,0 biểu thị là chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên và giá trị bằng không biểu thị các khối monome A và B hoàn thiện; trong trường hợp này là propylen và etylen. Giá trị B bằng 2 biểu thị chất đồng trùng hợp xen kẽ. Giá trị B được tính theo: $B = [EP] / (2[P][E])$, trong đó $[EP]$ là tổng phân số mol của các dime EP (EP+PE, hay (EEP+PPE+PEP+EPE)), và $[E]$ là phân số mol của etylen, và $[P] = 1 - [E]$. Xem Koenig, Jack L.; *Spectroscopy of Polymers (Phổ học Polyme)*, Ấn bản lần 2, để biết chi tiết về cách xác định và tính toán giá trị B.

Tốc độ dòng nóng chảy (MFR) được đo theo phương pháp thử nghiệm ASTM D 1238 ở 230°C với trọng lượng 2,16 Kg đối với polyme gốc propylen.

Tan trong xylen (XS) là phần trăm khối lượng của nhựa còn lại trong dung dịch sau khi một mẫu nhựa chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của polypropylen được hòa tan trong xylen nóng, và dung dịch được để nguội xuống 25°C. Phương pháp này còn được gọi là phương pháp XS phân tích trọng lượng theo ASTM D5492-06, và trong tài liệu này còn được gọi là "phương pháp ước". XS cũng có thể được đo bằng một phương pháp tương quan được gọi là phương pháp Viscotek như sau: 0,4 g polyme được hòa tan

trong 20 ml xylen cùng với khuấy ở nhiệt độ 130°C trong 30 phút. Sau đó dung dịch được để nguội xuống 25°C và sau 30 phút, phần polyme không tan được lọc bỏ. Dịch lọc thu được được phân tích bằng Phương pháp phân tích polyme bằng dòng phun (Flow Injection Polymer Analysis) sử dụng cột Viscotek ViscoGEL H-100-3078 với pha động THF chảy với tốc độ 1,0 ml/phút. Cột được lắp vào máy Viscotek Triple Detector Array đời 302, với máy phát hiện tán xạ ánh sáng, máy đo độ nhớt và máy đo khúc xạ hoạt động ở 45°C. Kiểm chuẩn thiết bị được thực hiện theo tiêu chuẩn polystyren Viscotek PolyCAL™. Phương pháp Viscotek được hiệu chuẩn so với phép phân tích trọng lượng ASTM, được tiến hành như sau:

Phần tan trong xylen được xác định bằng phương pháp điều chỉnh từ ASTM D5492-06, và thỉnh thoảng cũng được gọi là "phương pháp ướm" trong tài liệu này. Quy trình bao gồm bước cân 2 g mẫu rồi hòa tan nó vào 200 ml o-xylen trong bình miệng nhỏ dung tích 400 ml có đầu nổi kích thước 24/40. Bình miệng nhỏ được nối với một thiết bị ngưng được làm mát bằng nước, phần dung dịch được khuấy và đun cho tới khi hồi lưu dưới N₂, sau đó được duy trì ở mức hồi lưu thêm 30 phút. Sau đó, dung dịch được làm mát trong bể nước có kiểm soát nhiệt ở 25°C trong ít nhất 45 phút để phần không tan trong xylen kết tinh. Khi dung dịch nguội và phần không tan kết tủa từ dung dịch, tiến hành tách phần tan trong xylen (XS) ra khỏi phần không tan trong xylen (XI) qua giấy lọc 25 micron. 100 ml dung dịch lọc được cho vào khay nhôm đã cân sẵn và o-xylen được cho bay hơi từ 100 ml dịch lọc này dưới dòng nitơ. Khi dung dịch bay hơi, khay và hàm lượng còn lại được đặt vào lò hút chân không 100°C trong 30 phút hoặc đến khi khô. Sau đó khay được để nguội đến nhiệt độ phòng và được cân. Phần tan trong xylen được tính toán theo công thức XS (% trọng lượng) = $[(m_3 - m_2) * 2 / m_1] * 100$, trong đó m_1 là trọng lượng ban đầu của mẫu được sử dụng, m_2 là trọng lượng của khay nhôm rỗng, và m_3 là trọng lượng của khay nhôm và cặn (dầu hoa thị * ở đây và những chỗ khác trong sáng chế biểu thị các số hạng hoặc các giá trị xác định được nhân lên).

Thuật ngữ "sắp xếp lập thể" thường dùng để chỉ hóa lập thể tương ứng của các tâm không đối xứng liên kề trong đại phân tử hoặc polyme. Ví dụ, trong polyme gốc propylen, tính không đối xứng gương của các monome liên kề, như 2 monome propylen, có thể có cấu hình giống hoặc đối nhau. Thuật ngữ "bộ đôi" được sử dụng để chỉ 2 monome liên kề nhau; 3 monome liên kề nhau được gọi là bộ ba. Nếu tính không

đối xứng gương của các monome liên kề là của cùng cấu hình tương ứng, bộ đôi được xem là đẳng cấu; cấu hình đối nhau được gọi là syndiotactic. Một cách khác để mô tả mối quan hệ về cấu hình là dùng thuật ngữ chỉ các cặp monome liên kề có cùng tính không đối xứng gương là meso (m) và những cặp có cấu hình đối nhau là raxemic (r).

Sắp xếp lập thể hoặc hóa học lập thể của đại phân tử nói chung và polypropylen hoặc chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của polypropylen nói riêng có thể được mô tả hoặc định lượng theo nồng độ bộ ba. Bộ ba đẳng cấu, thường được nhận diện bằng chỉ dẫn viết tắt "mm", được tạo thành bởi hai bộ đôi meso liên kề có cùng cấu hình, và tương tự như vậy mức sắp xếp lập thể của bộ ba được nhận biết bằng "mm". Nếu hai monome liên kề trong một chuỗi 3 monome có cùng tính không đối xứng gương và khác với cấu hình tương ứng của đơn vị thứ ba, bộ ba này có sắp xếp lập thể là 'mr'. Bộ ba 'rr' có đơn vị monome ở giữa có cấu hình đối nghịch với một trong hai đơn vị liên kề. Phần của mỗi loại trong bộ ba trong polyme có thể được xác định và khi được nhân với 100 sẽ biểu thị tỷ lệ phần trăm của loại đó trong polyme. Tỷ lệ phần trăm mm được sử dụng để xác định và biểu thị đặc trưng các polyme trong bản mô tả này.

Sự phân bố chuỗi monome trong polyme có thể được xác định bằng ^{13}C -NMR, phổ này cũng có thể định vị các gốc etylen trong tương quan với gốc propylen liên kề.

^{13}C NMR được sử dụng để đo hàm lượng etylen, giá trị Koenig B, phân bố bộ ba, và sắp xếp lập thể bộ ba, và được thực hiện như sau:

Điều chế mẫu

Các mẫu được điều chế bằng cách thêm khoảng 2,7 g hỗn hợp 50/50 của tetrachloroethane- d_2 /orthodichlorobenzene chứa $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 0,025 M vào 0,20 g mẫu trong ống NMR Norell 1001-7 10 mm. Các mẫu được hòa tan và đồng nhất hóa bằng cách đun nóng ống và hàm lượng bên trong đến 150°C sử dụng khối nhiệt và súng thổi hơi nóng. Mỗi mẫu được kiểm tra bằng mắt để đảm bảo tính đồng nhất.

Thông số thu thập dữ liệu

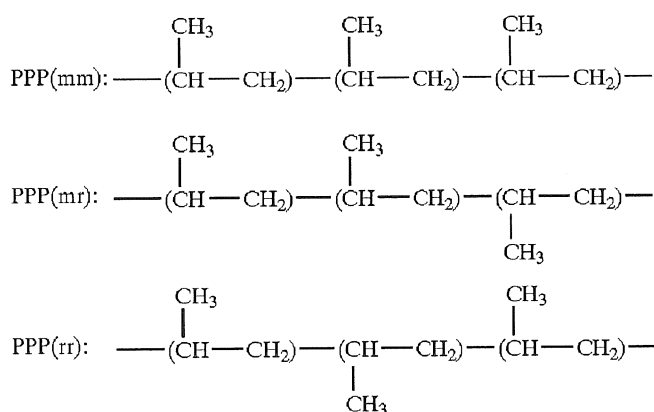
Dữ liệu thu được bằng cách sử dụng phổ kế 400 MHz Bruker được trang bị CryoProbe nhiệt độ cao Bruker Dual DUL. Dữ liệu thu được bằng cách sử dụng 320 dữ liệu tạm thời cho từng tập tin dữ liệu, hoãn lặp lại xung 6 giây, góc nghiêng 90° , và tách đảo chiều với nhiệt độ mẫu là 120°C . Tất cả phép đo được thực hiện trên mẫu không xoay ở chế độ khóa. Các mẫu được cho cân bằng nhiệt 7 phút trước khi lấy dữ liệu. Tỷ lệ phần trăm sắp xếp lập thể mm và % trọng lượng etylen được tính theo

phương pháp thường được sử dụng trong ngành, được mô tả ngắn gọn như sau:

Đối với việc đo độ dịch chuyển hóa học của cộng hưởng, nhóm methyl của đơn vị thứ ba trong chuỗi 5 đơn vị propylen liên kế có các liên kết toàn diện và có cùng tính không đối xứng gương tương ứng được thiết lập ở 21,83 ppm. Độ dịch chuyển hóa học của các cộng hưởng cacbon khác được xác định bằng cách sử dụng giá trị nêu trên làm tham chiếu. Phổ liên quan đến vùng cacbon methyl (17,0-23 ppm) có thể được phân loại thành vùng thứ nhất (21,1-21,9 ppm), vùng thứ hai (20,4-21,0 ppm), vùng thứ ba (19,5-20,4 ppm) và vùng thứ tư (17,0-17,5 ppm). Mỗi đỉnh trong phổ được phân theo nguồn tài liệu như các bài viết trong, ví dụ, *Polymer*, T. Tsutsui và cộng sự, Quyển 30, Ấn bản 7, (1989) 1350-1356 và/hoặc *Macromolecules*, H.N. Cheng, 17 (1984) 1950-1955, với toàn bộ nội dung được kết hợp vào tài liệu này bằng viện dẫn trong phạm vi tối đa cho phép.

Trong vùng thứ nhất, tín hiệu của nhóm methyl trung tâm trong bộ ba PPP (mm) được định vị. Trong vùng thứ hai, tín hiệu của nhóm methyl trung tâm trong bộ ba PPP (mr) và nhóm methyl của đơn vị propylen có các đơn vị liên kế là phổ cộng hưởng đơn vị propylen và phổ cộng hưởng đơn vị etylen (nhóm PPE-metyl). Trong vùng thứ ba, tín hiệu của nhóm methyl trung tâm trong bộ ba PPP (rr) và nhóm methyl của đơn vị propylen có các đơn vị liên kế là phổ cộng hưởng đơn vị etylen (nhóm EPE-metyl).

PPP (mm), PPP (mr) và PPP (rr) lần lượt có cấu trúc chuỗi 3 đơn vị propylen với các liên kết toàn diện. Điều này được minh họa trong biểu đồ hình chiếu Fischer bên dưới.



Sắp xếp lập thể của bộ ba (phân số tính bằng mm) của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen có thể được xác định từ phổ ^{13}C -NMR của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen sử dụng công thức sau:

$$\text{Phân số tính bằng mm} = \frac{PPP(mm)}{PPP(mm) + PPP(mr) + PPP(rr)}$$

Diện tích đỉnh được sử dụng trong phép tính trên không được đo trực tiếp từ các vùng bộ ba trong phổ ^{13}C -NMR. Cường độ của vùng bộ ba mr và rr cần phải trừ lần lượt các diện tích có được do giải trình tự EPP và EPE. Diện tích EPP có thể được xác định từ tín hiệu tại 30,8 ppm sau khi trừ đi 1/2 diện tích của tổng tín hiệu giữa 26 và 27,2 ppm và tín hiệu tại 30,1 ppm. Diện tích do EPE có thể được xác định từ tín hiệu tại 33,2 ppm.

Để thuận tiện, hàm lượng etylen cũng được đo bằng phương pháp Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) tương quan với giá trị etylen được xác định bằng cách sử dụng ^{13}C NMR nêu trên, làm phương pháp chính. Mối quan hệ và sự thống nhất giữa các phép đo được thực hiện bằng hai phương pháp được mô tả, ví dụ, trong tập sách của tác giả J.R. Paxson, J.C. Randall, "Quantitative Measurement of Etylene Incorporation into Propylene Copolymers by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopy", Hóa phân tích, Quyển 50, Số 13, Tháng 11/1978, 1777-1780.

Giá trị Koenig B trong phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp thu được bằng phương pháp ướm lớn hơn hoặc bằng 0,93, tốt hơn nằm trong khoảng từ 0,93 đến 1,03 và tốt nhất nằm trong khoảng từ 0,94 hoặc 0,95 hoặc 0,96 hoặc 0,97 đến 1. Ngoài ra, phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp cũng có các giá trị đơn lẻ 0,93, 0,94, 0,95, 0,96, 0,97, 0,98, 0,99, 1,0, 1,01, 1,02 hoặc 1,03.

MFR của chất đồng trùng hợp theo sáng chế nhỏ hơn hoặc bằng 1 g/10 phút, tốt hơn nằm trong khoảng từ 0,1 - 1, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 0,15 - 0,5 g/10 phút, tốt nhất từ 0,15 - 0,30 g/10 phút. Ngoài ra, vẫn biểu thị MFR theo g/10 phút dựa trên thử nghiệm ASTM và điều kiện được xác định ở trên, các giá trị MFR của chất đồng trùng hợp phù hợp lớn hơn 0 và nhỏ hơn 1, nhỏ hơn 0,9, nhỏ hơn 0,8, nhỏ hơn 0,7, nhỏ hơn 0,6, nhỏ hơn 0,5, nhỏ hơn 0,4, nhỏ hơn 0,3, nhỏ hơn 0,2, hoặc nhỏ hơn 0,1. Cũng phù hợp khi các chất đồng trùng hợp thể hiện MFR trong khoảng 0,15 đến nhỏ hơn 1; 0,2 đến nhỏ hơn 1; 0,25 đến nhỏ hơn 1; 0,11 đến 0,75; 0,12 đến 0,5, 0,1 đến 0,5 v.v. Nói cách khác, từng giá trị riêng lẻ từ 0,1 đến 1 và từng khoảng được tạo bởi hai giá trị riêng lẻ bất kỳ từ 0,1 đến 1 sẽ được coi như là đã

được nêu mà không cần đề cập đến tất cả sự hoán vị và kết hợp của các giá trị.

Phân tan trong xylen (XS) bằng phương pháp ướt của chất đồng trùng hợp của sáng chế nhỏ hơn hoặc bằng ($\leq$) 8% trọng lượng của chất đồng trùng hợp, hoặc $\leq$ 7% trọng lượng, tốt hơn là $\leq$ 6% trọng lượng, tốt hơn nữa là $\leq$ 5% trọng lượng, ví dụ, $\leq$ 7,5% trọng lượng, $\leq$ 6,5% trọng lượng, $\leq$ 5,5% trọng lượng, $\leq$ 4,5% trọng lượng, 3,5% trọng lượng hoặc 3,0% trọng lượng hoặc 2,5% trọng lượng; tốt hơn nằm trong khoảng từ 2,5% đến 8,0% trọng lượng, 3,0% đến 7,0% trọng lượng, 3,5% đến 6,0% trọng lượng, 4% đến 7% trọng lượng, tốt hơn là từ 5,5% đến 6,5% trọng lượng, hoặc, từ 5% đến $\leq$ 7% trọng lượng. Nói cách khác, từng giá trị riêng lẻ từ 2,5% đến 8% trọng lượng và từng khoảng được tạo bởi hai giá trị riêng lẻ bất kỳ giữa 2,5 đến 8% sẽ được coi như là đã được nêu mà không cần đề cập đến tất cả sự hoán vị và kết hợp của các giá trị.

Hàm lượng etylen của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen trong chế phẩm theo sáng chế này là từ 2,5 đến 5% trọng lượng của chất đồng trùng hợp, tốt hơn là từ 3,0 đến 4,5%, và tốt hơn nữa là từ 3,1 đến 4,4% hoặc 3,2 đến 4,2% trọng lượng của chất đồng trùng hợp. Ngoài ra, các giá trị riêng lẻ cho hàm lượng etylen có thể là từng giá trị giữa 2,5 đến 5 và từng khoảng được tạo bởi hai giá trị bất kỳ từ 2,5 đến 5, và sẽ được coi như là đã được nêu ra mà không cần đề cập đến tất cả sự hoán vị và kết hợp của các trị số.

Tốt hơn là chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen còn được đặc trưng ở chỗ có mức độ đẳng cấu cao trong phần không tan trong xylen thu được bằng phương pháp ướt sao cho (% mm của phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp) x (giá trị Koenig B của phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp) lớn hơn hoặc bằng ($\geq$) 92,0; ví dụ từ lớn hơn 92,0 đến nhỏ hơn 100; từ 92,5 đến 99; từ 93 đến 98,5; hoặc từ 94 đến 99. Nói cách khác, từng giá trị riêng lẻ từ 92,0 đến nhỏ hơn 100 và từng khoảng được tạo bởi hai giá trị riêng lẻ bất kỳ từ 92,0 đến nhỏ hơn 100 sẽ được coi như là đã được nêu mà không cần đề cập đến tất cả sự hoán vị và kết hợp của các giá trị.

Tốt hơn là chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen có Chỉ số Đa Phân tán (PDI) lớn hơn 3,5, tốt hơn là lớn hơn 4 hoặc lớn hơn 4,5 hoặc lớn hơn 5. Mặc dù giới hạn trên cho PDI không cố định, người ta cho rằng sẽ không thực tế khi PDI vượt quá 10,0 đối với các chất đồng trùng hợp phù hợp với ứng dụng được trình bày tại đây. PDI là chỉ số về bề rộng phân bố khối lượng phân tử và có thể được xác

định bằng cách đo lưu biến nóng chảy theo ISO 6721-1. Số đo báo cáo tại đây được lập bằng phương pháp nón và đĩa được thực hiện ở 180°C. Giá trị mô đun lưu trữ (G'), mô đun tổn hao (G''), và mô đun phức (G^*) thu được dưới dạng hàm tần số (ω) và chỉ số đa phân tán được tính từ điểm giao nhau giữa $G'(\omega)$ và $G''(\omega)$, tức là điểm mà tại đó $G'(\omega_c) = G''(\omega_c) = G_c$, được tính là $100.000/G_c$.

Các phương án của sáng chế có thể được tạo mầm tinh thể một cách hợp lý. Loại chất tạo mầm tinh thể ưu tiên là chất tạo mầm tinh thể beta. Chất tạo mầm tinh thể beta được định nghĩa là chất tạo mầm tinh thể làm tăng hàm lượng dạng tinh thể beta. Là chất tạo mầm tinh thể beta, bất kỳ chất tạo mầm tinh thể nào cũng có thể sử dụng miễn là phù hợp với việc tạo tinh thể polypropylen homo- và chất đồng trùng hợp, bao gồm chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên polypropylen, trong biến thể dạng lục giác hoặc giống như lục giác, còn được gọi là dạng tinh thể beta. Hỗn hợp các chất tạo mầm tinh thể đó cũng có thể được sử dụng.

Các loại chất tạo mầm tinh thể beta phù hợp bao gồm chất bất kỳ hoặc hỗn hợp bất kỳ trong các chất điamit thơm, đặc trưng là các sản phẩm phản ứng của điaxit thơm đối xứng và amin vòng béo, bao gồm ví dụ, N,N'-dixyclohexylterephthalamit và N,N'-dixyclohexyl-2,6-naphthalen dicarboxamit (đã có bán với tên "NJSTAR NU-100", từ công ty New Japan Chemical Co., Ltd.). Cũng phù hợp là tinh thể hỗn hợp của 5,12-dihydro-quino(2,3-b)acridin-7,14-dion với quino(2,3-b)acridin-6,7,13,14(5H, 12H)-tetron; và muối của axit đicarboxylic có ít nhất 7 nguyên tử cacbon và kim loại thuộc Nhóm 11 của Bảng tuần hoàn. Các chất tạo mầm tinh thể beta phù hợp khác đều được biết đến trong ngành.

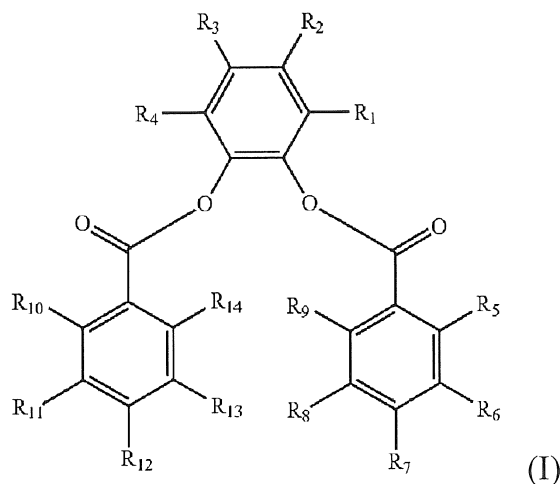
Các phương án của sáng chế có thể được thực hiện bằng quy trình trùng hợp polyme gốc propylen bất kỳ được biết đến trong ngành. Bao gồm quy trình pha khí UNIPOL, sử dụng chất xúc tác Ziegler-Natta được mang. Chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên polypropylen phù hợp có thể được tạo ra sử dụng một lò phản ứng hoặc nhiều lò phản ứng để tạo ra sản phẩm đa chế độ. Với một số phương án, tốt hơn là sử dụng chất cho electron không chứa phtalat.

Quy trình và chế phẩm xúc tác để điều chế chất đồng trùng hợp PP-R hữu ích đã được công bố, ví dụ, trong WO 2011/084628, và các thông tin khác được công bố chung trong Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 7,381,779; 7,491,670; 7,678,868; 7,781,363; hoặc 7,989,383. Chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen - etylen có khối lượng phân tử

cao và MFR thấp được điều chế sử dụng chất xúc tác lập thể đặc thù và đôi khi được gọi là chất xúc tác Ziegler-Natta "thế hệ 6" chứa chất cho bên trong không có phthalat, như được công bố trong Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 8,288,585; 8,536,372; 8,778,826; US 2013/0338321; và/hoặc WO 2010/078494 và các Bằng sáng chế khác. Cũng phù hợp là các chất xúc tác Ziegler-Natta "thế hệ thứ 4", thường chứa chất cho bên trong phthalat (ví dụ, diisobutyl phthalat, DIBP). Từng sáng chế được đề cập ở trên đều kết hợp vào tài liệu này bằng viện dẫn một cách đầy đủ trong phạm vi tối đa cho phép.

Chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp phù hợp sử dụng trong sản xuất chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên polypropylen (PP-R) bao gồm chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta. Bất kỳ tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta thông thường nào được biết đến trong ngành cũng có thể được sử dụng trong chế phẩm xúc tác này, miễn là có khả năng sản xuất chất đồng trùng hợp PP-R được yêu cầu bảo hộ. Trong một phương án, chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta chứa gốc titan như titan clorua, gốc magie như magie clorua, và chất cho electron bên trong.

Trong một phương án, chất cho electron bên trong gồm dieste thơm phenylen được thế. Trong một phương án, dieste thơm 1,2-phenylen được đề xuất. Dieste thơm 1,2-phenylen được thế có cấu trúc (I) như sau:



trong đó R₁-R₁₄ giống hoặc khác nhau. Mỗi R₁-R₁₄ được chọn từ hydro, nhóm hydrocarbyl được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại và tổ hợp của chúng. Ít nhất một trong số R₁-R₁₄ không phải là hydro.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ "hydrocarbyl" và "hydrocarbon" dùng để chỉ các nhóm thế chỉ chứa hydro và nguyên tử cacbon, bao gồm mạch thẳng hoặc phân

nhánh, no hoặc không no, vòng, đa vòng, hợp nhất, hoặc các loại không vòng, và các tổ hợp của chúng. Các ví dụ không giới hạn về nhóm hydrocarbyl bao gồm các nhóm alkyl-, xycloalkyl-, alkenyl-, alkadienyl-, xycloalkenyl-, xycloalkadienyl, aryl-, aralkyl, alkylaryl, và alkynyl-.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ "hydrocarbyl được thế" và "hydrocacbon được thế" dùng để chỉ nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế không phải hydrocarbyl. Ví dụ không giới hạn về nhóm thế không phải hydrocarbyl là nguyên tử khác loại. Trong bản mô tả này, thuật ngữ "nguyên tử khác loại" dùng để chỉ nguyên tử không phải là cacbon hoặc hydro. Nguyên tử khác loại có thể là nguyên tử không phải là cacbon thuộc Nhóm IV, V, VI, và VII trong Bảng tuần hoàn. Các ví dụ không giới hạn về nguyên tử khác loại bao gồm: các halogen (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S, và Si. Nhóm hydrocarbyl được thế còn bao gồm nhóm halohydrocarbyl và nhóm hydrocarbyl chứa silic. Trong bản mô tả này thuật ngữ "halohydrocarbyl" dùng để chỉ nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen. Trong bản mô tả này, thuật ngữ "nhóm hydrocarbyl chứa silic" dùng để chỉ nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử silic. (Các) nguyên tử silic có thể có hoặc không có trong chuỗi cacbon.

Tiền chất của tiền xúc tác bao gồm (i) magie, (ii) hợp chất kim loại chuyển tiếp của nguyên tố trong nhóm IV đến VIII trong Bảng tuần hoàn, (iii) halogenua, oxyhalogenua, và/hoặc alkoxit (i) và/hoặc (ii), và (iv) các tổ hợp của (i), (ii), và (iii). Các ví dụ không giới hạn về tiền chất của tiền xúc tác bao gồm halogenua, oxyhalogenua, và alkoxit của magie, mangan, titan, vanadi, crom, molypden, ziricon, hafni, và các tổ hợp của chúng.

Trong một phương án, tiền chất của tiền xúc tác là hợp chất có gốc magie (MagMo), hợp chất hỗn hợp magie và titan (MagTi), hoặc hợp chất magie clorua chứa benzoat (BenMag). Trong một phương án, tiền chất của tiền xúc tác là tiền chất có gốc magie ("MagMo"). "Tiền chất MagMo" chứa magie là thành phần kim loại duy nhất. Tiền chất MagMo bao gồm gốc magie. Các ví dụ không giới hạn về gốc magie phù hợp bao gồm magie clorua khan và/hoặc phức rượu của nó, magie alkoxit hoặc aryloxide, magie halogenua alkoxy hỗn hợp, và/hoặc magie dialkoxit hoặc aryloxide carboxyl hóa. Trong một phương án, tiền chất MagMo là magie di alkoxit(C₁₋₄). Trong một phương án khác, tiền chất MagMo là dietoxymagie.

Trong một phương án, tiền chất của tiền xúc tác trùng hợp là hợp chất hỗn hợp magie/titan ("MagTi"). "Tiền chất MagTi" có công thức $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$ trong đó R^e là gốc hydrocacbon béo hoặc thơm có 1 đến 14 nguyên tử cacbon hoặc COR' trong đó R' là gốc hydrocacbon béo hoặc thơm có 1 đến 14 nguyên tử cacbon; mỗi nhóm OR^e giống nhau hoặc khác nhau; X, độc lập là clo, brom hoặc iot, tốt nhất là clo; d bằng 0,5 đến 56, hoặc 2 đến 4; f bằng 2 đến 116, hoặc 5 đến 15; và g bằng 0,5 đến 116, hoặc 1 đến 3. Các tiền chất được điều chế bằng cách kết tủa có kiểm soát thông qua loại bỏ rượu ra khỏi hỗn hợp phản ứng được sử dụng trong khi điều chế. Trong một phương án, môi trường phản ứng bao gồm hỗn hợp chất lỏng thơm, cụ thể là hợp chất thơm được clo hóa, cụ thể là clobenzen, với alkanol, cụ thể là etanol. Các chất halogen hóa phù hợp bao gồm titan tetrabromua, titan tetraclorea hoặc titan triclorea, cụ thể là titan tetraclorea. Loại bỏ alkanol ra khỏi dung dịch được sử dụng trong halogen hóa, tạo ra kết tủa của tiền chất rắn, đặc biệt có diện tích bề mặt và hình thái mong muốn. Ngoài ra, tiền chất thu được đặc biệt đồng đều về kích cỡ hạt.

Trong một phương án, tiền chất của tiền xúc tác là chất magie clorua chứa benzoat ("BenMag"). Trong bản mô tả này, "magie clorua chứa benzoat" ("BenMag") có thể là tiền xúc tác (tức là, tiền chất của tiền xúc tác đã halogen hóa) chứa chất cho electron bên trong benzoat. Chất BenMag cũng có thể bao gồm gốc titan, như titan halogenua. Chất cho bên trong benzoat không bền và có thể bị thay thế bằng các chất cho electron khác trong quá trình tổng hợp tiền xúc tác trùng hợp và/hoặc chất xúc tác. Các ví dụ không giới hạn về các nhóm benzoat phù hợp bao gồm etyl benzoat, metyl benzoat, etyl p-metoxibenzoat, metyl p-etoxibenzoat, etyl p-etoxibenzoat, etyl p-clobenzoat. Trong một phương án, nhóm benzoat là etyl benzoat. Ví dụ không giới hạn về các tiền chất của tiền xúc tác trùng hợp BenMag phù hợp bao gồm các chất xúc tác có tên thương mại SHACTM 103 (trước đây có bán tại công ty The Dow Chemical Company, Midland, Mich., nay có bán tại W.R. Grace & Co., Columbia, MD.) Trong một phương án, tiền chất của tiền xúc tác trùng hợp BenMag có thể là sản phẩm halogen hóa của tiền chất của tiền xúc tác trùng hợp bất kỳ (tức là, tiền chất MagMo hoặc MagTi) với sự có mặt của hợp chất benzoat.

Chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp này cũng bao gồm chất cho electron bên trong. Trong bản mô tả này, "chất cho electron bên trong" là hợp chất được thêm vào trong khi tạo thành chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp, hợp chất này cho một cặp

electron cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp tạo được. Không bị hạn chế bởi học thuyết cụ thể nào, người ta cho rằng chất cho electron bên trong hỗ trợ điều chỉnh sự tạo thành các vị trí hoạt tính và do đó làm tăng cường tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác. Trong một phương án, chất cho electron bên trong gồm dieste thơm phenylen được thể có cấu trúc (I), đã nêu ở trên.

Trong một phương án, chế phẩm tiền xúc tác được đề xuất bao gồm sự tổ hợp của gốc magie, gốc titan và chất cho electron bên trong. Chất cho electron bên trong bao gồm dieste thơm phenylen được thể. Chế phẩm tiền xúc tác được sản xuất bằng quy trình halogen hóa được mô tả chi tiết trong U.S. 8,536,372, được kết hợp vào tài liệu này bằng viện dẫn trong phạm vi tối đa cho phép, trong đó quy trình này chuyển đổi tiền chất của tiền xúc tác và chất cho dieste thơm phenylen được thể thành hỗn hợp gốc magie và titan, mà chất cho electron bên trong được hợp nhất vào đó. Tiền chất của tiền xúc tác từ chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp được tạo có thể là tiền chất gốc magie, tiền chất hỗn hợp titan/magie, hoặc tiền chất magie clorua chứa benzoat.

Trong một phương án, gốc magie là magie halogenua. Trong một phương án khác, magie halogenua là magie clorua hoặc phức rượu magie clorua. Trong một phương án, gốc titan là titan halogenua như titan clorua. Trong một phương án khác, gốc titan là titan tetraclorua. Trong một phương án khác, chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp gồm nền mang là magie clorua mà titan clorua kết tủa trên đó và chất cho electron bên trong được kết hợp vào đó.

Trong một phương án, chất cho electron bên trong của chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp gồm dieste thơm phenylen được thể có cấu trúc (I), như minh họa ở trên,

trong đó R_1 - R_{14} giống hoặc khác nhau; mỗi R_1 - R_{14} được chọn từ hydro, nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại và các tổ hợp của chúng; và ít nhất một trong số R_1 - R_{14} không phải là hydro.

Trong một phương án, ít nhất một (hoặc hai, hoặc ba, hoặc bốn) nhóm R của R_1 - R_4 được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại và các tổ hợp của chúng.

Trong một phương án, ít nhất một (hoặc một vài, hoặc toàn bộ) nhóm R trong R_5 - R_{14} được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon,

nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại và các tổ hợp của chúng. Trong một phương án khác, ít nhất một trong số R₅-R₉ và ít nhất một trong số R₁₀-R₁₄ được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại và các tổ hợp của chúng.

Trong một phương án, ít nhất một trong số R₁-R₄ và ít nhất một trong số R₅-R₁₄ được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại và các tổ hợp của chúng. Trong một phương án khác, ít nhất một trong số R₁-R₄, ít nhất một trong số R₅-R₉ và ít nhất một trong số R₁₀-R₁₄ được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại và các tổ hợp của chúng.

Trong một phương án, nhóm R nối tiếp bất kỳ trong R₁-R₄, và/hoặc nhóm R nối tiếp bất kỳ trong R₅-R₉, và/hoặc nhóm R nối tiếp bất kỳ trong R₁₀-R₁₄ có thể được liên kết với nhau để tạo cấu trúc liên vòng hoặc nội vòng. Cấu trúc liên vòng/nội vòng có thể thơm hoặc không thơm. Trong một phương án, cấu trúc liên vòng/nội vòng là vòng có thành phần là C₅ hoặc C₆.

Trong một phương án, ít nhất một trong số R₁-R₄ được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và các tổ hợp của chúng. Tùy chọn, ít nhất một trong số R₅-R₁₄ có thể là nguyên tử halogen hoặc nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Tùy ý, R₁-R₄, và/hoặc R₅-R₉, và/hoặc R₁₀-R₁₄ có thể được liên kết với nhau để tạo cấu trúc liên vòng hoặc nội vòng. Cấu trúc liên vòng và/hoặc cấu trúc nội vòng có thể thơm hoặc không thơm.

Trong một phương án, nhóm R nối tiếp bất kỳ trong R₁-R₄, và/hoặc trong R₅-R₉, và/hoặc trong R₁₀-R₁₄, có thể là thành phần của vòng có thành phần là C₅-C₆.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R₁, R₃ và R₄ là hydro. R₂ được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và các tổ hợp của chúng. R₅-R₁₄ giống hoặc khác nhau và mỗi R₅-R₁₄ được chọn từ hydro, nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến

20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, halogen và các tổ hợp của chúng.

Trong một phương án, R_2 được chọn từ nhóm alkyl C_1-C_8 , nhóm cycloalkyl C_3-C_6 , hoặc nhóm cycloalkyl C_3-C_6 được thể. R_2 có thể là nhóm methyl, nhóm ethyl, nhóm n-propyl, nhóm isopropyl, nhóm t-butyl, nhóm isobutyl, nhóm sec-butyl, nhóm 2,4,4-trimethylpentan-2-yl, nhóm cyclopentyl, và nhóm cyclohexyl.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_2 là methyl, và mỗi R_5-R_{14} là hydro. Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_2 là ethyl, và mỗi R_5-R_{14} là hydro. Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_2 là t-butyl, và mỗi R_5-R_{14} là hydro. Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_2 là etoxycarbonyl, và mỗi R_5-R_{14} là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_2 , R_3 và R_4 là hydro và R_1 được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và các tổ hợp của chúng. R_5-R_{14} giống hoặc khác nhau và được chọn từ hydro, nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, halogen và các tổ hợp của chúng.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 là methyl, và mỗi R_5-R_{14} là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_2 và R_4 là hydro và R_1 và R_3 giống hoặc khác nhau. Mỗi R_1 và R_3 được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và các tổ hợp của chúng. R_5-R_{14} giống hoặc khác nhau và mỗi R_5-R_{14} được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, halogen và các tổ hợp của chúng.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 và R_3 giống hoặc khác nhau. Mỗi R_1 và R_3 được chọn từ nhóm alkyl C_1-C_8 , nhóm cycloalkyl C_3-C_6 , hoặc nhóm cycloalkyl C_3-C_6 được thể. R_5-R_{14} giống hoặc khác nhau và mỗi R_5-R_{14} được chọn từ hydro, nhóm alkyl C_1-C_8 , và halogen. Các ví dụ không giới hạn về nhóm alkyl C_1-C_8 phù hợp bao gồm methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl, i-pentyl, neopentyl, t-pentyl, n-hexyl, và nhóm 2,4,4-trimethylpentan-2-yl. Các ví dụ không giới hạn về nhóm cycloalkyl C_3-C_6 phù hợp bao gồm các nhóm cyclopentyl và cyclohexyl. Trong một phương án khác, ít nhất một trong số R_5-R_{14} là nhóm alkyl C_1-C_8 hoặc halogen.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R₁ là nhóm metyl, và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi R₂, R₄ và R₅-R₁₄ là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R₁ và R₃ là nhóm isopropyl. Mỗi R₂, R₄ và R₅-R₁₄ là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm mỗi R₁, R₅, và R₁₀ là nhóm metyl, và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi R₂, R₄, R₆-R₉ và R₁₁-R₁₄ là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm mỗi R₁, R₇, và R₁₂ là nhóm metyl, và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R₁ là nhóm metyl, và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi R₇ và R₁₂ là nhóm etyl. Mỗi R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm mỗi R₁, R₅, R₇, R₉, R₁₀, R₁₂, và R₁₄ là nhóm metyl, và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi R₂, R₄, R₆, R₈, R₁₁, và R₁₃ là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R₁ là nhóm metyl, và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi R₅, R₇, R₉, R₁₀, R₁₂, và R₁₄ là nhóm i-propyl. Mỗi R₂, R₄, R₆, R₈, R₁₁, và R₁₃ là hydro.

Trong một phương án, dieste thơm phenylen được thể có cấu trúc được chọn từ nhóm có cấu trúc (II)-(V), gồm các thay thế cho từng R₁ đến R₁₄, được mô tả chi tiết trong U.S. 8,536,372, được kết hợp vào tài liệu này trong phạm vi tối đa được phép.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R₁ là nhóm metyl, và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi R₇ và R₁₂ là nhóm etoxy. Mỗi R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R₁ là nhóm metyl, và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi R₇ và R₁₂ là nguyên tử flo. Mỗi R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R₁ là nhóm metyl, và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi R₇ và R₁₂ là nguyên tử clo. Mỗi R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R₁ là nhóm metyl, và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi R₇ và R₁₂ là nguyên tử brom. Mỗi R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R₁ là nhóm metyl, và R₃ là nhóm

t-butyl. Mỗi R_7 và R_{12} là nguyên tử iot. Mỗi R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{13} , và R_{14} là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 là nhóm methyl, và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi R_6 , R_7 , R_{11} , và R_{12} là nguyên tử clo. Mỗi R_2 , R_4 , R_5 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{13} , và R_{14} là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 là nhóm methyl, và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi R_6 , R_8 , R_{11} , và R_{13} là nguyên tử clo. Mỗi R_2 , R_4 , R_5 , R_7 , R_9 , R_{10} , R_{12} , và R_{14} là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 là nhóm methyl, và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi R_2 , R_4 , và R_5 - R_{14} là nguyên tử flo.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 là nhóm methyl, và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi R_7 và R_{12} là nhóm triflometyl. Mỗi R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{13} , và R_{14} là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 là nhóm methyl, và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi R_7 và R_{12} là nhóm etoxycarbonyl. Mỗi R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{13} , và R_{14} là hydro.

Trong một phương án, R_1 là nhóm methyl, và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi R_7 và R_{12} là nhóm etoxy. Mỗi R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{13} , và R_{14} là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 là nhóm methyl, và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi R_7 và R_{12} là nhóm dietylamin. Mỗi R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{13} , và R_{14} là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 là nhóm methyl, và R_3 là nhóm 2,4,4-trimethylpentan-2-yl. Mỗi R_2 , R_4 và R_5 - R_{14} là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 và R_3 là nhóm sec-butyl. Mỗi R_2 , R_4 và R_5 - R_{14} là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 và R_4 đều là nhóm methyl. Mỗi R_2 , R_3 , R_5 - R_9 và R_{10} - R_{14} là hydro.

Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 là nhóm methyl. R_4 là nhóm i-propyl. Mỗi R_2 , R_3 , R_5 - R_9 và R_{10} - R_{14} là hydro.

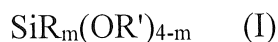
Trong một phương án, cấu trúc (I) bao gồm R_1 , R_3 và R_4 đều là nhóm i-propyl. Mỗi R_2 , R_5 - R_9 và R_{10} - R_{14} đều là hydro.

Trong một phương án, chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp khác được đề xuất. Chế

phẩm tiền xúc tác trùng hợp bao gồm hỗn hợp của gốc magie, gốc titan và hỗn hợp chất cho electron bên trong. Trong bản mô tả này, "hỗn hợp chất cho electron bên trong" là (i) dieste thơm phenylen được thế, (ii) thành phần chất cho electron cho một cặp electron cho một hoặc nhiều kim loại có trong chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp được tạo, và (iii) có thể là các thành phần khác. Trong một phương án, thành phần chất cho electron bên trong là phtalat, diete, benzoat, và các tổ hợp của chúng. Có thể sản xuất chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp với hỗn hợp chất cho electron bên trong bằng quy trình sản xuất tiền xúc tác trùng hợp như đã công bố trong sáng chế và các bằng sáng chế được cấp trước đây đã được nêu trong bản mô tả này.

Ví dụ, chế phẩm xúc tác phù hợp gồm: chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp; chất đồng xúc tác; và chất cho electron bên ngoài hoặc hỗn hợp chất cho electron bên ngoài (M-EED) gồm hai hoặc nhiều thành phần khác nhau. Chất cho bên ngoài phù hợp gồm một hoặc nhiều chất hạn chế hoạt tính (ALA), một hoặc nhiều chất điều khiển tính chọn lọc (SCA) hoặc cả ALA và SCA. Trong bản mô tả này, "chất cho electron bên ngoài" là thành phần hoặc chế phẩm chứa hỗn hợp thành phần được bổ sung không phụ thuộc vào việc hình thành tiền xúc tác trùng hợp, có tác dụng điều chỉnh hiệu suất chất xúc tác. Trong bản mô tả này, "chất hạn chế hoạt tính" là thành phần làm giảm hoạt tính chất xúc tác khi nhiệt độ trùng hợp có chất xúc tác tăng trên ngưỡng nhiệt độ (ví dụ, nhiệt độ lớn hơn 85°C). "Chất điều khiển tính chọn lọc" là thành phần cải thiện sự sắp xếp lập thể của polyme, trong đó sắp xếp lập thể được cải thiện thường được hiểu là sắp xếp lập thể tăng hoặc tan trong xylen giảm hoặc cả hai. Cần phải hiểu rằng các định nghĩa nêu trên không loại trừ lẫn nhau và một hợp chất có thể được phân loại, ví dụ, vừa là chất hạn chế hoạt tính vừa là chất điều khiển tính chọn lọc.

Trong một phương án, chất cho electron bên ngoài gồm alkoxysilan. Alkoxysilan có công thức chung:



trong đó R, độc lập trong mỗi lần xuất hiện là hydro hoặc hydrocarbyl hoặc là nhóm amin tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, R này chứa đến 20 nguyên tử không tính hydro và halogen; R' là nhóm alkyl C₁₋₄; và m bằng 0, 1, 2 hoặc 3. Trong một phương án, R là arylalkyl hoặc aralkyl C₆₋₁₂, xycloallyl C₃₋₁₂, alkyl phân nhánh C₃₋₁₂, hoặc nhóm

amin vòng hoặc không vòng C_{3-12} , R' là alkyl C_{1-4} , và m bằng 1 hoặc 2.

Các ví dụ không giới hạn về chế phẩm silan phù hợp bao gồm dixyclopentyldimetoxyasilan; di-tert-butyldimetoxyasilan; metylxyclohexyldimetoxyasilan; metylxyclohexyldietoxyasilan; etylxyclohexyldimetoxyasilan; diphenyldimetoxyasilan; diisopropyldimetoxyasilan; di-n-propyldimetoxyasilan; diisobutyldimetoxyasilan; diisobutyldietoxyasilan; isobutylisopropyldimetoxyasilan; di-n-butyldimetoxyasilan; xyclopentyltrimetoxyasilan; isopropyltrimetoxyasilan; n-propyltrimetoxyasilan; n-propyltriethoxyasilan; etyltriethoxyasilan; tetrametoxyasilan; tetraethoxyasilan; diethylaminotriethoxyasilan; xyclopentylpyrrolidinodimetoxyasilan; bis(pyrrolidino)dimetoxyasilan; bis(perhydroisoquinolino)dimetoxyasilan; và dimetyldimetoxyasilan. Trong một phương án, chế phẩm silan là dixyclopentyldimetoxyasilan (DCPDMS); metylxyclohexyldimetoxyasilan (MChDMS); hoặc n-propyltrimetoxyasilan (NPTMS); và các tổ hợp của chúng.

Trong một phương án, thành phần chất điều khiển tính chọn lọc có thể là hỗn hợp của 2 hay nhiều alkoxysilan. Trong một phương án khác, hỗn hợp có thể là dixyclopentyldimetoxyasilan và metylxyclohexyldimetoxyasilan, dixyclopentyldimetoxyasilan và tetraethoxyasilan, hoặc dixyclopentyldimetoxyasilan và n-propyltriethoxyasilan. Trong một phương án, hỗn hợp chất cho electron bên ngoài có thể gồm benzoat, succinat, và/hoặc diol este. Trong một phương án, hỗn hợp chất cho electron bên ngoài gồm 2,2,6,6-tetrametylpiperidin như là SCA. Trong một phương án khác, hỗn hợp chất cho electron bên ngoài gồm diete có vai trò của cả SCA và ALA.

Hệ hỗn hợp chất cho electron bên ngoài cũng có thể gồm chất hạn chế hoạt tính (ALA). Chất ALA ức chế hoặc ngăn chặn xảy ra xáo trộn trong lò phản ứng trùng hợp và đảm bảo quá trình trùng hợp diễn ra liên tục. Thông thường, hoạt tính của chất xúc tác Ziegler-Natta tăng khi nhiệt độ lò phản ứng tăng. Chất xúc tác Ziegler-Natta cũng thường duy trì hoạt tính cao khi có nhiệt độ gần với nhiệt độ nóng chảy của polyme được tạo. Nhiệt tạo ra từ phản ứng trùng hợp phát nhiệt có thể khiến cho các hạt polyme tạo thành các khối kết tụ và cuối cùng có thể dẫn tới sự gián đoạn trong quy trình sản xuất polyme. ALA làm giảm hoạt tính của chất xúc tác ở nhiệt độ tăng cao, bằng cách này ngăn chặn xảy ra xáo trộn trong lò phản ứng trùng hợp, làm giảm (hoặc ngăn chặn) sự kết tụ các hạt, và đảm bảo quá trình trùng hợp

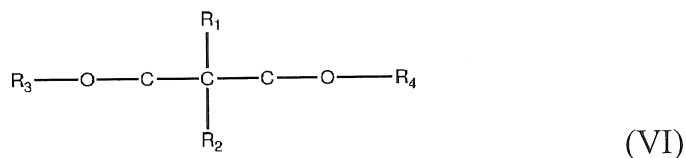
diễn ra liên tục.

Chất hạn chế hoạt tính có thể là este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), diol este, và các tổ hợp của chúng. Este của axit carboxylic có thể béo hoặc thơm, là este của axit mono- hoặc polycarboxylic. Các ví dụ không giới hạn về este của axit monocarboxylic phù hợp bao gồm etyl và metyl benzoat; etyl p-metoxybenzoat; metyl p-etoxybenzoat; etyl p-etoxybenzoat; etyl p-isopropoxybenzoat; etyl acrylat; metyl metacrylat; etyl axetat; etyl p-clorbenzoat; hexyl p-aminobenzoat; isopropyl naphthenat; n-amyl toluat; etyl xyclohexanoat và propyl pivalat.

Các ví dụ không giới hạn về este của axit polycarboxylic phù hợp bao gồm dimetyl phtalat; dietyl phtalat; di-n-propyl phtalat; diisopropyl phtalat; di-n-butyl phtalat; diisobutyl phtalat; di-tert-butyl phtalat; diisoamyl phtalat; di-tert-amyl phtalat; dineopentyl phtalat; di-2-ethylhexyl phtalat; di-2-etyldecyl phtalat; dietyl terephtalat; dioctyl terephtalat; và bis[4-(vinyloxy)butyl]terephtalat.

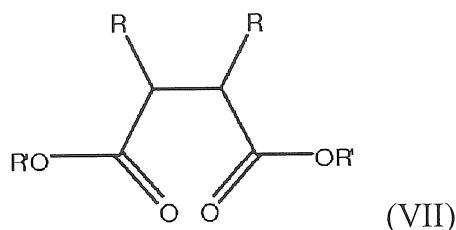
Este của axit carboxylic béo có thể là este của axit béo C_4 - C_{30} , có thể là este mono- hoặc poly- (hai hoặc nhiều), có thể có mạch thẳng hoặc phân nhánh, có thể no hoặc không no, và các tổ hợp của chúng. Este của axit béo C_4 - C_{30} cũng có thể được thể bằng một hoặc nhiều nhóm thế chứa nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15 hoặc 16. Các ví dụ không giới hạn về este của axit béo C_4 - C_{30} bao gồm este có nhóm alkyl C_{1-20} của axit monocarboxylic béo C_{4-30} , este có nhóm alkyl C_{1-20} của axit monocarboxylic béo C_{8-20} , mono- và dieste có nhóm alyl C_{1-4} của axit monocarboxylic và axit di-carboxylic béo C_{4-20} , este có nhóm alkyl C_{1-4} của axit monocarboxylic và axit di-carboxylic béo C_{8-20} , và dẫn xuất mono- hoặc polycarboxylate C_{4-20} của (poly)glycol C_{2-100} hoặc ete của (poly)glycol C_{2-100} . Trong một phương án khác, este của axit béo C_4 - C_{30} có thể là laurat, myristat, palmitat, stearat, oleat, sebacat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc diaxetat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-myristat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-laurat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-oleat, glyxeryl tri(axetat), tri- este glyxeryl của axit carboxylic béo C_{2-40} , và các hỗn hợp của chúng. Trong một phương án khác, este béo C_4 - C_{30} là isopropyl myristat hoặc di-n-butyl sebacat.

Trong một phương án, chất hạn chế hoạt tính bao gồm diete. Diete có thể là hợp chất 1,3-diete có cấu trúc (VI) như sau:



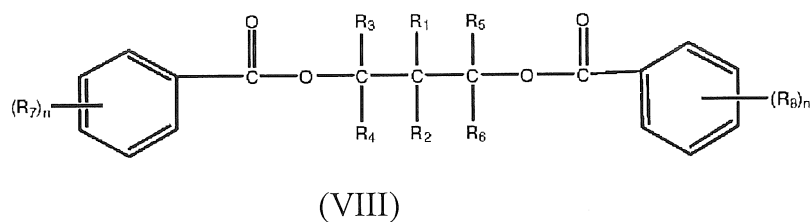
trong đó R1 đến R4 độc lập là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có đến 20 nguyên tử cacbon, có thể chứa nguyên tử khác loại nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, và R1 và R2 có thể là nguyên tử hydro. Ete dialkyl có thể có mạch thẳng hoặc phân nhánh, và có thể gồm một hoặc nhiều nhóm sau: gốc alkyl, xycloaliphatic, aryl, alkylaryl hoặc arylalkyl có 1- 18 nguyên tử cacbon, và hydro. R1 và R2 có thể liên kết để hình thành cấu trúc mạch vòng, như xyclopentadien hoặc floren.

Trong một phương án, chất hạn chế hoạt tính gồm thành phần succinat có cấu trúc (VII) sau:



trong đó R và R' có thể giống hoặc khác nhau, R và/hoặc R' gồm một hoặc nhiều các nhóm sau: hydro, alkyl, alkenyl, xycloalkyl, aryl, arylalkyl hoặc alkylaryl mạch thẳng hoặc phân nhánh, có thể chứa nguyên tử khác loại. Một hoặc nhiều cấu trúc vòng có thể được tạo qua một hoặc cả hai nguyên tử cacbon có vị trí 2 và 3.

Trong một phương án, chất hạn chế hoạt tính gồm diol este được biểu diễn theo cấu trúc (VIII) sau:



trong đó n là số nguyên từ 1 đến 5. R1 và R2, có thể giống hoặc khác nhau, và mỗi nhóm được chọn từ hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, allyl,

phenyl, hoặc halophenyl. R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , và R_8 có thể giống hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ hydro, halogen, hydrocarbonyl được thế, hoặc không được thế có 1 - 20 nguyên tử cacbon. Nhóm R_1 - R_6 có thể chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thay cho cacbon, hydro hoặc cả hai, nguyên tử khác loại được chọn từ nitơ, oxy, lưu huỳnh, silic, phospho và halogen. R_7 và R_8 , có thể giống hoặc khác nhau, và có thể liên kết với bất kỳ nguyên tử cacbon nào có vị trí 2, 3, 4, 5, và 6 trên hai vòng phenyl.

Từng thành phần chất cho electron bên ngoài có thể được thêm vào phản ứng một cách riêng biệt, hoặc có thể trộn hai hay nhiều chất lại với nhau trước, rồi mới cho hỗn hợp vào phản ứng. Trong hỗn hợp, có thể sử dụng nhiều hơn một chất điều khiển tính chọn lọc hoặc nhiều hơn một chất hạn chế hoạt tính. Trong một phương án, hỗn hợp là dicyclopentyl dimetoxysilan và isopropyl myristat; diisopropyl dimetoxysilan và isopropyl myristat; dicyclopentyl dimetoxysilan và poly(etylen glycol) laurat; dicyclopentyl dimetoxysilan và isopropyl myristat và poly(etylen glycol) dioleat; methylxyclohexyl dimetoxysilan và isopropyl myristat; n-propyltrimetoxysilan và isopropyl myristat; dimethyl dimetoxysilan và methylxyclohexyl dimetoxysilan và isopropyl myristat; dicyclopentyl dimetoxysilan và n-propyltriethoxysilan và isopropyl myristat; diisopropyl dimetoxysilan và n-propyltriethoxysilan và isopropyl myristat; và dicyclopentyl dimetoxysilan và tetraethoxysilan và isopropyl myristat; dicyclopentyl dimetoxysilan và diisopropyl dimetoxysilan và n-propyltriethoxysilan và isopropyl myristat; và các tổ hợp của chúng.

Chế phẩm xúc tác bao gồm chất đồng xúc tác. Chất đồng xúc tác sử dụng với chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta có thể là thành phần chứa nhôm. Các ví dụ không giới hạn về thành phần chứa nhôm bao gồm hợp chất nhôm hữu cơ, như hợp chất trialkylaluminum; dialkylaluminum hydrua; alkylaluminum hydrua; dialkylaluminum halide; alkylaluminum dihalide; dialkylaluminum alkoxit; và alkylaluminum dialkoxit chứa từ 1-10, hoặc 1-6 nguyên tử trong mỗi nhóm alkyl- hoặc alkoxit-. Trong một phương án, chất đồng xúc tác là hợp chất trialkylaluminum C_{1-4} , như triethylaluminum (TEA). Chế phẩm xúc tác gồm tỷ số mol của nhôm (Al) với (SCA) + ALA là 0,5-25:1; hoặc 1,0-20:1; hoặc 1,5-15:1; hoặc nhỏ hơn khoảng 6,0; hoặc nhỏ hơn khoảng 5; hoặc nhỏ hơn 4,5. Trong một phương án, tỷ số mol Al:(SCA) + ALA là 0,5-4,0:1. Tổng tỷ số mol SCA với ALA là 0,01-20:1; 0,10-5,00:1; 0,43-2,33:1; hoặc 0,54-1,85:1; hoặc 0,67-1,5:1.

(b) Ống dẫn

Trong một phương án khác, ống dẫn có độ bền áp suất ở mức tối thiểu 700 giờ khi thử nghiệm ở 90°C và 5 MPa, trong đó ống này được làm từ thành phần chứa chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen có các tính chất sau: (A) tốc độ dòng nóng chảy (MFR) nhỏ hơn 1 g/10 phút được xác định theo ASTM D1238, ở 230°C và 2,16 Kg; (B) hàm lượng etylen chiếm từ 3 đến 5 phần trăm theo khối lượng của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên; và (C) phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên thu được bằng phương pháp ước cho thấy $[(\text{giá trị Koenig B}) * (\% \text{mm})] \geq 92$.

Tốt hơn là nhựa được sử dụng trong ống được làm từ 100% nhựa chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen của sáng chế, nhưng có thể thêm tới 5%, 10%, 15% hoặc thậm chí 25% trọng lượng một hoặc nhiều nhựa bổ sung ngoài chất đồng trùng hợp xác định trong bản mô tả này.

Thành phần chất đồng trùng hợp được sử dụng để làm ống tốt hơn là chứa chất chống oxy hóa và chất chống axit, và trong một số ứng dụng cũng có thể chứa các chất phụ gia khác thường được sử dụng trong PP như chất tạo mầm tinh thể, chất thải nấm mốc, chất trượt, chất độn, chất ổn định UV, và chất nhuộm màu (sắc tố).

Thử nghiệm độ bền áp suất được thực hiện như sau: Ống được đổ nước 90°C và được ngâm trong bể nước 90°C. Ống được tăng áp đến ứng suất vòng 5 MPa và thời gian cho đến khi ống bị hỏng được ghi lại. 3 mẫu của từng ống được thử nghiệm và thời gian trung bình đến khi ống giòn được báo cáo. Thời gian khi ống giòn là thời điểm quan sát thấy sự giảm áp suất. Thông thường, vết nứt nhìn thấy được sẽ trở nên rõ ràng khi quan sát thấy áp suất giảm.

Tốt hơn là ống của sáng chế có độ bền áp suất ít nhất là 700 giờ, hoặc 800 giờ, tốt hơn nữa là ít nhất 900 giờ, ít nhất 1000 giờ, ít nhất 1100 giờ, ít nhất 1200 giờ và tốt nhất là hơn 2000 giờ. Hoặc, ống của sáng chế có độ bền áp suất bằng 800 giờ - 3500 giờ; hoặc 900 - 3400 giờ; hoặc 750 - 3200 giờ. Nói cách khác, từng giá trị riêng lẻ từ 700 đến 3500 giờ và từng khoảng được tạo bởi hai giá trị riêng lẻ bất kỳ từ 700 giờ hoặc 800 giờ đến 3500 giờ sẽ được coi như là đã được nêu mà không cần đề cập đến tất cả sự hoán vị và kết hợp của các trị số.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Để chứng minh cho sáng chế, một loạt ống được đúc ép ở nhiệt độ nóng chảy

210°C. Mỗi ống có đường kính ngoài 32 mm và độ dày vách ống là 3 mm. Vật liệu dùng để làm ống được mô tả bên dưới và trong Bảng 1. Mỗi loại polyme được sử dụng trong Ví dụ 1-4 chứa khoảng 4% trọng lượng comonome etylen.

Ví dụ 1 được làm từ chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen sản xuất cùng Ziegler-Natta thế hệ 6 lập thể đặc thù, chất xúc tác gốc Magie/Titan, chứa chất cho bên trong không có phtalat có phân phối khối lượng phân tử (MWD) rộng hơn và sắp xếp lập thể như Ví dụ so sánh 4.

Ví dụ 2 được làm từ chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen có khối lượng phân tử cao, MFR thấp, được sản xuất với cùng chất xúc tác Ziegler-Natta thế hệ 6 lập thể đặc thù chứa chất cho bên trong không có phtalat như Ví dụ 1, và có phân phối khối lượng phân tử (MWD) rộng, nhưng sắp xếp lập thể cao hơn Ví dụ 1, với bằng chứng là các giá trị bộ ba mm cao hơn và XS nhỏ hơn. Ví dụ 2 cho thấy hiệu suất ống cao hơn.

Ví dụ 3 được làm từ chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen (nhựa) có khối lượng phân tử cao, MFR thấp, được sản xuất với cùng chất xúc tác Ziegler-Natta thế hệ 4 lập thể đặc thù chứa chất cho bên trong có phtalat (DIBP) như được sử dụng trong Ví dụ so sánh 4. Nói cách khác, nhựa được sử dụng trong Ví dụ 3 được tạo bằng cách sử dụng cùng chất xúc tác như Ví dụ so sánh 4, nhưng được sản xuất để có sắp xếp lập thể cao hơn (tương tự như phương pháp cho Ví dụ 2 so với Ví dụ 1), với bằng chứng là các giá trị bộ ba mm cao hơn và XS nhỏ hơn. Ví dụ 3 cho thấy hiệu suất ống cao hơn so với Ví dụ so sánh 4, nhưng không tốt bằng Ví dụ 2.

Ví dụ so sánh 4 được làm từ chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen-etylen có khối lượng phân tử cao, MFR thấp, được sản xuất với chất xúc tác Ziegler-Natta thế hệ 4 lập thể đặc thù chứa chất cho bên trong có phtalat (DIBP) (điisobutyl phtalat, DIBP).

Tất cả chất đồng trùng hợp trong các ví dụ đều sử dụng triethylaluminum (TEAL) làm chất đồng xúc tác và mỗi ví dụ đều sử dụng một chất cho bên ngoài, như thường được biết đến trong ngành. Trong Ví dụ 2 và 3, hàm lượng chất cho bên ngoài so với các thành phần khác của hệ xúc tác đều tăng, để tăng sắp xếp lập thể và giảm lượng phân tán trong xylen.

Polyme trong các ví dụ đều lần lượt được cân bằng với các phụ gia trong khi

được tạo hình thành dạng viên sử dụng máy ép đùn vít kép. Gói phụ gia trong tất cả ví dụ chứa hai chất chống oxy hóa dạng phenol che khuất (Irganox™ 1010 (1500 ppm) & Ethanox™ 330 (3000 ppm)), cùng phosphit (Irgafos™ 168 (1500 ppm)) chất chống axit (stearat canxi (700 ppm)). Tổng lượng chất phụ gia là 6700 ppm.

Các ống này sau đó được thử nghiệm độ bền áp suất sử dụng phương pháp được mô tả ở trên. Kết quả cho mỗi thử nghiệm cũng được đính kèm trong Bảng 1. Như liệt kê trong bảng, nhựa chất đồng trùng hợp có tan trong xylen thấp, các giá trị cao hơn đối với các biến kết hợp mm*B (sắp xếp lập thể mm được nhân với giá trị Koenig B đối với phần không tan trong xylen) và giá trị Koenig B XI cao hơn có xu hướng tạo ra ống bền hơn.

Bảng 1

Ví dụ	1	2	3	4 (so sánh)
MFR (g/10 phút)	0,20	0,18	0,20	0,19
XS,% trọng lượng	7,0	4,3	4,5	7,9
PDI	5,3	4,5	4,2	4,4
Etylen,% trọng lượng**	4,1	4,2	4,1	4,1
Phân tích NMR				
mm*B, XI	92,5	98,4	94,8	89,6
mm,% XI	97,4	98,4	98,7	97,4
Giá trị Koenig B, XI	0,95	1	0,96	0,92
Độ bền ống*, số giờ ở 90°C/5 MPa	800	3268	1612	491

XS=phần tan trong xylen; XI=phần không tan trong xylen;

* trung bình của 3 thử nghiệm

** giá trị liệt kê đo được sử dụng phương pháp Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Theo Fig.1, ta quan sát thấy rằng biến mm*B cho phần không tan trong xylen của polyme tương ứng với hiệu suất độ bền của ống ở nhiệt độ và áp suất tăng cao (lưu ý rằng chữ viết tắt PPR trong hình dùng để chỉ "chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của polypropylen").

Thử nghiệm so sánh bổ sung 5, 6 và 7 được thực hiện sử dụng chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của polypropylen thương mại dùng Hyosung R200P, Yanshan 4220

và KPIC 2400 theo các thử nghiệm tương tự như đã được mô tả cho ví dụ 1-4 ở trên.

Kết quả thử nghiệm được tổng hợp trong Bảng 2:

Bảng 2

Ví dụ so sánh	5	6	7
Mẫu	1	2	3
MFR (g/10 phút)	0,28	0,3	0,28
XS**, % trọng lượng	7,2	7,1	5,9 [‡]
PDI	4,4	3,8	3,9
Etylen, % trọng lượng	3,8	3,7	3,9
Phân tích NMR			
mm*B, XI	91,6	91,7	90,5
mm, % XI	98,5	97,6	98,4
Giá trị Koenig B, XI	0,93	0,94	0,92
Độ bền ống, số giờ ở 90°C/5 MPa	546	213	355

** Phương pháp Viscotek

‡ Hàm lượng không xác định polyme tan trong xylen có thể được tách trong quá trình trùng hợp đối với polyme này

Thử nghiệm khác được thực hiện sử dụng chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên của propylen - etylen theo Ví dụ 3 được bổ sung 2000 ppm chất tạo mầm tinh thể beta thương mại NJStar NU-100 (N,N'-dixyclohexylnaphthalen-2,6-dicarboxamit của New Japan Chemical) kết hợp với chất phụ gia ổn định được xác định ở phần trên, sử dụng máy đùn vít kép. Độ bền ống đã tăng lên 2560 giờ so với chất đồng trùng hợp không được tạo mầm tinh thể.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm phù hợp với các ứng dụng về ống chứa chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên propylen-etylen, chất đồng trùng hợp có các tính chất sau:

(A) tốc độ dòng nóng chảy (MFR) nhỏ hơn 1 g/10 phút như được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1238, ở 230°C và 2,16 Kg;

(B) hàm lượng etylen chiếm từ 3 đến 5 phần trăm khối lượng của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên; và

(C) phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên thu được bằng phương pháp ước, trong đó phần đã nêu có [(giá trị Koenig B)*(%mm)] $\geq$ 92; và

(D) hàm lượng tan trong xylen đo được bằng phương pháp ước $\leq 7,0\%$ khối lượng.

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp thu được bằng phương pháp ước còn đặc trưng ở chỗ có giá trị Koenig B lớn hơn hoặc bằng 0,95.

3. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó (phần trăm mm của phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp thu được bằng phương pháp ước) x (giá trị Koenig B của phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp thu được bằng phương pháp ước) lớn hơn 92,0 và nhỏ hơn 100.

4. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chất đồng trùng hợp có hàm lượng etylen chiếm từ 3,2 đến 4,2% khối lượng của chất đồng trùng hợp.

5. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chất đồng trùng hợp còn đặc trưng ở chỗ có Chỉ số đa phân tán Polyme (PDI) lớn hơn 4,0 và hàm lượng tan trong xylen đo được bằng phương pháp ước $\leq 7,0\%$ khối lượng.

6. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chất đồng trùng hợp đặc trưng ở chỗ có PDI $\geq 4,0$, hàm lượng tan trong xylen khi đo bằng phương pháp ước $\leq 7\%$ khối lượng, giá trị Koenig B của phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp thu được bằng phương pháp ước $\geq 0,95$ và phần trăm mm của phần không tan trong xylen của chất đồng trùng hợp thu được bằng phương pháp ước ≥ 97 .

7. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chất đồng trùng hợp được tạo mầm tinh thể beta.

8. Chế phẩm theo điểm 1 dưới dạng ống và trong đó ống có độ bền áp suất là ít nhất 700 giờ khi được thử nghiệm tại 90°C và 5 MPa.
9. Chế phẩm theo điểm 1, còn đặc trưng ở chỗ chứa thành phần gần như không có phtalat.
10. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó MFR là từ 0,1 đến 0,5 g/10 phút.

Fig.1

