



(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)



1-0037972

(51)⁸ C08F 2/00; C08L 23/06

(13) B

(21) 1-2017-03504

(22) 11/09/2017

(30) 16188339.2 12/09/2016 EP

(45) 25/12/2023 429

(43) 26/03/2018 360A

(73) 1. Thai Polyethylene Co., Ltd. (TH)

1 Siam Cement Rd., Bangsue Sub-District, Bangsue District, 10800 Bangkok, Thailand

2. SCG Chemicals Co., Ltd. (TH)

1 Siam Cement Rd., Bangsue Sub-District, Bangsue District, 10800 Bangkok, Thailand

(72) Saranya Traisilanun (TH); Watcharee Cheevasrirungruang (TH); Kittipong Koomsup (TH).

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

(54) HỖN HỢP POLYME DÙNG LÀM DỤNG CỤ ĐẬY KÍN ĐỒ CHỨA VÀ DỤNG CỤ ĐẬY KÍN ĐỒ CHỨA LÀM BẰNG HỖN HỢP POLYME NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyme bao gồm homopolyme etylen và copolyme etylen có hàm lượng comonome chứa comonome với lượng ít nhất là 0,55% mol tính theo tổng lượng monome trong copolyme etylen, trong đó copolyme etylen có khối lượng phân tử trung bình khối cao hơn so với homopolyme etylen, hỗn hợp polyme có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,950 đến 0,965 g/cm³, tốc độ dòng nóng chảy (MFR₂) ít nhất là 0,3 g/10 phút, khối lượng phân tử trung bình khối ít nhất là 100.000 g/mol, và độ nhớt ở tần suất góc là 0,01 [1/s], $\eta_{0,01}$ ít nhất là 20.000 Pa.s trong đó; hỗn hợp polyme có bán thời gian kết tinh đẳng nhiệt, ICHT nhỏ hơn 10 phút ở 123°C và thử nghiệm dãn tự động (Full Notch Creep Test), FNCT ít nhất là 60 giờ.

Sáng chế cũng đề cập đến dụng cụ đậy kín đồ chứa làm bằng hỗn hợp polyme này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyme và dụng cụ đậy kín đồ chứa làm bằng hỗn hợp polyme này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết rằng các chất liệu cải tiến và thiết kế dụng cụ đậy kín đã tạo ra được nắp nguyên khối mà có bề mặt bịt kín như dụng cụ đậy kín hai chi tiết, cho phép nắp polyetylen được sử dụng rộng rãi trong đồ uống có ga và các ứng dụng chứa đồ nóng.

Đã biết polyetylen là chất liệu cung cấp tất cả các tính năng thiết yếu cho các yêu cầu khắt khe trong ứng dụng đậy kín, bao gồm khả năng chịu ứng suất nứt do tác động của môi trường cao, khả năng lưu cất tốt với CO₂, độ cứng và mức cân bằng độ bền tốt, thời gian chu kỳ nhanh, mômen xoắn mở tốt và các đặc tính gây cảm giác tốt. Các hỗn hợp polyme khác nhau dùng cho nắp và dụng cụ đậy kín với các đặc tính khác nhau được đề cập đến trong US2013/0237652 A1, EP2365995 B1, EP2052026 B1, và EP1462378 A2. Tuy nhiên, các đặc tính về khả năng chịu ứng suất nứt do tác động của môi trường (ESCR) và thời gian chu kỳ nhanh cho phép nắp làm bằng polyetylen đáp ứng được xu hướng tiếp theo của thiết kế dụng cụ đậy kín và hiệu suất cao hơn vẫn là những vấn đề đang được quan tâm nhằm cải thiện được cả các đặc tính cần thiết cho người sử dụng cuối lẫn nhà sản xuất nắp.

US2013/0237652 A1 đề cập đến hỗn hợp polyetylen hai hình thái tỷ trọng cao để tạo ra vật phẩm đúc bao gồm polyme hai hình thái tỷ trọng cao (Thành phần A) cùng với chất tạo hạt nhân alpha (Thành phần B), chất trượt là axit amin béo bậc một (Thành phần C), và một hoặc nhiều các chất phụ gia được chọn từ chất chống oxy hóa, chất khử axit, chất màu và chất làm ổn định

UV (Hợp phần D). Hỗn hợp này có nhiệt độ kết tinh cao và hệ số ma sát giảm so sánh với việc chỉ sử dụng chất tạo hạt nhân hoặc chất trượt.

EP2052026 B1 đề cập đến hỗn hợp dùng để sản xuất dụng cụ đậy kín. Hỗn hợp polyetylen tỷ trọng cao có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,950 đến 0,960 g/cm³ và chỉ số nóng chảy ít nhất là 1 g/10 phút bao gồm các hợp phần polyme thứ nhất và thứ hai. Hợp phần thứ nhất là copolyme etylen alpha-olefin có khối lượng phân tử cao có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,920 đến 0,946 g/cm³ và chỉ số nóng chảy nằm trong khoảng từ 1 đến 15 g/10 phút. Hợp phần thứ hai là polyme etylen có khối lượng phân tử thấp có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,965 đến 0,980 g/cm³ và chỉ số nóng chảy nằm trong khoảng từ 30 đến 1500 g/10 phút. Nắp chai và dụng cụ đậy kín được tạo ra từ hỗn hợp này có ứng suất nứt do tác động của môi trường là ít nhất 10 giờ đo được bằng ASTM D 1693 điều kiện B, và độ lệch chuẩn của mức co ngót hướng dòng chảy là nhỏ hơn 7.

EP2365995 B1 đề cập đến hỗn hợp dùng để sản xuất nắp chai đựng đồ uống bao gồm polyetylen nhiều hình thái và chất tạo hạt nhân. Polyetylen nhiều hình thái thích hợp chứa trong khoảng từ 20 đến 40% của hợp phần homopolyme etylen có khối lượng phân tử thấp, từ 20 đến 40% của hợp phần copolyme etylen có khối lượng phân tử trung bình và từ 20 đến 40% của 20 đến 30% của hợp phần copolyme etylen có khối lượng phân tử cao. Hỗn hợp có khả năng chịu ứng suất nứt do tác động của môi trường đo được theo ASTM D 1693, điều kiện B là lớn hơn hoặc bằng 40 ngày và bán thời gian kết tinh là nhỏ hơn hoặc bằng 70% bán thời gian kết tinh của polyetylen nhiều hình thái mà không có chất tạo hạt nhân.

EP1462378 A2 đề cập đến hỗn hợp dùng để tạo ra nắp có ren. Hỗn hợp này dựa trên polyme etylen nhiều hình thái có tỷ trọng chuẩn lớn hơn 0,950 g/cm³ và chỉ số dòng nóng chảy nhỏ hơn 2 g/10 phút, polyme etylen nhiều hình thái này bao gồm phân đoạn A có tỷ trọng chuẩn lớn hơn 0,965 g/cm³ và chỉ số dòng nóng chảy ít nhất là 10 g/phút và phân đoạn B có chỉ số dòng nóng chảy ít nhất là 0,03 g/ phút nhưng không nhỏ hơn 10 g/ phút và ít nhất một alpha-olefin chứa trong khoảng từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon. Hỗn hợp này có ESCR (B) lớn hơn 800 giờ.

Ứng suất nứt do tác động của môi trường là nguyên nhân chính gây ra việc hỏng các bộ phận bằng chất dẻo. Ứng suất nứt trong vận hành là do áp suất đúc tại chỗ (dư) trong quá trình đúc. Ứng suất đúc tại chỗ này là do dòng chất nóng chảy mất cân bằng, mức kết đông chất nóng chảy không cân bằng, và nén chặt quá mức trong suốt pha nén tiếp theo của quá trình đúc. Điều này có thể được giải quyết ở giai đoạn thiết kế chi tiết và giai đoạn thiết kế khuôn của quá trình gia công chi tiết bằng chất dẻo bất kỳ. Có thể đạt được ứng suất đúc tại chỗ tối thiểu hoặc thậm chí là bằng không ở giai đoạn thiết kế. Nếu ứng suất dư vẫn còn, thì nên nghiên cứu ảnh hưởng của các hóa chất trên chất dẻo cụ thể. Thử nghiệm chất dẻo với các mẫu thử nghiệm có thể không thu được các kết quả thực tế vì các mẫu được đúc mà không có ứng suất dư hoặc với mức ứng suất dư thấp. Do đó, đặc tính của các mẫu vật trong thử nghiệm mẫu cho thử nghiệm ứng suất nứt có thể không có lợi.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất hỗn hợp polyme mà thích hợp dùng để tạo ra dụng cụ đập kín đồ chứa làm từ nó khắc phục được các hạn chế của các giải pháp kỹ thuật đã biết, đặc biệt là hỗn hợp polyme có khả năng chịu ứng suất nứt cao đo được bằng thử nghiệm dãn tự động (FNCT - Full Notch Creep Test) với mức cân bằng của sự kết tinh tốt để đạt được khả năng chịu ứng suất nứt cao ở nắp và thời gian chu kỳ nhanh cũng như độ chảy tốt trong quá trình phun. Mục đích này đạt được bằng hỗn hợp polyme và dụng cụ đập kín đồ chứa theo các điểm yêu cầu bảo hộ độc lập. Các phương án được ưu tiên là kết quả từ các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc.

Mục đích này đạt được bằng hỗn hợp polyme bao gồm homopolyme etylen và copolyme etylen chứa comonome với lượng ít nhất là 0,55% mol tính theo tổng lượng monome trong copolyme etylen, trong đó copolyme etylen có khối lượng phân tử trung bình khối cao hơn so với homopolyme etylen, hỗn hợp polyme có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,950 đến 0,965 g/cm³, tốc độ dòng nóng chảy (MFR₂) ít nhất là 0,3 g/10 phút, khối lượng phân tử trung bình khối ít nhất là 100.000 g/mol, độ nhớt ở tần suất góc là 0,01 [1/s], $\eta_{0,01}$ ít nhất là 20.000 Pa.s, trong đó hỗn hợp polyme có bán thời gian kết tinh đẳng nhiệt, mà

nhỏ hơn 10 phút ở 123°C và thử nghiệm dãn tự động (Full Notch Creep Test) ít nhất là 60 giờ.

Vì vậy, tốt hơn là comonome được chọn từ nhóm bao gồm alpha-olefin có 4 đến 10 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-hepten, 1-octen hoặc hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn nữa là, hỗn hợp polyme có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 100.000 g/mol đến 300.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150.000 g/mol đến 200.000 g/mol.

Tốt nhất là, polyetylen có chỉ số đa phân tán nằm trong khoảng từ 13 đến 23, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 20.

Hơn thế nữa, tốt hơn là tỷ lệ khối lượng giữa homopolyme etylen và copolyme etylen trong hỗn hợp polyme nằm trong khoảng từ 45:55 đến 55:45.

Tốt hơn là, lượng co-monome nằm trong khoảng từ 0,55% mol đến 1,5% mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,55% mol đến 1,2% mol, tính theo tổng lượng monome trong copolyme etylen.

Tốt hơn nữa là, tốc độ dòng nóng chảy MFR2 của polyme nằm trong khoảng từ 0,3 đến 2,0 g/10 phút.

Tốt hơn nữa là, hỗn hợp polyme theo sáng chế chứa chất tạo hạt nhân, tốt hơn là với lượng nằm trong khoảng từ 80 đến 2000ppm.

Tốt hơn nữa là, chất tạo hạt nhân được chọn từ axit xyclohexan đicarboxylic, muối canxi, muối kẽm, kẽm stearat và hỗn hợp của chúng.

Cũng tốt hơn là, muối canxi được chọn từ canxi hexahydrophthalat hoặc canxi glyxerolat, và/hoặc trong đó muối kẽm được chọn từ kẽm hexahydrophthalat hoặc kẽm glyxerolat.

Mục đích của sáng chế tiếp tục đạt được bằng dụng cụ đậy kín đồ chứa làm bằng hỗn hợp polyme theo sáng chế.

Hơn thế nữa, dụng cụ đậy kín đồ chứa này có thể thu được bằng đúc phun hoặc đúc ép.

Cuối cùng, mục đích của sáng chế đạt được bằng cách sử dụng dụng cụ đậy kín đồ chứa theo sáng chế làm nắp chai đựng đồ uống.

Mô tả chi tiết sáng chế

Nói chung, ESCR cho nắp và dụng cụ đậy kín được đo trực tiếp trên nắp đã đóng chai. ESCR của nắp đã được đo bị tác động bởi ứng suất dư trong các điều kiện phun, ví dụ, tốc độ phun, nhiệt độ phun và tốc độ làm nguội. Chất liệu này cũng gây ra một số ảnh hưởng tới ứng suất dư từ sự chùng, trạng thái dòng và kết tinh của chúng.

Chất tạo hạt nhân được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng chất dẻo khác nhau, đặc biệt là để phun nhằm làm tăng cường tốc độ kết tinh nhanh và tăng độ cứng. Việc chọn lọc dạng chất tạo hạt nhân cụ thể có thể làm tăng tốc độ kết tinh với mức ảnh hưởng đến đặc tính ứng suất nứt nhỏ hơn.

Tốt hơn là, homopolyme etylen là polyhomopolyme etylen có khối lượng phân tử trung bình thấp, tốt hơn là có MFR_2 là 40 - 400 g/10 phút, tốt hơn là 50 đến 250 g/10 phút và tỷ trọng ít nhất là 0,965 và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,965 đến 0,975 g/cm³.

Tỷ lệ khối lượng giữa homopolyme etylen và copolyme etylen (tốt hơn là phân đoạn homopolyme etylen có khối lượng phân tử trung bình thấp và phân đoạn copolyme etylen có khối lượng phân tử trung bình cao) nằm trong khoảng từ 40:60 đến 60:40, tốt hơn là 45:55 đến 55:45. Việc sản xuất hỗn hợp polyme theo sáng chế có thể được thực hiện trong huyền phù đặc bằng dung môi, tốt hơn là n-hexan, chất pha loãng nhờ quá trình polyme hoá nhiều giai đoạn trong các thiết bị phản ứng nối tiếp được nối tiếp.

Chất xúc tác quá trình polyme hoá bao gồm chất xúc tác kết hợp chứa kim loại chuyển tiếp, tức là Ziegler-Natta (ZN) hoặc metanloxe. Chất xúc tác có thể được mang bởi vật liệu mang thông thường bao gồm magie clorua hoặc silic đioxit. Tốt hơn, nếu chất xúc tác là chất xúc tác ZN, tốt nhất là chất xúc tác ZN nền $MgCl_2$.

Chất tạo hạt nhân có thể là được chọn từ xyclohexandicarboxylic axit, muối canxi, muối kẽm, kẽm stearat, và hỗn hợp của chúng. Muối canxi có thể được chọn từ canxi hexahydrophthalat hoặc canxi glyxerolat. Muối kẽm có thể được chọn từ kẽm hexahydrophthalat hoặc kẽm glyxerolat. Tốt hơn là, chất tạo hạt nhân được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 80 – 2000ppm, tốt hơn là 80 – 1000ppm.

Hỗn hợp polyme theo sáng chế có bán thời gian kết tinh đẳng nhiệt (ICHT) là nhỏ hơn 10 phút ở 123°C và thử nghiệm dãn tự động (full notched creep test - FNCT) nằm trong khoảng từ 50-100 giờ. Tốt hơn là, ICHT nằm trong khoảng từ 1,5-9,5, tốt hơn nữa là 2-9 phút ở 123°C. Tốt hơn nữa là, FNCT ít nhất là 60 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60-100 giờ.

Hỗn hợp polyme theo sáng chế ít nhất là hai hình thái, tốt hơn là hỗn hợp polyetylen hai hình thái.

Ngoài ra, tốt hơn là hỗn hợp polyme có độ bền ứng suất nứt do tác động của môi trường (ESCR, F50) là lớn hơn 200 giờ, tốt hơn là lớn hơn 1000 giờ. Polyme có thể có dòng xoắn ốc ở 190°C nằm trong khoảng từ 200-400 mm.

Bất ngờ là, đã phát hiện ra rằng hỗn hợp polyme theo sáng chế có thể có lợi nếu được sử dụng để tạo ra dụng cụ đập kín đồ chứa. Hỗn hợp polyme theo sáng chế tạo ra FNCT cao và bán thời gian kết tinh đẳng nhiệt (ICHT) thấp và còn tạo ra ESCR của nắp lớn hơn 28 ngày. Ngoài ra, hỗn hợp theo sáng chế có độ chảy tốt đo được bằng thử nghiệm dòng xoắn ốc.

Nếu hỗn hợp polyme được sử dụng theo một phương án thực hiện được ưu tiên kết hợp bổ sung chất tạo hạt nhân, bán thời gian kết tinh có thể được cải thiện một cách đáng kể trong khi độ cứng được gia tăng và ESCR của nắp vẫn được duy trì ở 14 ngày.

Các dấu hiệu và ưu điểm khác nữa theo sáng chế có thể được rút ra từ phần Mô tả chi tiết và Ví dụ thực hiện sáng chế dưới đây.

Định nghĩa và phương pháp đo

MFR₂: Tốc độ dòng nóng chảy của polyme được đo theo ASTM D 1238 và được chỉ ra bằng g/10 phút mà xác định độ chảy của polyme trong điều kiện thử nghiệm ở 190°C với mức tải trọng 2,16 kg.

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

Hàm lượng comonome: Hàm lượng comonome được xác định bằng ¹³C-NMR dung giải cao theo % mol. Phổ ¹³C-NMR được ghi lại bằng 500 MHz

ASCENDTM, Bruker, với đầu dò làm lạnh cryo 10 mm. TCB được sử dụng làm dung môi chính với TCE-d₂ làm chất hãm với tỷ lệ là 4:1 theo thể tích. Thử nghiệm NMR được thực hiện ở 120°C, và tần số nghịch 13C (zgig) của chương trình xung với 90° cho góc xung được sử dụng. Thời gian trễ (D1) được thiết lập đến 10 giây để phục hồi toàn bộ vòng quay.

Chỉ số đa phân tán (PDI): Khối lượng phân tử trung bình khối (M_w), khối lượng phân tử trung bình số (M_n) tính theo g/mol được phân tích bằng sắc ký thấm gel (GPC). Chỉ số đa phân tán được tính toán bằng M_w/M_n. Sắc ký thấm gel (GPC): khoảng 8 mg mẫu được hoà tan trong 8mL 1,2,4-triclobenzen ở 160°C trong 90 phút. Sau đó, dung dịch mẫu, 200 µl được phun vào GPC ở nhiệt độ cao với IR5, bộ dò hồng ngoại (Polymer Char, Tây Ban Nha), với tốc độ thấp là 0,5mL/phút ở 145°C trong vùng cột và 160°C trong vùng dò. Dữ liệu được xử lý bằng phần mềm GPC One®, Polymer Char, Tây Ban Nha.

Độ nhớt ở tần suất góc 0,01 [1/s] ($\eta_{0,01}$): Các thông số lưu biến được xác định bằng cách sử dụng mẫu lưu biến kế ứng suất có kiểm soát MCR-301 của Anton-Paar. The geometry is Plate-Plate 25 mm đường kính ở khoảng cách đo 1 mm. The dynamic oscillatory shear performs ở tần suất góc (ω) 0,01-600 rad/s ở 190°C trong điều kiện khí nitơ. Việc điều chế mẫu được thực hiện với đĩa tròn 25 mm bằng cách đúc ép ở 190°C. Độ nhớt ở 0,01 [1/s] ($\eta_{0,01}$) thu được từ phức hợp độ nhớt ở tốc độ dịch chuyển riêng 0,01 [1/s].

Bán thời gian kết tinh đẳng nhiệt (ICHT): Bán thời gian kết tinh đẳng nhiệt ở 123°C được đo bằng DSC trong các điều kiện riêng để xác định tốc độ kết tinh của mẫu. Mẫu được làm nóng từ 30°C đến 200°C ở tốc độ làm nóng là 50°C/phút và giữ trong 5 phút. Sau đó, nó được làm nguội xuống 123°C ở tốc độ làm nguội 50°C/phút và giữ trong 60 phút

Thử nghiệm dãn tự động (Full Notch Creep Test - FNCT): Thử nghiệm dãn tự động (Full Notch Creep Test) theo ISO 16770 là phương pháp được ưu tiên để đo độ bền ứng suất nứt của polyme ở mức tải trọng không đổi là 5,78 MPa ở 50°C trong dung dịch Arkopal 2%.

ESCR (F50 phương pháp B): Độ bền ứng suất nứt do tác động của môi trường (ESCR) được đo theo ASTM D1693. Thử nghiệm được tiến hành ở

50°C trong bể nhiệt chứa 10% thể tích theo thể tích của dung dịch Igepal (nonyl phenyl etoxylat). Các mẫu được điều hòa ở 23°C và độ ẩm tương đối 50% trong ít nhất 48 h trước khi thử nghiệm. Các vết khía được lồng vào bằng cách sử dụng dao cắt để khía các mẫu thử nghiệm. Ít nhất mười mẫu được thử nghiệm để xác định các giá trị trung bình. Sau đó, các mẫu được xét nghiệm cho đến khi 50% mẫu bị nứt và được báo cáo dưới dạng ESCR (F50).

ESCR của nắp hoặc khả năng chịu ứng suất nứt của nắp: 10 nắp được đậy kín lên các chai PET với thể tích khí bên trong ở 4.2 GV CO₂ bằng cách sử dụng tỷ lệ theo lý thuyết giữa natri bicacbonat và axit xitric. Sau khi điều chế 1 ngày, các chai PET với nắp đã được vận chuyển được hóa già trong tủ sấy ở nhiệt độ 38°C. Ứng suất nứt trên nắp sẽ được kiểm tra hàng ngày bằng kính hiển vi quang học, và ghi lại thời gian (ngày) mà xuất hiện vết nứt.

Thử nghiệm dòng xoắn ốc: Thử nghiệm dòng xoắn ốc được thực hiện bằng thiết bị đúc phun Fanuc Roboshot S2000i 100B với khuôn xoắn ốc ở các nhiệt độ khác nhau 190°C và áp suất phun không đổi là 1000 ba (1000x10⁺² kPa). Độ dày của mẫu thử nghiệm là 1 mm. Sau khi điều hòa mẫu trong 24 giờ, đo chiều dài dòng xoắn ốc (mm).

Mô đun uốn và độ bền uốn: Mẫu thử nghiệm được điều chế và tiến hành thử nghiệm theo ASTM D 790. Thử nghiệm uốn được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị thử nghiệm hành tinh được trang bị ba điểm uốn cố định.

Độ bền chống va đập IZOD: Thử nghiệm độ bền chống va đập IZOD được thực hiện theo ASTM D 256 để xác định độ bền chống va đập của vật liệu. Năng lượng va đập của nó được xác định. Mẫu đã khía thường được sử dụng để xác định năng lượng va đập ở nhiệt độ 23°C.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ cho sáng chế này được minh họa như được thể hiện trong Bảng 1, 2 và 3.

Ví dụ 1-2 (So sánh)

Các nhựa của Ví dụ 1 và 2 là các nhựa so sánh mà là hỗn hợp polyetylen hai hình thái được tạo ra từ chất xúc tác Ziegler-Natta. Nhựa của Ví dụ 1 là polyetylen ELTEX® Superstress hai hình thái thương phẩm CAP602 (Ineos).

Nhựa của Ví dụ 2 là hỗn hợp polyetylen hai hình thái mà được polymeize hóa theo điều kiện trong Bảng 1.

Ví dụ 3-5 (theo sáng chế)

Nhựa của các Ví dụ 3 đến 5 là hỗn hợp polyme hai hình thái theo sáng chế. Nhựa của Ví dụ 5 bao gồm 100ppm chất tạo hạt nhân (Hyperform HPN-20E®). Các đặc tính của hỗn hợp polyetylen được sử dụng trong các Ví dụ đối chứng 1 và 2 và Ví dụ theo sáng chế 3-5 được thể hiện trong Bảng 2 dưới đây.

Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3 chỉ ra rằng các mẫu theo sáng chế có ICHT nhỏ hơn 10 phút. Hỗn hợp theo sáng chế polyetylen tạo ra tốc độ kết tinh nhanh hơn và đặc tính về độ bền ứng suất nứt tốt hơn đo được bằng FNCT và ESCR (phương pháp B; F50) so với hỗn hợp của các Ví dụ đối chứng.

Trong Ví dụ 3 và 4 và Ví dụ đối chứng 1, hỗn hợp polyetylen tương ứng với MFR₂ thông thường và tỷ trọng của nắp có ren được tổng hợp. Như được thể hiện trong Bảng 3, hỗn hợp của Ví dụ 3 và 4 có khối lượng phân tử (Mw) của copolyme etylen cao hơn, sự phân bố khối lượng phân tử rộng hơn như được chỉ ra bằng chỉ số đa phân tán (PDI) và độ nhớt cao hơn ở tần suất góc 0,01 [1/s]. Các đặc tính bao gồm bán thời gian kết tinh đẳng nhiệt (ICT), khả năng chịu ứng suất nứt đo được bằng FNCT và dòng xoắn ốc là vượt trội so với mẫu so sánh. ESCR của nắp là tương đương với nhau.

Trong Ví dụ 5 và Ví dụ đối chứng 2, chất tạo hạt nhân được gọi là HPN20E® được bổ sung trong Ví dụ 5. Hỗn hợp của Ví dụ 2 được kiểm soát về sự phân bố khối lượng phân tử hẹp bằng cách làm tăng khối lượng phân tử polyhomopolyme etylen. Đặc tính vật lý, đặc biệt là môđun uốn, là tương đương nhau ở cả hai Ví dụ. Tuy nhiên, hỗn hợp của Ví dụ 5 có sự cải thiện đáng kể về bán thời gian kết tinh và FNCT, ESCR F50 và độ bền chống va đập tốt hơn.

Bảng 1: Điều kiện polyme hoá

Thông số quy trình	Đơn vị	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5
Homopolyme etylen					

Nhiệt độ	(°C)	80-90	80-90	80-90	80-90
Áp suất	Bar	4,5-5,0	5,5-6,1	7,0-7,5	7,0-7,5
Tốc độ chảy của hexan	Ton/h	13,5	13,0	12,9	12,9
Tốc độ chảy của etylen	l/h	635	611	605	605
Tốc độ chảy của hydro	Nm ³ /h	46,5	69,0	106,5	106,5
Tốc độ chảy của chất xúc tác	g-cat/h	310	510	800	800
Năng suất	l/h	622	599	593	593
Copolyme etylen					
Nhiệt độ	(°C)	75-85	70-80	70-80	70-80
Áp suất	Bar	3,5	3,5	3,0	3,0
Tốc độ chảy của hexan	Ton/h	16,2	16,7	16,8	16,8
Tốc độ chảy của etylen	l/h	1947	2025	2046	2046
Tốc độ chảy của hydro	Nm ³ /h	5,1	7,8	2,0	2,0
Co-monomer	kg/h	224,2	404,5	330,5	330,5
Năng suất	l/h	1908	1984	2005	2005
Comonomer		Butene	Butene	Butene	Butene

Bảng 2. Hỗn hợp polyme.

Tính chất	Ví dụ 1 (So sánh)	Ví dụ 2 (So sánh)	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5
Homopolyme etylen					
Mw của homopolyme (g/mol)	-	70,351	-	52,264	53,597
Copolyme etylen					

MFR₂ (g/10 phút)	0,77	0,89	0,78	0,74	0,72
Tỷ trọng (g/cm ³)	0,9563	0,9574	0,9555	0,9553	0,9560
Comonome	Butene	Butene	Butene	Butene	Butene
Hàm lượng comonome (%mol)	0,46	0,44	0,60	0,63	0,65
Mw của copolyme (g/mol)	144,153	132,729	157,025	159,398	157,836
PDI	17	11	15	18	18
η_{0,01} (Pa.s)	18,184	19,322	22,371	22,964	24,420

Bảng 3. Đặc tính của polyme

Tính chất	Ví dụ 1 (So sánh)	Ví dụ 2 (So sánh)	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5
ICHT (phút)	11	4	9	8	2
FNCT @ 5,78 MPa, 50°C (giờ)	87	32	60	81	68
ESCR, F50 (giờ)	240	96	216	364	>1000
ESCR của nắp (ngày)	>28	N/A	>28	>28	14
Độ dài dòng xoắn óc @190°C (mm)	183	270	262	241	238
Môđun uốn (kg/cm ²)	10,842	11,154	11,736	10,914	11,338

Độ bền uốn (kg/cm²)	334	349	357	330	348
Độ bền chống va đập IZOD @23°C (kg.cm/cm)	12	9	10	12	12

Các dấu hiệu được đề cập đến trong phần mô tả trên đây và trong phần Yêu cầu bảo hộ có thể, cả riêng rẽ và ở dạng kết hợp bất kỳ là cần thiết để thực hiện sáng chế ở các dạng khác nhau của nó.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp polyme bao gồm homopolyme etylen và copolyme etylen chứa comonome với lượng ít nhất là 0,55% mol tính theo tổng lượng monome trong copolyme etylen, trong đó copolyme etylen có khối lượng phân tử trung bình khối cao hơn so với homopolyme etylen, hỗn hợp polyme có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,950 đến 0,965 g/cm³ được đo theo ASTM D 1505, tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ ít nhất là 0,3 g/10 phút được đo theo ASTM D 1238, khối lượng phân tử trung bình khối ít nhất là 100.000 g/mol, độ nhớt ở tần suất góc là 0,01 [1/s], $\eta_{0,01}$, ít nhất là 20.000 Pa.s đo được bằng cách sử dụng mẫu lưu biến kế ứng suất có kiểm soát MCR-301 của Anton-Paar với hình học là Đĩa-Đĩa đường kính 25 mm ở khoảng cách đo 1 mm, lực cắt dao động động thực hiện ở tần suất góc (ω) 0,01-600 rad/giây ở 190°C trong điều kiện khí nitơ, việc điều chế mẫu được thực hiện với đĩa tròn 25 mm bằng cách đúc ép ở 190°C và độ nhớt ở 0,01 [1/s] ($\eta_{0,01}$) thu được từ độ nhớt phức ở tốc độ dịch chuyển riêng 0,01 [1/s];

trong đó

hỗn hợp polyme có bán thời gian kết tinh đẳng nhiệt, nhỏ hơn 10 phút ở 123°C, trong đó bán thời gian kết tinh đẳng nhiệt ở 123°C được đo bằng DSC trong các điều kiện sau: làm nóng mẫu từ 30°C đến 200°C ở tốc độ làm nóng là 50°C/phút và giữ trong 5 phút, sau đó làm nguội nó xuống 123°C ở tốc độ làm nguội 50°C/phút và giữ trong 60 phút; và thử nghiệm dãn tự động (Full Notch Creep Test - FNCT) là ít nhất 60 giờ theo ISO 16770; comonome được chọn từ nhóm bao gồm alpha-olefin có 4 đến 10 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-hepten, 1-octen hoặc hỗn hợp của chúng;

trong đó, lượng co-monome nằm trong khoảng từ 0,55% mol đến 1,5% mol, tính theo tổng lượng monome trong copolyme etylen;

trong đó tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ của hỗn hợp polyme nằm trong khoảng từ 0,3 đến 2,0 g/10 phút.

2. Hỗn hợp polyme theo điểm 1, trong đó hỗn hợp polyme này có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 100.000 g/mol đến 300.000 g/mol.

3. Hỗn hợp polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyetylen có chỉ số đa phân tán nằm trong khoảng từ 13 đến 23.

4. Hỗn hợp polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa homopolyme etylen và copolyme etylen trong hỗn hợp polyme nằm trong khoảng từ 45:55 đến 55:45.
5. Hỗn hợp polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp này còn chứa chất tạo hạt nhân.
6. Hỗn hợp polyme theo điểm 5, trong đó chất tạo hạt nhân được chọn từ axit xyclohexan đicarboxylic, muối canxi, muối kẽm, kẽm stearat và hỗn hợp của chúng.
7. Hỗn hợp polyme theo điểm 6, trong đó muối canxi được chọn từ canxi hexahydrophthalat hoặc canxi glyxerolat, và/hoặc trong đó muối kẽm được chọn từ kẽm hexahydrophthalat hoặc kẽm glyxerolat.
8. Dụng cụ đập kín đồ chứa làm bằng hỗn hợp polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.
9. Dụng cụ đập kín đồ chứa theo điểm 8, trong đó dụng cụ đập kín đồ chứa này thu được bằng phương pháp đúc phun hoặc đúc ép.