



(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



1-0038446

(51)⁸ C08L 23/06; C08F 210/14; C08L 23/08; (13) B
C08F 110/02; C08F 210/16

-
- (21) 1-2019-01250 (22) 08/09/2017
(86) PCT/EP2017/072595 08/09/2017 (87) WO2018/046668 15/03/2018
(30) 16188326.9 12/09/2016 EP
(45) 25/01/2024 430 (43) 25/06/2019 375A
(73) 1. THAI POLYETHYLENE CO., LTD. (TH)
1 Siam Cement Road, Bangsue Sub-District, Bangsue District, 10800 Bangkok, Thailand
2. SCG CHEMICALS CO., LTD. (TH)
1 Siam Cement Road, Bangsue Sub-District, Bangsue District, 10800 Bangkok, Thailand
(72) SUCHAO-IN Natthaporn (TH); KLOMKAMOL Warachad (TH);
SAMPHAWAMONTRI Patcharin (TH).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)
-

(54) HỖN HỢP POLYETYLEN HAI HÌNH THÁI VÀ ỐNG LÀM BẰNG HỖN HỢP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen hai hình thái bao gồm phân đoạn homopolyme polyetylen khối lượng phân tử thấp và phân đoạn copolyme polyetylen khối lượng phân tử cao có lượng comonome C4 đến C10 α -olefin nằm trong khoảng từ 0,25 đến 3% mol tính theo tổng monome chứa trong phân đoạn comonome polyetylen khối lượng phân tử cao, trong đó lượng polyetylen khối lượng phân tử thấp nằm trong khoảng từ 50 đến 60% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyetylen hai hình thái; và hỗn hợp polyetylen hai hình thái có phân đoạn hòa tan theo phép phân tách tăng nhiệt độ trong 1,2,4-triclobenzen với 300 ppm của hydroxytoluen được butyl hóa ở 150°C là nhỏ hơn 6% khối lượng; và ống làm bằng hỗn hợp này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen hai hình thái và ống làm bằng hỗn hợp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Rất nhiều loại ống polyetylen là đã biết trong tình trạng kỹ thuật này. Ống polyetylen được phổ biến rộng rãi cho các ứng dụng công nghiệp, như cung cấp khí đốt và chất lỏng. Mặc dù có nhiều hỗn hợp polyetylen khác nhau đã biết trong tình trạng kỹ thuật này, vẫn cần tạo ra hỗn hợp polyetylen mới có thể được sử dụng để tạo ra ống và rất hữu ích để cải thiện các tính chất của chúng.

Sau khi ra mắt PE100, vật liệu này đã được cải tiến và phát triển hơn nữa đối về các tính chất khác liên quan đến việc sản xuất kích thước lớn hơn và độ dày thành cao hơn. Do độ dày thành cao, các nhà sản xuất gặp vấn đề với độ võng của vật liệu trong quá trình ép đùn. Độ võng thấp của PE100 sau đó đã được phát triển.

Vài năm trước, vật liệu PE100 có các yêu cầu mới tập trung vào các tính chất của ống liên quan đến sự lan truyền vết nứt do việc xử lý khắc nghiệt trong quá trình kéo ống qua mặt đất. Nó là vật liệu có độ bền với vết nứt do ứng suất (RC) cao mà ngăn chặn được tiến trình của vết nứt bằng cách giảm tỷ trọng. Điều này có nghĩa là các rãnh bất kỳ phát triển trong quá trình cài đặt sẽ ít có khả năng khơi mào các vết nứt hơn và tốc độ phát triển của vết nứt bất kỳ xảy ra sẽ được giảm đáng kể. Điểm khác biệt chính là sự tuyệt vời của đặc tính độ bền với sự phát triển chậm của vết nứt (slow crack growth - SCG) lên đến hơn 1 năm so với PE100 thế hệ thứ 3 chỉ trong 500 giờ.

US 2010/0092709 A1 đề cập đến nhựa polyetylen nhiều hình thái hữu ích để sản xuất ống có thành dày được tạo ra trong quy trình trong đó giai đoạn thứ hai của quy trình là quá trình copolyme hóa được thực hiện ở nhiệt độ cao với tỷ lệ giữa comonome và etylen thấp và tỷ lệ giữa hydro và etylen thấp.

US 2010/0035008 A1 đề cập đến ống hoặc vật phẩm ống phụ trợ làm bằng hỗn hợp polyetylen mà được tạo ra bằng phân đoạn homo- hoặc copolyme etylen thứ nhất

và phân đoạn homo- hoặc copolyme etylen thứ hai, trong đó phân đoạn thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình thấp hơn so với phân đoạn thứ hai.

US 2009/0304966 A1 đề cập đến nhựa polyetylen hai hình thái thích hợp để sử dụng trong các ứng dụng nhựa dùng cho ống được tạo ra trong quy trình polyme hóa huyền phù đặc dạng tầng hai bình phản ứng bằng cách sử dụng hệ xúc tác Ziegler-Natta với sự có mặt của chất cải biến alkoxysilan.

WO 2008/006487 A1 đề cập đến hỗn hợp polyetylen có tỷ trọng là ít nhất $0,946 \text{ g/cm}^3$ và chỉ số dòng nóng chảy MI_5 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2 g/10 phút bao gồm hai phân đoạn polyetylen khác nhau.

WO 2013/101767 A2 đề cập đến hỗn hợp polyme polyetylen hai hình thái tỷ trọng cao có tỷ trọng là khoảng $0,945 \text{ g/cm}^3$, bao gồm hai polyme polyetylen khác nhau với tỷ trọng khác nhau.

EP 1 041 113 A1 đề cập đến hỗn hợp polyetylen nhiều hình thái tỷ trọng cao bao gồm ít nhất 20% khối lượng của phân đoạn khối lượng phân tử cao có tỷ trọng là $0,930 \text{ g/cm}^3$ hoặc nhỏ hơn và chỉ số nóng chảy ở tải trọng cao là 0,40 g/10 phút hoặc nhỏ hơn.

Mặc dù đã biết và sử dụng nhiều thành phần của ống, vẫn cần có các vật liệu bền cải thiện, đặc biệt là các vật liệu dùng trong dịch vụ ống truyền tải và phân phối cho khí và nước. Mong muốn các vật liệu này có tuổi thọ cải thiện và/hoặc độ bền lâu dài.

Đối với các tính chất của polyme, tỷ trọng của polyetylen càng cao thì độ bền chịu áp suất thủy tĩnh theo thời gian dài càng cao. Để cải thiện khả năng chống nứt do ứng suất của ống polyetylen, cần tăng khối lượng phân tử hoặc giảm tỷ trọng của polyme. Khi tỷ trọng giảm, độ cứng của polyetylen bị suy giảm một cách bất lợi.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Nói cách khác, mục đích của sáng chế là đề xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái khắc phục được nhược điểm của giải pháp kỹ thuật đã biết, đặc biệt là hỗn hợp có thể được sử dụng để sản xuất ống và phù hợp để cải thiện khả năng chịu áp lực và sự phát triển chậm của vết nứt (SCG) của chúng.

Mục đích này đạt được bằng hỗn hợp polyetylen hai hình thái bao gồm phân đoạn homopolyme polyetylen khối lượng phân tử thấp và phân đoạn copolyme polyetylen khối lượng phân tử cao có lượng comonome C4 đến C10 α -olefin nằm trong khoảng từ 0,25 đến 3%mol tính theo tổng monome chứa trong phân đoạn comonome polyetylen khối lượng phân tử cao, trong đó lượng polyetylen khối lượng phân tử thấp nằm trong khoảng 50-60% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyetylen hai hình thái; và hỗn hợp polyetylen hai hình thái có phân đoạn hòa tan theo phép phân tách tăng nhiệt độ, TREF, trong 1,2,4-triclobenzen với 300 ppm của hydroxytoluen được butyl hóa ở 150°C là nhỏ hơn 6% khối lượng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thuật ngữ “hydroxytoluen được butyl hóa” đề cập đến 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol.

Cụ thể, sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách chọn lọc thiết kế polyme cụ thể, có thể thu được nhựa có độ bền với vết nứt do ứng suất tuyệt vời với các đặc tính khác phù hợp với PE112RC.

Polyme hai hình thái liên quan đến vật liệu polyme, về nguyên tắc, cấu thành từ hai polyme được trộn kỹ (tức là phân đoạn polyme thứ nhất được trộn với phân đoạn polyme thứ hai) có khối lượng phân tử khác nhau, đặc biệt là có khối lượng phân tử trung bình khối khác nhau.

Thuật ngữ polyetylen khối lượng phân tử thấp đề cập đến polyetylen, tốt hơn là homopolyme polyetylen, có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 25.000 đến 80.000 g/mol.

Thuật ngữ polyetylen khối lượng phân tử cao đề cập đến polyetylen (hoặc copolyme polyetylen) có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 130.000 đến 1.200.000 g/mol.

Homopolyme là polyme chỉ cấu thành từ một loại đơn vị monome. Tương tự, copolyme là polyme được tạo ra từ hơn một đơn vị comonome. Copolyme polyetylen theo sáng chế được tạo ra bằng cách trộn monome etylen với 0,25 đến 3 mol% của α -olefin khác.

Khối lượng phân tử trung bình khối của hỗn hợp polyetylen hai hình thái (hoặc hợp phần tương ứng của chúng) được xác định bằng cách sử dụng sắc ký thẩm gel (gel permeation chromatography - GPC). Nhằm mục đích này, khoảng 8 mg mẫu được hòa tan trong 80 ml 1,2,4-triclobenzen ở 160°C trong 90 phút. Sau đó, dung dịch mẫu, 200 µl, được bơm vào GPC ở nhiệt độ cao với IR5, bộ dò hồng ngoại (Polymer Char, Tây Ban Nha) với tốc độ dòng là 0,5 ml/phút ở 145°C trong vùng cột và 160°C trong vùng dò. Dữ liệu thu được bằng cách này được xử lý bằng phần mềm GPC One® Polymer Char, Tây Ban Nha.

Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp polyetylen hai hình thái có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,945 đến 0,965 g/cm³, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,952 đến 0,965 g/cm³ và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,955 đến 0,963 g/cm³, và MI₅ nằm trong khoảng từ 0,10 đến 0,50 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,35 g/cm³ và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,18 đến 0,28 g/cm³.

Tỷ trọng của hỗn hợp polyetylen (hoặc hợp phần của nó) được đo bằng cách quan sát mức mà tại đó viên nhúng chìm trong ống gradient cột chất lỏng, so với chuẩn của tỷ trọng đã biết. Phương pháp này là xác định chất dẻo rắn sau khi nung bằng nhiệt ở 120°C theo ISO 1183.

Chỉ số dòng nóng chảy (MI₅) được xác định theo ISO 1133 và được hiển thị theo g/10 phút và mô tả độ chảy của polyme trong điều kiện thử nghiệm ở 190°C với mức tải trọng là 5 kg.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen hai hình thái bao gồm từ 50 đến 60% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyetylen hai hình thái của phân đoạn homopolyme polyetylen khối lượng phân tử thấp và từ 40 đến 50% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyetylen hai hình thái của phân đoạn copolyme polyetylen khối lượng phân tử cao.

Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp polyetylen hai hình thái có phân đoạn hòa tan theo phép phân tách tăng nhiệt độ trong 1,2,4-triclobenzen với 300 ppm của hydroxytoluen được butyl hóa ở 150°C nằm trong khoảng từ 2 đến 5,9% khối lượng.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen hai hình thái có phân đoạn hòa tan theo phép phân tách tăng nhiệt độ trong 1,2,4-triclobenzen với 300 ppm của hydroxytoluen được butyl hóa ở 150°C nằm trong khoảng từ 3 đến 5,9% khối lượng.

Tốt hơn là, phân đoạn copolyme polyetylen khối lượng phân tử cao có lượng comonome C4 đến C10 α -olefin nằm trong khoảng từ 0,25 đến 2% mol tính theo tổng monome chứa trong phân đoạn comonome polyetylen khối lượng phân tử cao.

Tốt hơn nữa là, phân đoạn copolyme polyetylen khối lượng phân tử cao có lượng comonome C4 đến C10 α -olefin nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1% mol tính theo tổng monome chứa trong phân đoạn comonome polyetylen khối lượng phân tử cao.

Còn tốt hơn nữa là, polyetylen khối lượng phân tử thấp nằm trong khoảng từ 50 đến 55% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyetylen hai hình thái.

Ngoài ra, tốt hơn nữa là, polyetylen khối lượng phân tử cao nằm trong khoảng từ 45 đến 50% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyetylen hai hình thái.

Còn tốt hơn nữa là, comonome C4 đến C10 α -olefin được chọn từ 1-buten, 1-hexen, 1-octen, 1-đexen hoặc hỗn hợp của chúng, tốt hơn là 1-hexen.

Cuối cùng, mục đích này đạt được bằng ống làm bằng hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo sáng chế.

Về vấn đề này, tốt hơn nữa là, ống về cơ bản làm bằng hỗn hợp polyetylen hai hình thái, có nghĩa là ống này, ngoài hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo sáng chế, chỉ bao gồm các hợp phần có dạng và với lượng không ảnh hưởng đáng kể đến các đặc tính của ống, cụ thể là đối với khả năng chịu áp suất và sự phát triển chậm của vết nứt. Đặc biệt tốt hơn là, ống theo sáng chế cấu thành từ hỗn hợp polyetylen hai hình thái.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, cụ thể là đối với hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo sáng chế cũng như đối với ống theo sáng chế được làm bằng hỗn hợp này, “bao gồm” là “cấu thành từ”.

Các phương án nêu trên được đề cập là kết quả ưu tiên về các đặc tính được cải thiện hơn nữa về khả năng chịu áp suất cao và về sự phát triển chậm của vết nứt được cải thiện hơn nữa.

Theo sáng chế, ống có tiết diện dạng ống hoặc hình trụ rỗng, thông thường nhưng không nhất thiết phải có tiết diện tròn, được sử dụng chủ yếu để vận chuyển các

chất có thể chảy - chất lỏng và chất khí (dịch lỏng), huyền phù đặc, bột và lượng chất rắn nhỏ - từ nơi này đến nơi khác.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng, hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo sáng chế cho phép tạo ra ống có các đặc tính cơ học được cải thiện.

Monopolyme polyetylen khối lượng phân tử thấp (LMW) được sử dụng trong hỗn hợp theo sáng chế có phân đoạn hòa tan riêng trong phép đo TREF trong quá trình polyme hóa là một trong các yếu tố quan trọng để kiểm soát sự cân bằng của khả năng chịu áp suất và SCG. Việc tách polyme LMW là một trong những bước độc đáo trong polyme hóa bằng quy trình huyền phù đặc. Các tác giả sáng chế sử dụng quy trình này để tạo ra polyme HDPE.

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn bằng cách dựa vào các ví dụ cụ thể trong đó các phương án theo sáng chế được thể hiện và so sánh với các ví dụ của tình trạng kỹ thuật (Ví dụ đối chứng).

Định nghĩa và phương pháp đo

a) Tỷ trọng

Tỷ trọng được đo theo ISO 1183 và được thể hiện bằng đơn vị g/cm^3 .

b) Chỉ số dòng nóng chảy

Chỉ số dòng nóng chảy (MI) được xác định theo ISO1133 ở 190°C và được hiển thị theo g/10 phút. Tải trọng trong điều kiện tốc độ dòng nóng chảy được xác định và được hiển thị dưới dạng chỉ số dưới, ví dụ, MI_2 được đo trong điều kiện tải trọng là 2,16 kg, MI_5 được đo trong điều kiện tải trọng 5 kg.

c) Lượng comonome

^{13}C -NMR định lượng được sử dụng để xác định lượng comonome trong copolyme polyetylen. Các tín hiệu đặc trưng tương ứng với việc kết hợp của buten-1 và/hoặc hexen-1 được nhận diện và tính toán để thu được lượng comonome trong polyme.

d) Kết tinh

Độ kết tinh thường được sử dụng để mô tả đặc tính bằng phép đo nhiệt quét vi sai (DSC) theo tiêu chuẩn ASTM D 3418. Các mẫu được xác định bằng nhiệt độ cực đại và entanpy, cũng như % độ kết tinh được tính toán từ diện tích đỉnh.

e) Phân đoạn hòa tan

Thiết bị phân tách tăng nhiệt độ (TREF) với đầu dò hồng ngoại (IR) của Polymer Char S.A., Valencia, Tây Ban Nha được sử dụng để mô tả sự phân bố thành

phản hóa học của mẫu polyetylen. Khoảng 50 mg mẫu được hòa tan trong 20 ml 1,2,4-Triclobenzen với 300 ppm hydroxytoluen (BHT) ở 150°C trong 60 phút. Dung dịch được bơm vào cột TREF và để ổn định ở 95°C trong 45 phút. Sau đó, quy trình làm mát bắt đầu với tốc độ không đổi 0,5°C/phút ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 95 đến 35°C. Cột được giữ ở 35°C trong khoảng 10 phút, sau đó quá trình rửa giải phân đoạn hòa tan bắt đầu với tốc độ dòng là 1 ml/phút ở nhiệt độ này thêm trong 10 phút. Dữ liệu phân đoạn hòa tan được thu thập và đại diện cho phân đoạn vô định hình khối lượng phân tử thấp. Sau đó, quá trình rửa giải với polyme tinh thể bắt đầu với tốc độ dòng là 1,0 ml/phút ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 35°C đến 120°C với tốc độ làm nóng là 1,0°C/phút. Sắc ký TREF được tạo ra liên tục trong quá trình rửa giải bằng máy dò hồng ngoại.

f) Sắc ký thẩm gel (gel permeation chromatography - GPC)

Khoảng 8 mg mẫu được hoà tan trong 8 ml 1,2,4-triclobenzen ở 160°C trong 90 phút. Sau đó, dung dịch mẫu, 200 µl, được bơm vào GPC ở nhiệt độ cao với IR5, thiết bị dò hồng ngoại (Polymer Char, Tây Ban Nha) với tốc độ dòng là 0,5 ml/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.

g) Khối lượng phân tử và phân bố khối lượng phân tử (MWD)

Khối lượng phân tử trung bình khối (Mw), khối lượng phân tử trung bình số (Mn) và khối lượng phân tử trung bình Z (Mz) theo g/mol được phân tích bằng sắc ký thẩm gel (gel permeation chromatography - GPC). Phân bố khối lượng phân tử được tính toán bằng Mw/Mn.

h) Eta747

Độ nhớt ở ứng suất cắt 747 Pa được thực hiện trên máy đo độ quay ứng suất xoay có kiểm soát DHR-3 từ thiết bị TA. Sử dụng dạng tấm song song 25 mm và khoảng cách đo là 1,8 mm. Mẫu được làm nóng chảy trong khuôn ép ở 190°C trong 5 phút. Ứng suất dãn 747 Pa được tác động vào mẫu trong điều kiện nitơ ở 190°C. Biến dạng ứng suất (γ) được theo dõi theo hàm của thời gian. Eta747 được tính toán từ biến dạng ứng suất tại thời điểm dãn.

i) Độ bền chống va đập Charpy

Độ bền chống va đập Charpy được xác định theo ISO179 ở 23°C, 0°C và -30°C và được thể hiện bằng đơn vị kJ/m².

j) Thử nghiệm dãn tăng tốc (ACT)

Thử nghiệm này được thực hiện bằng HESSEL Ingenieurtechnik GmbH theo chuẩn PAS1075 và biểu diễn thời gian thu được theo giờ (h).

k) Khả năng chịu áp suất

Khả năng chịu áp suất được đánh giá trên ống 32 mm SDR 11 được tạo ra bằng thiết bị ép đùn CINCINNATI theo ISO 1167. Thời gian hỏng được xác định theo giờ.

1) LPL ước tính

Tuổi thọ của ống ở 50 năm được ước tính theo ISO 9080 ở nhiệt độ 20°C, 60°C và 80°C. Giới hạn dự đoán dưới (lower prediction limit - LPL) của ống đã quan sát được mức ứng suất ở ước tính 50 năm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Để tạo ra nhựa PE hai hình thái so sánh (Comp.) và theo sáng chế (Inv.), quy trình polyme hóa và công đoạn thường giống như của quy trình huyền phù đặc CX. Also, chất xúc tác Ziegler-Natta được sử dụng. Dạng comonome được dùng bằng 1-hexen. Tuy nhiên, các điều kiện vận hành phải tối ưu hóa với thiết kế polyme.

Chất xúc tác polyme hóa bao gồm chất xúc tác kết hợp của kim loại chuyển tiếp được gọi là Ziegler-Natta (ZN). Chất xúc tác Ziegler-Natta có bán trên thị trường được sử dụng. Nhựa polyetylen hai hình thái, dưới đây được gọi là nhựa cơ sở, được tạo ra phù hợp với quy trình polyme hóa huyền phù đặc dạng tầng hai giai đoạn và có tỷ lệ thành phần giữa a) HDPE khối lượng phân tử thấp (LMW) có MI_2 nằm trong khoảng từ 100 đến 700 g/10 phút, và tỷ trọng $\geq 0,970 \text{ g/cm}^3$ và b) HDPE khối lượng phân tử cao hai hình thái (khối lượng phân tử cao - HMW) chứa LMW từ bình phản ứng thứ nhất và có MFR_5 là 0,20-0,340 g/10 phút và tỷ trọng là 0,945-0,965 g/cm^3 . Nhựa HDPE LMW là homopolyme được polyme hóa trong bình phản ứng thứ nhất khi không có mặt comonome. Nhựa PE HMW được tạo ra trong bình phản ứng thứ hai là copolyme chứa lượng 1-hexen nằm trong khoảng từ 0,5 – 1,0%mol. Nhựa hai hình thái chứa từ 50 đến 60% khối lượng của phân đoạn homopolyme polyetylen thứ nhất và từ 40 đến 50% khối lượng của phân đoạn copolyme polyetylen thứ hai.

Sản phẩm PE hai hình thái thu được từ bình phản ứng thứ hai được làm khô và bột thu được được chuyển đến bước vận hành hoàn thiện mà tại đó nó được kết hợp với muối than 2-2,5% khối lượng trong thiết bị ép đùn ở 210°C trong điều kiện khí quyển nitơ với 2000 ppm Ca/Zn stearat và 3000 ppm chất làm ổn định phenol/phosphat cản trở và, sau đó được ép viên. Tỷ trọng và MI thu được bằng cách sử dụng nhựa đã ép viên.

Ống bằng chất dẻo được tạo ra bằng polyme được đúc ép đùn qua khuôn đúc hình khuyên. Ống được tạo ra bằng cách đưa sản phẩm đúc ép đùn này qua ống định cỡ

và sau đó vào thùng làm mát tại đó nước được phun lên bề mặt bên ngoài. Quá trình hóa rắn tiến hành từ bề mặt bên ngoài hướng vào bên trong theo kiểu tỏa tròn.

Điều kiện polyme hóa và các đặc tính polyme được thể hiện lần lượt trong Bảng 1-2. Kết quả thử nghiệm và phân tích được đưa vào và ghi lại đối với hợp chất.

Bảng 1. Điều kiện polyme hóa của hợp chất của Ví dụ đối chứng và Ví dụ theo sáng chế.

Đặc tính	Đơn vị	Mẫu				
		Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Inv.1	Inv.2
Homopolyme						
Tỷ lệ phân tách	%	53-55	53-55	58-60	54-56	51-53
Nhiệt độ	°C	81-85	81-85	81-85	81-85	81-85
Áp suất	MPa	0,6-0,65	0,6-0,65	0,6-0,65	0,75-0,8	0,6-0,65
Tốc độ dòng Hexan	L/h	75,79	75,79	77,79	44,8	49,38
Tốc độ dòng Etylen	L/h	1507,4	1507,4	1932,5	1243,7	1621,8
Tốc độ dòng đyđrô	NL/h	1276,24	1276,24	286,64	443	239,4
Tốc độ dòng chất xúc tác	g/h	4,05	4,05	4,26	3,03	2,68
Copolyme						
Tỷ lệ phân tách	%	45-46	45-46	39-40	45-46	46-48
Nhiệt độ	°C	70-75	70-75	68-70	68-70	67-69
Áp suất	MPa	0,15-0,3	0,15-0,3	0,15-0,3	0,15-0,3	0,15-0,3
Tốc độ dòng Hexan	L/h	71,0	71,0	80,9	88,0	65,6
Tốc độ dòng Etylen	L/h	2178,2	2178,2	2282,6	2804,0	3597,0
Tốc độ dòng đyđrô	NL/h	148,87	148,87	115,01	1,77	1,57
Comonome	Kg/h	0,991	0,991	1,25	1,15	2,15
Dạng comonome	-	Hx-1	Hx-1	Hx-1	Hx-1	Hx-1

Tất cả các hợp chất của Ví dụ so sánh và Ví dụ theo sáng chế được tạo ra bằng cách sử dụng các điều kiện polyme hóa khác nhau. Lượng polyme thấp được điều chỉnh bằng cách thay đổi điều kiện tách bằng ly tâm giữa bột polyme và chất rửa giải trong huyền phù đặc. Ví dụ 1 và 2 theo sáng chế, thể hiện khả năng chịu áp suất cao ở 20°C ở ứng suất tiếp tuyến khác nhau nằm trong khoảng từ 12,0 đến 13,2 MPa. Đặc tính SCG được thể hiện bằng kết quả của thử nghiệm vết nứt nhanh (ACT) của hợp chất 1-3 và 1-2 theo sáng chế là tỷ lệ nghịch tuyến tính với lượng polyme thấp được chỉ ra bởi phân đoạn hòa tan từ phép đo TREF. Từ các kết quả ACT bởi Hessel, Germany là hơn 1000 giờ phù hợp với mối tương quan của thử nghiệm rão được cắt rãnh hoàn toàn (Full Notched Creep Test - FNCT) trong hơn 8760 giờ. Theo các phương án nhất định, hỗn hợp theo sáng chế thu được đáp ứng thiết kế của PE112RC. Tất cả các kết quả này chỉ ra dấu hiệu và ưu điểm khác biệt của hỗn hợp copolyme etylen theo sáng chế so với tình trạng kỹ thuật.

Bảng 2. Các đặc tính polyme của Ví dụ 1, Ví dụ 2 và Ví dụ đối chứng.

Đặc tính	Đơn vị	Mẫu				
		Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Inv.1	Inv.2
Homopolyme						
MFR ₂	g/10 phút	670	620	232	556	340
Copolyme						
Tỷ trọng	g/cm ³	0,963	0,962	0,963	0,962	0,959
MFR ₅	g/10 phút	0,24	0,27	0,22	0,2	0,21
Lượng 1-hexen	%mol	0,71	0,7	0,62	0,78	0,77
Độ kết tinh	%	59,2	61,37	60,1	63	59,72
Phân đoạn hòa tan bởi TREF	% khối lượng	10,3	10	9,1	5,5	3,5
Mw	g/mol	231043	225450	233430	263166	267811
Mn	g/mol	6860	6937	7991	8679	10136
Mz	g/mol	1363644	1294832	1612888	1910970	186469
MWD	-	33,7	32,5	29,2	30,3	26,4
Eta747	Pa.s	723	716	1211	1017	842
Va đập Charpy (23°C)	kJ/m ²	21,73	23,453	22,9	30,77	33,69
Va đập Charpy (0°C)	kJ/m ²	15,586	17,817	13,9	22,47	25,46
Va đập Charpy	kJ/m ²	8,104	7,617	6,5	10,9	11,37

(-30°C)						
ACT	H	84,6	102,2	335,6	1001	1160
Khả năng chịu áp suất ở 20°C						
13,0 MPa	H	58	NA	87	627	NA
12,8 MPa	H	89	NA	155	766	NA
12,6 MPa	H	152	NA	260	1273	NA
12,4 MPa	H	203	NA	264	2522	NA
12,0 MPa	H	548	NA	728	> 4200	NA
LPL ước tính ở 50 năm	MPa	NA	NA	NA	> 11,2	NA

Các dấu hiệu được đề cập đến trong phần mô tả trên đây và trong yêu cầu bảo hộ có thể, cả riêng rẽ lẫn ở dạng kết hợp bất kỳ, là vật liệu giúp hiểu rõ sáng chế ở các dạng khác nhau của nó.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái chứa phân đoạn homopolyme polyetylen khối lượng phân tử thấp và phân đoạn copolyme polyetylen khối lượng phân tử cao có hàm lượng comonome C_4 đến C_{10} α -olefin nằm trong khoảng từ 0,25 đến 3% mol tính theo tổng monome chứa trong phân đoạn comonome polyetylen khối lượng phân tử cao, trong đó:

hàm lượng polyetylen khối lượng phân tử thấp nằm trong khoảng từ 50 đến 60% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyetylen hai hình thái; và

hỗn hợp polyetylen hai hình thái có phân đoạn hòa tan theo phép phân tách tăng nhiệt độ trong 1,2,4-triclobenzen với 300 ppm hydroxytoluen được butyl hóa ở 150°C là nhỏ hơn 6% khối lượng.

2. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 1, trong đó hỗn hợp polyetylen hai hình thái có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,945 đến 0,965 g/cm³ và MI₅ nằm trong khoảng từ 0,10 đến 0,50 g/10 phút.

3. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 1, trong đó hỗn hợp polyetylen hai hình thái chứa 50 đến 60% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyetylen hai hình thái là phân đoạn homopolyme polyetylen khối lượng phân tử thấp và 40 đến 50% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyetylen hai hình thái là phân đoạn copolyme polyetylen khối lượng phân tử cao.

4. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 1, trong đó hỗn hợp polyetylen hai hình thái có phân đoạn hòa tan theo phép phân tách tăng nhiệt độ trong 1,2,4-triclobenzen với 300 ppm hydroxytoluen được butyl hóa ở 150°C là nằm trong khoảng từ 2 đến 5,9% khối lượng.

5. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 1, trong đó hỗn hợp polyetylen hai hình thái có phân đoạn hòa tan theo phép phân tách tăng nhiệt độ trong 1,2,4-triclobenzen với 300 ppm hydroxytoluen được butyl hóa ở 150°C là nằm trong khoảng từ 3 đến 5,9% khối lượng.

6. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 1, trong đó phân đoạn copolyme polyetylen khối lượng phân tử cao có hàm lượng comonome C_4 đến C_{10} α -olefin nằm trong khoảng từ 0,25 đến 2% mol tính theo tổng monome chứa trong phân đoạn comonome polyetylen khối lượng phân tử cao.

7. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 1, trong đó phân đoạn copolyme polyetylen khối lượng phân tử cao có hàm lượng comonome C_4 đến C_{10} α -olefin nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1% mol tính theo tổng monome chứa trong phân đoạn comonome polyetylen khối lượng phân tử cao.
8. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 1, trong đó polyetylen khối lượng phân tử thấp là nằm trong khoảng từ 50 đến 55% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyetylen hai hình thái.
9. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 1, trong đó polyetylen khối lượng phân tử cao là nằm trong khoảng từ 45 đến 50% khối lượng tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyetylen hai hình thái.
10. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 1, trong đó comonome C_4 đến C_{10} α -olefin được chọn từ nhóm bao gồm 1-buten, 1-hexen, 1-octen, 1-dexen và hỗn hợp của chúng.
11. Ống làm bằng hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 1.
12. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 2, trong đó hỗn hợp này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,952 đến 0,965 g/cm³.
13. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 12, trong đó hỗn hợp này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,955 đến 0,963 g/cm³.
14. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 2, trong đó hỗn hợp này có MI_5 nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,35 g/cm³.
15. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 14, trong đó hỗn hợp này có MI_5 nằm trong khoảng từ 0,18 đến 0,28 g/cm³.
16. Hỗn hợp polyetylen hai hình thái theo điểm 10, trong đó comonome C_4 đến C_{10} α -olefin là 1-hexen.