



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

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

(11)



1-0038633

(51)⁷ C08J 5/18; C08L 23/06; C08L 23/04

(13) B

(21) 1-2019-01526

(22) 08/09/2017

(86) PCT/EP2017/072587 08/09/2017

(87) WO2018/046664 15/03/2018

(30) 16188335.0 12/09/2016 EP

(45) 26/02/2024 431

(43) 25/07/2019 376A

(73) 1. THAI POLYETHYLENE CO., LTD. (TH)

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

2. SCG CHEMICALS CO., LTD. (TH)

1 Siam Cement Road, Bangsue Sub-district, Bangsue District, Bangkok, 10800, Thailand

(72) MATTAYAN, Arunsri (TH); CHEEVASRIRUNGRUANG, Watcharee (TH);
TRAISILANUN, Saranya (TH); KLOMKAMOL, Warachad (TH).

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

(54) HỖN HỢP POLYETYLEN ĐA HÌNH THÁI MÀNG VÀ MÀNG LÀM BẰNG
HỖN HỢP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen đa hình thái gồm: (A) 40-65 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 43-52 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 44-50 phần trăm khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 20.000 đến 90.000 g/mol, trong đó polyetylen có trọng lượng phân tử thấp có MI2 nằm trong khoảng từ 500 đến 1.000 g/10 phút theo tiêu chuẩn ASTM D 1238; (B) 5-17 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 10-17 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 10-15 phần trăm khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000g/mol; và (C) 30-50 phần trăm khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 37 đến 47 phần trăm khối lượng, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 39 đến 45 phần trăm khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000g/mol, trong đó tỷ trọng của polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất và polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai nằm trong khoảng này và cả hai tỷ trọng này cũng đều nằm trong khoảng từ 0,910 đến 0,940 g/cm³; và mức phân bố trọng lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 18 đến 30, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 28, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel, màng làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

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

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu về nhựa polyetylen đang ngày càng gia tăng trong nhiều ứng dụng. Vì tính năng cao cần thiết của polyetylen đối với một chất dẻo tương đối mới, công nghệ polyme hoá đã và đang được phát triển để hỗ trợ việc tạo ra vật liệu polyme mới. Nhằm cân bằng khả năng xử lý và các đặc tính vật lý của copolyme etylen, việc phát triển quy trình polyme hoá đa hình thái đã và đang được nghiên cứu.

Trong lĩnh vực kỹ thuật này, quy trình polyme hoá polyetylen đa hình thái được dùng để tạo ra các polyme có trọng lượng phân tử khác nhau bằng cách tạo ra mỗi phân đoạn nhựa trong các thiết bị phản ứng riêng rẽ. Phân đoạn có trọng lượng phân tử thấp được tạo ra trong thiết bị phản ứng bằng cách sử dụng hydro với lượng dư để kiểm soát trọng lượng phân tử của polyme thích hợp nhằm tạo ra khả năng xử lý tốt của polyme thành phẩm. Phân đoạn có trọng lượng phân tử cao mà tác động đến các đặc tính vật lý và được tạo ra trong các điều kiện polyme hoá với nồng độ hydro thấp. Trong lĩnh vực kỹ thuật này, đã biết rằng tốt hơn là polyme có trọng lượng phân tử thấp được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Để thu được polyme đa hình thái có các đặc tính vật lý tốt, toàn bộ hydro từ thiết bị phản ứng thứ nhất cần được loại bỏ trước khi polyme đã được polyme hóa ở dạng huyền phù đặc được đưa đến thiết bị phản ứng thứ hai, nơi xảy ra quá trình tạo ra polyme có trọng lượng phân tử cao.

EP 1 655 334 A1 đề cập đến quy trình tạo ra polyme etylen đa hình thái mà được tạo ra trong quy trình nhiều giai đoạn với chất xúc tác Ziegler-Natta trên cơ sở $MgCl_2$. Các giai đoạn polyme hoá được thực hiện theo trình tự sau để trước tiên thu được polyme có trọng lượng phân tử siêu cao, tiếp đó thu được polyme có trọng lượng phân tử thấp, và cuối cùng thu được polyme có trọng lượng phân tử cao ở bước cuối. Chất xúc tác polyme hoá được nạp vào bước tiền polyme hóa để tạo ra phân đoạn có trọng lượng phân tử siêu cao.

WO 2013/144328 mô tả hỗn hợp gồm polyetylen đa hình thái có tỷ trọng cao mà được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác Ziegler-Natta dùng trong các ứng dụng

đúc. Phân đoạn nhỏ chứa polyetylen siêu cao với lượng nhỏ hơn 15% khối lượng được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ ba.

US 2009/0105422 A1 mô tả quy trình sản xuất polyetylen đa hình thái. Quy trình polyme hoá này được thực hiện trong ba thiết bị phản ứng ghép tầng, trong đó trọng lượng phân tử của polyme trong mỗi thiết bị phản ứng này được kiểm soát bởi sự có mặt của hydro. Sau đó, nồng độ của hydro trong mỗi thiết bị phản ứng được giảm bằng cách tạo ra nồng độ hydro cao nhất trong thiết bị phản ứng thứ nhất và nồng độ hydro thấp nhất trong thiết bị phản ứng thứ ba.

WO 2013/113797 mô tả quy trình sản xuất polyetylen bao gồm ba bước chính liên tiếp để polyme hóa etylen và ít nhất một α -olefin khác để lần lượt thu được polyetylen với polyme etylen có trọng lượng phân tử thấp hơn, polyme etylen có trọng lượng phân tử cao hơn thứ nhất, và polyme etylen có trọng lượng phân tử cao hơn thứ hai theo trình tự từ thiết bị phản ứng thứ nhất, thiết bị phản ứng thứ hai và thiết bị phản ứng thứ ba.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất hệ thống thiết bị phản ứng và quy trình sản xuất polyetylen đa hình thái khắc phục các nhược điểm của giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể để tăng cường tính năng của thiết bị loại bỏ hydro có trong thiết bị phản ứng như vậy.

Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái khắc phục các nhược điểm của của giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể là cải thiện các tính chất cơ học, như độ bền chịu va đập Charpy.

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

WO 2006/092377 A1 đã bộc lộ hỗn hợp đúc polyetylen dùng để sản xuất các màng thổi. Hỗn hợp này là hỗn hợp polyetylen đa hình thái gồm polyme đồng nhất và hai copolyme khác nhau. Hơn thế nữa, hỗn hợp polyme này có MFR₅ và tỷ trọng riêng.

WO 2006/092379 A1 đã mô tả hỗn hợp đúc polyetylen đa hình thái gồm polyme đồng nhất và hai copolyme khác nhau. Hỗn hợp này có MFR₅ riêng và tỷ trọng riêng và được mô tả là thích hợp để sản xuất các màng thổi.

Tuy nhiên, nhằm giải quyết các vấn đề của các giải pháp kỹ thuật đã biết, cần phải tạo ra hỗn hợp polyetylen đa hình thái để tạo ra màng và màng được tạo ra bằng cách sử dụng hỗn hợp polyetylen đa hình thái này nhằm khắc phục nhược điểm của giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể là hỗn hợp polyetylen có tỷ trọng cao dùng để sản xuất các màng thổi có các tính năng được cải thiện về năng suất, độ ổn định của bong bóng, độ bền cơ học, độ bền bịt kín và độ dai, cụ thể là để sản xuất các màng có độ dày khoảng 45 μm hoặc hơn.

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

Theo sáng chế, mục đích này đạt được bởi các đối tượng như được nêu trong các điểm yêu cầu bảo hộ độc lập. Sáng chế theo các phương án được ưu tiên là như được nêu trong các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc.

Mục đích này đạt được bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái gồm:

- (A) 40-65 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 43-52 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 44-50 phần trăm khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử thấp, trong đó polyetylen có trọng lượng phân tử thấp có MI₂ nằm trong khoảng từ 500 đến 1.000 g/10 phút theo tiêu chuẩn ASTM D 1238;
- (B) 5-17 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 10-17 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 10-15 phần trăm khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất; và
- (C) 30-50 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 37-47 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 39-45 phần trăm khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai, trong đó:

tỷ trọng của polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất và polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai nằm trong khoảng này và cả hai tỷ

trọng này cũng đều nằm trong khoảng từ 0,910 đến 0,940 g/cm³; và mức phân bố trọng lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 18 đến 30, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 28, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn là, mức phân bố trọng lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 20 đến 26, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 22 đến 24.

Tốt hơn nữa là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 150.000 đến 400.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200.000 đến 300.000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Theo phương án được ưu tiên tiếp theo, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 5.000 đến 15.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 7.000 đến 13.000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

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

Tốt hơn nữa là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có tỷ trọng ít nhất là 0,940 g/cm³, tốt hơn là có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,940 đến 0,948 g/cm³, theo tiêu chuẩn ASTM D 1505 và/hoặc MI₂ nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,10 g/10 phút.

Tốt nhất là, MI₂ nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,08 g/10 phút.

Mục đích của sáng chế còn đạt được bằng màng có độ dày nằm trong khoảng từ 40 đến 120 μ m, tốt hơn là bằng màng có độ dày nằm trong khoảng từ 45 đến 80 μ m.

Mục đích của sáng chế còn đạt được bằng cách sử dụng màng theo sáng chế làm túi công nghiệp hoặc làm màng chống thấm.

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

- (a) polyme hóa etylen trong môi trường hydrocacbon trơ trong thiết bị phản ứng thứ nhất với sự có mặt của hệ chất xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và hydro với lượng nằm trong khoảng 0,1-95% mol tính theo tổng lượng khí có mặt trong pha hơi trong thiết bị phản ứng thứ nhất để thu được polyetylen có trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình;
- (b) loại bỏ hydro trong thiết bị loại bỏ hydro với lượng nằm trong khoảng từ 98,0 đến 99,8% khối lượng có trong hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất ở áp suất nằm trong khoảng 103-145 kPa (áp suất tương đối - abs) và chuyển hỗn hợp còn lại thu được vào thiết bị phản ứng thứ hai;
- (c) polyme hóa etylen và tùy ý comonome α -olefin có 4 đến 12 nguyên tử C trong thiết bị phản ứng thứ hai với sự có mặt của hệ chất xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và với sự có mặt của hydro với lượng thu được ở bước (b) để thu được polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất dưới dạng polyme đồng nhất hoặc copolyme và chuyển hỗn hợp thu được vào thiết bị phản ứng thứ ba; và
- (d) polyme hóa etylen và tùy ý comonome α -olefin có 4 đến 12 nguyên tử C trong thiết bị phản ứng thứ ba với sự có mặt của hệ chất xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và hydro, trong đó lượng hydro trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng 0,1-70% mol, tốt hơn là 0,1-60% mol, tính theo tổng lượng khí có mặt trong pha hơi trong thiết bị phản ứng thứ ba hoặc tùy ý hầu như không có hydro để thu được polyme đồng nhất hoặc copolyme của polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thuật ngữ “hầu như không có mặt” có nghĩa là hydro chỉ có trong thiết bị phản ứng thứ ba với lượng mà không thể tránh được bởi phương tiện kỹ thuật.

Hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và thực hiện bước loại bỏ hydro trong thiết bị loại bỏ hydro chứa tất cả các thành phần rắn và lỏng thu được trong thiết bị phản ứng thứ nhất, cụ thể là polyetylen có trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình. Hơn thế nữa, hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất được làm bão hòa bằng hydro bất kể lượng hydro dùng trong thiết bị phản ứng thứ nhất.

Tốt hơn là, thực hiện việc loại bỏ hydro với lượng nằm trong khoảng từ 98,0 đến 99,8% khối lượng, và tốt hơn là từ 98,0 đến 99,5% khối lượng, tốt nhất là từ 98,0 đến 99,1% khối lượng.

Tốt hơn là, áp suất vận hành trong thiết bị loại bỏ hydro nằm trong khoảng 103-145kPa (áp suất tương đối - abs), tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 104-130 kPa (áp suất tương đối - abs), tốt nhất là nằm trong khoảng 105-115 kPa (áp suất tương đối - abs).

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

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của polyetylen có trọng lượng phân tử thấp, hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình, polyetylen có trọng lượng phân tử cao và polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao được mô tả trong bản mô tả này lần lượt nằm trong khoảng 20.000-90.000 g/mol (thấp), lớn hơn 90.000-150.000 g/mol (trung bình), hơn 150.000-1.000.000 g/mol (cao) và lớn hơn 1.000.000-5.000.000 g/mol (siêu cao).

Sau cùng, mục đích của sáng chế đạt được bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái thu được bằng quy trình theo sáng chế, gồm:

(A) 40-65 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 43-52 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 44-50 phần trăm khối lượng, của polyetylen có trọng lượng phân tử thấp, trong đó polyetylen có trọng lượng phân tử thấp có MFR₂ nằm trong khoảng từ 500 đến 1.000 g/10 phút theo tiêu chuẩn ASTM D 1238;

(B) 5-17 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 10-17 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 10-15 phần trăm khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất; và

(C) 30-50 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 37-47 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 39-45 phần trăm khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai, trong đó

tỷ trọng của polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất và polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai nằm trong khoảng này và cả hai tỷ trọng này cũng đều nằm trong khoảng từ 0,910 đến 0,940 g/cm³,

mức phân bố trọng lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 18 đến 30, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 28, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 150.000 đến 400.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200.000 đến 300.000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Hơn thế nữa, tốt hơn là hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 5.000 đến 15.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 7.000 đến 13.000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

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

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có tỷ trọng ít nhất là 0,940 g/cm³, tốt hơn là có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,940 đến 0,948 g/cm³, theo tiêu chuẩn ASTM D 1505 và/hoặc MI₂ nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,15 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,10 g/10 phút.

Hơn thế nữa, mục đích của sáng chế còn đạt được bằng màng làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, trong đó màng này có độ dày nằm trong khoảng từ 40 đến 120 μm , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 45 đến 80 μm .

Đối với màng theo sáng chế, sẽ tốt hơn nếu màng này chủ yếu làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, điều đó có nghĩa là màng này có các thành phần tiếp theo chỉ với lượng mà không tác động đến các đặc tính của màng bao gồm năng suất, độ ổn định của bong bóng, độ bền cơ học, độ dai và các đặc tính tương tự. Tốt nhất là, màng này làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế.

Sau cùng, mục đích của sáng chế đạt được bằng cách sử dụng màng theo sáng chế làm túi công nghiệp hoặc làm màng chống thấm.

Màng chống thấm là lớp lót dạng màng tổng hợp có khả năng thấm kém hoặc rào cản dùng cho các công trình địa kỹ thuật bất kỳ để kiểm soát sự di chuyển của chất lỏng (hoặc chất khí) trong dự án, kết cấu, hoặc hệ thống do con người tạo ra.

Trong các phương án được ưu tiên của hệ thống thiết bị phản ứng theo sáng chế, quy trình theo sáng chế, hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế và màng theo sáng chế, thuật ngữ “bao gồm” cũng có nghĩa là “chứa”.

Theo các phương án được ưu tiên, thuật ngữ “phần trăm khối lượng” cũng có nghĩa là “phần trăm trọng lượng”.

Các phương án nêu trên là các phương án được ưu tiên để thu được các tính chất cơ học được cải thiện hơn nữa của hỗn hợp polyetylen đa hình thái thu được. Các kết quả tốt nhất đạt được bằng cách kết hợp hai hoặc nhiều phương án được ưu tiên nêu trên. Tương tự, các phương án nêu trên là các phương án được ưu tiên hoặc được ưu tiên nhất để thu được sự cải thiện tốt nhất về các tính chất cơ học.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng hệ thống thiết bị phản ứng theo sáng chế để tạo ra hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế bằng quy trình theo sáng chế cho phép tạo ra màng theo sáng chế làm bằng hỗn hợp theo sáng chế là có ưu điểm vượt trội so với màng nêu trong các giải pháp đã biết. Cụ thể, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, màng thổi có thể được tạo ra với năng suất cao, độ ổn định của bong bóng tốt, độ bền cơ học cao, độ bền bứt kín cao và độ dai cao, cụ thể là màng này có độ dày nằm trong khoảng từ 40 đến 120 micron, tốt hơn là khoảng 45 micron.

Sáng chế đề cập đến hệ thống thiết bị phản ứng dùng cho quy trình polyme hoá polyetylen đa hình thái. Hệ thống này bao gồm thiết bị phản ứng thứ nhất, thiết bị phản ứng thứ hai, thiết bị phản ứng thứ ba và thiết bị loại bỏ hydro đặt giữa thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai.

Polyetylen nghèo hydro từ thiết bị phản ứng thứ nhất tác động đến quá trình polyme hoá polyetylen có trọng lượng phân tử cao trong các thiết bị phản ứng tiếp theo. Cụ thể, trọng lượng phân tử cao dẫn đến các tính chất cơ học được cải thiện của polyetylen có lợi đối với việc ứng dụng sản phẩm khác nhau bao gồm đúc phun, đúc thổi và ép đùn. Chất xúc tác dùng để sản xuất nhựa polyetylen đa hình thái theo sáng chế được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta, chất xúc tác một vị trí bao gồm chất xúc tác metanloxe-bazơ và chất xúc tác không metanloxe-bazơ hoặc chất xúc tác trên cơ sở crom được sử dụng, tốt hơn là chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc chất xúc tác một vị trí. Thông thường, chất xúc tác này được sử dụng cùng với các chất đồng xúc tác mà đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Tốt hơn, nếu hydrocacbon trở là hydrocacbon béo bao gồm hexan, isohexan, heptan, isobutan. Tốt hơn là, hexan (được ưu tiên nhất là n-hexan) được sử dụng. Chất xúc tác phối hợp, etylen, hydro và tùy ý α -olefin comonome được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Sau đó, toàn bộ sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất được chuyển đến thiết bị loại bỏ hydro để loại bỏ 98,0-99,8% khối lượng hydro, khí không phản ứng và một số chất dễ bay hơi trước khi được nạp vào thiết bị phản ứng thứ hai để tiếp tục quá trình polyme hoá. Polyetylen thu được từ thiết bị phản ứng thứ hai là polyetylen hai hình thái mà là hỗn hợp của sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai. Sau đó, polyetylen hai hình thái này được nạp vào thiết bị phản ứng thứ ba để tiếp tục quá trình polyme hoá. Polyetylen đa hình thái (ba hình thái) cuối thu được từ thiết bị phản ứng thứ ba là hỗn hợp của các polyme thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất, thứ hai và thứ ba.

Quá trình polyme hoá trong thiết bị phản ứng thứ nhất, thứ hai và thứ ba được thực hiện trong các điều kiện xử lý khác nhau. Kết quả là, polyetylen thu được trong mỗi thiết bị phản ứng có trọng lượng phân tử khác nhau. Các điều kiện này có thể là sự thay đổi về nồng độ của etylen và hydro trong pha hơi, nhiệt độ hoặc lượng comonome nạp vào mỗi thiết bị phản ứng. Các điều kiện thích hợp để thu được polyme đồng nhất hoặc copolyme tương ứng có các tính chất mong muốn, cụ thể là có trọng lượng phân tử mong muốn, là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể dựa vào sự hiểu biết chung của mình để lựa chọn các điều kiện tương ứng trên cơ sở đó. Tốt hơn là, polyetylen có trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen

trọng lượng phân tử trung bình được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất, trong khi polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao lần lượt được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai và thứ ba.

Thuật ngữ thiết bị phản ứng thứ nhất được dùng để chỉ giai đoạn mà trong đó polyetylen có trọng lượng phân tử thấp (LMW) hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình (MMW) được tạo ra. Thuật ngữ thiết bị phản ứng thứ hai được dùng để chỉ giai đoạn mà trong đó polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao thứ nhất (HMW1) được tạo ra. Thuật ngữ thiết bị phản ứng thứ ba được dùng để chỉ giai đoạn mà trong đó polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao thứ hai (HMW2) được tạo ra.

Thuật ngữ LMW được dùng để chỉ polyme polyetylen có trọng lượng phân tử thấp đã được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng 20.000-90.000 g/mol.

Thuật ngữ MMW được dùng để chỉ polyme polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình đã được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 90.000 đến 150.000 g/mol.

Thuật ngữ HMW1 được dùng để chỉ polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao polyme đã được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 150.000 đến 5.000.000 g/mol.

Thuật ngữ HMW2 được dùng để chỉ polyme polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao đã được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ ba có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 150.000 đến 5.000.000 g/mol.

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

Để thu được polyetylen có các tính chất được cải thiện của sáng chế, etylen được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất không có comonome để thu được polyetylen LMW hoặc polyetylen MMW có tỷ trọng cao với tỷ trọng $>0,965$ g/cm³ và MI_2 nằm trong khoảng 10-1000 g/10 phút đối với LMW và nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 g/10 phút đối với MMW. Để thu được tỷ trọng và MI đích trong thiết bị phản ứng thứ nhất, các điều kiện polyme hoá được kiểm soát và điều chỉnh. Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong khoảng 70-90°C, tốt hơn là nằm trong khoảng 80-85°C. Hydro được nạp vào thiết bị phản ứng thứ nhất để kiểm soát trọng lượng phân tử

của polyetylen. Tỷ lệ mol giữa hydro và etylen trong pha hơi có thể được thay đổi tùy thuộc vào MI đích. Tuy nhiên, khoảng tỷ lệ mol được ưu tiên nằm trong khoảng 0,01-8,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 0,01-6,0. Thiết bị phản ứng thứ nhất được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 250 đến 900 kPa, tốt hơn là ở áp suất nằm trong khoảng 400-850 kPa. Lượng hydro có mặt trong pha hơi của thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong khoảng 0,01-95% mol, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,01-90% mol.

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

Theo sáng chế, khi 98,0-99,8% khối lượng hydro được loại bỏ và quá trình polyme hoá diễn ra trong điều kiện hàm lượng hydro như vậy, polyme có trọng lượng phân tử rất cao có thể thu được bằng phương pháp này và độ bền chịu va đập Charpy và Mô đun uốn được cải thiện. Điều bất ngờ là đã phát hiện ra rằng khi quá trình vận hành nằm ngoài khoảng 98,0-99,8% khối lượng hydro được loại bỏ, thì có thể không quan sát được hiệu quả của sáng chế trong việc thu được polyme có trọng lượng phân tử rất cao và cải thiện độ bền chịu va đập Charpy và Mô đun uốn như trong khoảng trị số nêu trên. Hiệu quả này là rõ rệt hơn trong khoảng trị số được ưu tiên nêu trên.

Các điều kiện polyme hoá của thiết bị phản ứng thứ hai khác đáng kể so với các điều kiện polyme hoá của thiết bị phản ứng thứ nhất. Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ hai nằm trong khoảng 65-90°C, tốt hơn là nằm trong khoảng 68-80°C. Tỷ lệ mol giữa hydro và etylen không được kiểm soát trong thiết bị phản ứng này do hydro không được nạp vào thiết bị phản ứng thứ hai. Hydro trong thiết bị phản ứng thứ hai là hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất mà vẫn có trong dòng huyền phù đặc sau khi được làm bay hơi nhanh trong thiết bị loại bỏ hydro. Áp suất polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ hai nằm trong khoảng 100-3000 kPa, tốt hơn là nằm trong khoảng 150-900 kPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 150-400 kPa.

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

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

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

HMW2 được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ ba bằng cách copolyme hóa etylen tùy ý với comonome α -olefin với sự có mặt của LMW hoặc MMW và HWM1 thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và thứ hai. Comonome α -olefin là hữu ích cho quá trình copolyme hoá bao gồm C₄₋₁₂, tốt hơn là 1-buten và 1-hexen.

Để thu được tỷ trọng đích và MI đích trong thiết bị phản ứng thứ ba, các điều kiện polyme hoá được kiểm soát và điều chỉnh. Tuy nhiên, các điều kiện polyme hoá của thiết bị phản ứng thứ ba khác đáng kể so với thiết bị phản ứng thứ nhất và thứ hai. Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng 68-90°C tốt hơn là nằm trong khoảng 68-80°C. Hydro tùy ý được nạp vào thiết bị phản ứng thứ ba để kiểm soát trọng lượng phân tử của polyetylen. Tỷ lệ mol giữa hydro và etylen có thể được thay đổi phụ thuộc vào MI đích. Tuy nhiên, tỷ lệ mol được ưu tiên nằm trong khoảng 0,01-2,0. Áp suất plyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng 250-900 kPa, tốt hơn là nằm trong khoảng 250-600 kPa, và được kiểm soát bằng cách bổ sung khí trơ như nitơ.

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

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

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

Định nghĩa và các phương pháp đo

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

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

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

Độ nhớt thực (IV)

Phương pháp thử nghiệm bao gồm việc xác định độ nhớt của dung dịch loãng của PE ở nhiệt độ 135°C hoặc của polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao (UHMWPE) ở nhiệt độ 150°C. Dung dịch polyme này được tạo ra bằng cách hoà tan polyme trong Decalin với chất làm ổn định (Irganox 1010 hoặc tương đương) với lượng 0,2% khối lượng/thể tích. Các chi tiết được đưa ra để xác định IV là theo tiêu chuẩn ASTM D2515.

Độ kết tinh: Độ kết tinh thường được sử dụng để xác định đặc điểm bằng phương pháp đo nhiệt lượng quét vi sai (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) theo tiêu chuẩn ASTM D 3418. Các mẫu được xác định bằng nhiệt độ pic và entalpy, cũng như mức độ kết tinh (%) được tính toán từ vùng pic.

Độ bền va đập Charpy: Độ bền chịu va đập Charpy được xác định theo tiêu chuẩn ISO179 ở nhiệt độ 23°C được biểu thị bằng đơn vị kJ/m².

Mô đun uốn: Mẫu thử nghiệm được chuẩn bị và thực hiện thử nghiệm theo ISO178. Các thử nghiệm uốn được thực hiện bằng cách sử dụng máy thử nghiệm vạn năng được trang bị bộ kẹp uốn cong ba điểm.

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

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

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

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

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

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

Độ bền bịt kín: Việc đo độ bền bịt kín là phương pháp thử nghiệm đo lực cần thiết để tách dải vật liệu thử nghiệm chứa mối bịt kín, mà không chỉ liên quan đến lực mở và tính nguyên vẹn của gói bur kiện, mà còn để đo khả năng xử lý đóng gói nhằm tạo ra

mỗi bọt kín thích hợp. Độ bền bọt kín ở mức độ tối thiểu là yêu cầu bao gói cần thiết, và đôi khi cần hạn chế độ bền của mỗi bọt kín để tạo điều kiện thuận lợi cho việc mở.

Độ bền nóng chảy và tỷ lệ kéo (DD): Chúng được xác định bằng cách sử dụng thiết bị đo GOEFFERT Rheotens. Sản phẩm ép đùn nóng chảy được thực hiện bởi thiết bị ép đùn một trục vít với đường kính khuôn 2mm ở nhiệt độ nóng chảy 190°C. Sản phẩm ép đùn đi qua lỗ kéo với tốc độ đầu ra được kiểm soát. Lực kéo được ghi lại. Lực (N) được ghi nhận phụ thuộc vào tỉ lệ kéo giãn (DD). Độ bền nóng chảy và tỷ lệ kéo giãn lần lượt được xác định là lực khi đứt và tỷ lệ kéo giãn khi đứt.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Để tạo ra màng theo sáng chế từ các hỗn hợp theo sáng chế nêu trên, đã bắt ngờ phát hiện ra rằng một số nhỏ hỗn hợp polyetylen đa hình thái mà có thể thu được bằng cách sử dụng hệ thống thiết bị phản ứng theo sáng chế là đặc biệt được ưu tiên. Cụ thể, đã phát hiện ra rằng các hỗn hợp thích hợp để tạo ra màng theo sáng chế là các hỗn hợp như được mô tả dưới đây và có các đặc tính sau. Các ví dụ so sánh này được dùng để chỉ các hỗn hợp tạo ra màng.

Ví dụ 1 (E1)

Ví dụ theo sáng chế E1 được tạo ra theo quy trình theo sáng chế để sản xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái, trong đó:

tỷ trọng của copolyme của polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao và polyetylen có trọng lượng phân tử cao nằm trong khoảng này và cả hai tỷ trọng này cũng đều nằm trong khoảng từ 0,910 đến 0,940 g/cm³; và, trong đó mức phân bố trọng lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 18 đến 30, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 28, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Ví dụ 2 (E2)

Ví dụ theo sáng chế E2 là hỗn hợp polyetylen đa hình thái được sản xuất bằng quy trình theo sáng chế và có polyme như được thể hiện trong bảng 3 nằm trong khoảng như được nêu trong các điểm yêu cầu bảo hộ với MI2 là 0,07 g/10 phút và tỷ trọng 0,9470 g/cm³. Điều này đã cho thấy việc xử lý tốt trong sản xuất màng và năng

suất cao hơn với việc duy trì được các đặc tính, cụ thể tác động rơi phi tiêu và độ bền chống xé rách ở độ dày màng là 45 micron.

Ví dụ so sánh (CE1)

Ví dụ so sánh CE1 được tạo ra theo quy trình theo sáng chế để sản xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái, trong đó tỷ trọng của copolyme của polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao và polyetylen có trọng lượng phân tử cao là không giống nhau. Ngoài ra, tỷ trọng và mức độ phân bố trọng lượng phân tử nằm ngoài khoảng cụ thể đối với màng có độ bền chịu va đập cao.

Bảng 1: Điều kiện xử lý của ví dụ theo sáng chế (E1 và E2) và ví dụ so sánh (CE1)

Điều kiện	Đơn vị	Ví dụ so sánh CE1	Ví dụ theo sáng chế E1	Ví dụ theo sáng chế E2
Thiết bị phản ứng thứ nhất				
Tỷ lệ rạn nứt	%	46-49	45-47	45-48
Nhiệt độ	(°C)	78-81	81-85	81-85
Áp suất	kPa	800-850	600-650	600-650
Tốc độ thổi hydro	NL/giờ	220	229	235
Thiết bị phản ứng thứ hai				
Tỷ lệ rạn nứt	%	15-20	10-12	11-14
Nhiệt độ	(°C)	70-75	70-75	70-75
Áp suất	kPa	230-280	150-300	150-300
Tốc độ thổi hydro	NL/giờ	0	0	0
Comonome	kg/giờ	0,69	0,71	NA
Liệu cấp Comonome/Etylen	-	0,216	0,222	NA
Mức độ loại bỏ H ₂		99,6	98,9	99,4
Loại comonome	-	1-buten	1-buten	1-Buten

Thiết bị phản ứng thứ ba				
Tỷ lệ rạn nứt	%	32-35	40-41	39-42
Nhiệt độ	(°C)	70-75	70-75	70-75
Áp suất	kPa	300-400	150-300	150-300
Tốc độ thổi hydro	NL/giờ	9,5	9,3	9,1
Co-monomer	kg/giờ	0,80	0,75	0,8160
Liệu cấp Comonomer/Etylen	-	0,073	0,068	0,0737
Loại comonomer	-	1-buten	1-buten	1-Buten

Ví dụ so sánh 2 (CE2)

Ví dụ so sánh 2 (CE2) là hỗn hợp polyetylen gồm 60% khối lượng HDPE hai hình thái, 20% khối lượng LLDPE với comonomer 1-buten và 20% khối lượng LLDPE với comonomer 1-octen, trong đó:

- HDPE là nhựa thương phẩm EL-Lene™ H5604F với MI₂ là 0,03 g/10 phút và tỷ trọng 0,958 g/cm³
- LLDPE với comonomer 1-buten là nhựa thương phẩm Dow™ Butene 1211 với MI₂ là 1,0 g/10 phút và tỷ trọng là 0,918 g/cm³
- LLDPE với comonomer 1-octen là nhựa thương phẩm Dowlex™ 2045G với MI₂ là 1,0 g/10 phút và tỷ trọng 0,922 g/cm³

Nói chung, đã biết rằng hỗn hợp gồm HDPE và LLDPE được sử dụng trong thực tế để sản xuất màng nhằm có được độ bền màng tốt hơn, cụ thể tác động rơi phi tiêu và độ bền chống xé rách.

Từ hỗn hợp đúc được tạo ra như vậy, màng được tạo ra theo cách sau. Màng có độ dày 45 micron được tạo ra trên máy tạo màng bằng cách thổi bên trong có thiết bị ép đùn một trục vít nối với thiết bị tạo màng hình ống bằng cách thổi. Việc thiết lập nhiệt độ từ thiết bị ép đùn đến khuôn nằm trong khoảng từ 175 đến 205°C. Tốc độ trục vít và tốc độ cuộn lần lượt là 60 vòng/phút và 20 vòng/phút. Màng này được tạo ra ở tỷ

lệ thời 4:1 và chiều cao cổ là 30cm với đường kính bong bóng là 23 cm và độ phẳng của màng là 39 cm.

Các màng còn được đánh giá về khả năng xử lý và các tính chất cơ học theo cả hướng máy (machine direction - MD) lẫn hướng ngang (transverse direction - TD) như được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2: Các đặc tính của hỗn hợp polyetylen và màng của nó.

Các đặc tính	Ví dụ so sánh CE1	Ví dụ so sánh CE2	Ví dụ theo sáng chế E1	Ví dụ theo sáng chế E2
<i>Nhựa</i>				
MI ₂ , g/10 phút	0,049	0,221	0,03	0,07
MI ₂ của LMW, g/10 phút	640	N/A	729	573
Tỷ trọng, g/cm ³	0,942	0,942	0,948	0,947
Tỷ trọng của HMW1, g/cm ³	0,942	N/A	0,924	0,921
Tỷ trọng của HMW2, g/cm ³	0,903	N/A	0,929	0,928
Mn, g/mol	8,104	10,992	10,960	11,466
Mw, g/mol	259,821	237,557	250,707	264,346
Mz, g/mol	2,231,636	1,886,133	1,530,608	1,527,506

PDI	32,1	21,6	22,9	23,0
Độ bền nóng chảy khi đứt, N	N/A	0,22	0,24	0,23
Tỷ lệ kéo khi đứt	N/A	10,9	11,3	11,5
<i>Màng</i>				
Độ dày màng, micron	45	45	45	45
Công suất, kg/giờ	N/A	15	17	18
Độ ổn định của bong bóng	Dao động	Tốt	Tốt	Tốt
Tác động rơi phi tiêu, g	N/A	203	343	285
Độ bền kéo khi đứt (MD), kg/cm ²	N/A	501	535	481
Độ bền kéo khi đứt (TD), kg/cm ²	N/A	325	519	419

Độ giãn dài khi đứt (MD),%	N/A	736	763	672
Độ giãn dài khi đứt (TD),%	N/A	738	764	844
Độ bền chống xé rách (MD), g	N/A	83	92	84
Độ bền chống xé rách (TD), g	N/A	583	428	541
Năng lượng đâm thủng, N-cm/u	N/A	11,11	11,82	9,75
Độ bền bứt kín cao nhất ở 140°C (kgf)	N/A	2,019	2,141	NA

Màng được mô tả trong ví dụ so sánh CE1 được tạo ra theo quy trình theo sáng chế với hỗn hợp nằm ngoài khoảng cụ thể của hỗn hợp polyetylen đa hình thái để tạo ra màng có độ bền chịu va đập cao. Bong bóng được thấy là dao động trong khi tạo màng. Đã thấy sự đứt gãy nóng chảy và gel và tác động đến toàn bộ bề mặt ngoài của màng. Vì vậy, màng này không được đánh giá về các tính chất cơ học nữa. Đã cho rằng trọng lượng phân tử siêu cao được hợp nhất trong màng theo ví dụ so sánh CE1. Vấn đề này không được phát hiện ở màng trong Ví dụ theo sáng chế E1 và E2 mà

được tạo ra theo quy trình theo sáng chế với khoảng cụ thể của hỗn hợp polyetylen đa hình thái để tạo ra màng có độ bền chịu va đập cao. Các kết quả này đã cho thấy rõ sự cải thiện đáng kể về năng suất và các tính chất cơ học, bao gồm tác động rơi phi tiêu và độ bền kéo so với màng trong ví dụ so sánh CE2 thậm chí khi LLDPE có trong chế phẩm này. Các đặc tính khác hầu như là tương đương với hỗn hợp gồm HDPE và LLDPE.

Bằng chứng đã cho thấy rằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái được tạo ra theo quy trình theo sáng chế với khoảng cụ thể của hỗn hợp polyetylen đa hình thái đã tạo ra sự cân bằng tốt giữa độ bền cơ học với các đặc tính gia công đối với màng công nghiệp và màng chống thấm.

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

YÊU CẦU BẢO HỘ**1. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái gồm:**

(A) 40-65 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 43-52 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 44-50 phần trăm khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử thấp, là homopolyme có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 20.000 đến 90.000 g/mol, trong đó polyetylen có trọng lượng phân tử thấp này có tỷ trọng $\geq 0,965$ g/cm³ và MI₂ nằm trong khoảng từ 500 đến 1.000 g/10 phút theo tiêu chuẩn ASTM D 1238;

(B) 5-17 phần trăm khối lượng, tốt hơn là 10-17 phần trăm khối lượng, tốt nhất là 10-15 phần trăm khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000g/mol; và

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

trong đó

tỷ trọng của polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất và polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai nằm trong khoảng này và cả hai tỷ trọng này cũng đều nằm trong khoảng từ 0,910 đến 0,940 g/cm³; và mức phân bố trọng lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái này nằm trong khoảng từ 20 đến 28, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

2. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó mức phân bố trọng lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 20 đến 26, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 22 đến 24 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 22 đến 23.
3. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 9, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 150.000 đến 400.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200.000 đến 300.000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.
4. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 5.000 đến 15.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 7.000 đến 13.000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.
5. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình Z nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 3.000.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 2.500.000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.
6. Hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái có tỷ trọng ít nhất là 0,940 g/cm³, tốt hơn là có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,940 đến 0,948 g/cm³, theo tiêu chuẩn ASTM D 1505 và/hoặc MI₂ nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,10 g/10 phút.
7. Hỗn hợp polyetylen theo điểm 6, trong đó MI₂ nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,08 g/10 phút.
8. Màng làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó màng này có độ dày nằm trong khoảng từ 40 đến 120 μ m, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 45 đến 80 μ m.
9. Màng theo điểm 8, trong đó màng này được sử dụng làm túi công nghiệp hoặc làm màng chống thấm.