(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) **1-0040241**
(51)[2020.01] **B29C 49/00**; C08L 23/14; C08L 23/10 (13) **B**

(21) 1-2021-01346 (22) 14/11/2019
(86) PCT/EP2019/081327 14/11/2019 (87) WO 2020/099564 22/05/2020
(30) 18206389.1 15/11/2018 EP
(45) 25/06/2024 435 (43) 27/09/2021 402
(73) 1. ABU DHABI POLYMERS CO. LTD (BOROUGE) L.L.C (AE)
Sheikh Khalifa Energy Complex, P.O. Box 6925, Corniche Road, Abu Dhabi, United Arab Emirates
2. BOREALIS AG (AT)
IZD Tower, Wagramer Str. 17-19, 1220 Vienna, Austria
(72) KLIMKE, Katja (DE); VAN CAUWENBERGHE, Hans Jozef Francois (BE); ABBOUD, Philippe (FR).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) HỖN HỢP POLYME DÙNG CHO CÁC ỨNG DỤNG ĐÚC THỔI VÀ SẢN PHẨM LÀM BẰNG HỖN HỢP POLYME NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyme gồm: (A) polyolefin; (B) một hoặc nhiều chất chống va đập; (C) một hoặc nhiều flopolyme; (D) một hoặc nhiều chất làm trong; và (E) một hoặc nhiều chất phân tán với lượng bằng hoặc lớn hơn 100ppm, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này, sản phẩm làm bằng hỗn hợp polyme này và mô tả việc sử dụng hỗn hợp polyme này để làm giảm độ đục và cải thiện độ bóng của chai đúc thổi ép đùn (EBM).

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyme gồm polyolefin, một hoặc nhiều chất chống va đập, một hoặc nhiều flopolyme, một hoặc nhiều chất làm trong và một hoặc nhiều chất phân tán thích hợp để sản xuất sản phẩm đúc thổi, như chai đúc thổi ép đùn (EBM: Extrusion Blow Molding).

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong lĩnh vực polyme, đã biết rõ rằng các ứng dụng khác nhau sẽ cần các polyme khác nhau khác nhau để có được các đặc tính đòi hỏi khắt khe. Ví dụ, polyme dùng để đúc áp lực nhất thiết phải có các đặc tính khác với polyme dùng để đúc thổi.

Ví dụ, quy trình đúc thổi ép đùn là một quy trình rất đặc biệt mà cho phép có được một cách linh hoạt và rẻ tiền để tạo ra các loại chai khác nhau về kích thước và hình dạng. Hạn chế chủ yếu của quy trình này là bước hóa rắn rất đặc biệt so với quy trình đúc áp lực thông thường.

Trong quy trình đúc thổi ép đùn (EBM), polyme nóng chảy đầu tiên được ép đùn qua khuôn dạng ống vào trong không khí tạo ra ống polyme, tiếp đó thổi phồng ống polyme này (trong lĩnh vực kỹ thuật này thường được gọi là "đúc thổi") cho đến khi mặt ngoài của ống này chạm vào các mép biên của khuôn. Để bao phủ hoàn toàn thành của khuôn bằng ống polyme đã được thổi phồng là khá khó so với việc đúc áp lực vì sẽ cần đến bước xử lý đòi hỏi khắt khe cho việc rút ra hoàn toàn không khí nằm giữa ống polyme và khuôn đúc. Hơn nữa, do mặt trong của ống polyme này không tiếp xúc với khuôn đúc và do đó ít có khả năng tác động đến kết cấu bề mặt bên trong của ống này. Do đó, các sản phẩm đúc thổi ép đùn, như chai, thường có các đặc tính quang học kém hơn so với các sản phẩm được áp lực. Ví dụ, tính chất bề mặt bên trong và/hoặc bên ngoài của các chai thổi ép đùn thường là không đồng nhất (các đường chảy, vết nứt nóng chảy) dẫn đến

có độ bóng và độ trong suốt tổng thể thấp hơn so với ở các chai đúc áp lực hoặc các sản phẩm đúc thổi kéo áp lực (ISBM).

Do đó, vẫn có nhu cầu về các sản phẩm EBM có các đặc tính quang học được cải thiện.

Hơn nữa, các sản phẩm EBM cần phải có các đặc tính cơ học tốt như các tính chất chịu va đập và các tính chất dễ gia công.

WO 2010/138172 mô tả hỗn hợp polyme thích hợp để sản xuất các sản phẩm EBM có các đặc tính quang học được cải thiện chủ yếu được làm bằng polyme dẻo nhiệt và gồm flopolyme và chất làm trong là hợp chất axetal, mà là sản phẩm ngưng tụ của rượu polyhyđric và alđehyt thơm. Tuy nhiên, đối với các hỗn hợp polyme này, việc có mặt của chất phân tán là không được khuyến cáo.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất hỗn hợp polyme dùng để sản xuất các chai bởi quy trình đúc thổi ép đùn, trong đó các chai này được đặc trưng bởi các đặc tính quang học, đặc tính cơ học và đặc tính gia công tốt.

Điều đáng ngạc nhiên là các tính chất quang học của hỗn hợp polyme thích hợp để sản xuất các sản phẩm EBM có thể được cải thiện một cách đáng kể bởi việc bổ sung một hoặc nhiều chất làm trong, một hoặc nhiều flopolyme và một hoặc nhiều chất phân tán với lượng bằng hoặc lớn hơn 100ppm, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này, vào hỗn hợp polyme gồm polyolefin và chất chống va đập.

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyme gồm:

(A) polyolefin;

(B) một hoặc nhiều chất chống va đập;

(C) một hoặc nhiều flopolyme;

(D) một hoặc nhiều chất làm trong; và

(E) một hoặc nhiều chất phân tán với lượng bằng hoặc lớn hơn 100ppm, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến sản phẩm, như sản phẩm đúc thổi, đặc biệt là chai đúc thổi ép đùn (EBM), làm bằng hỗn hợp polyme như được xác định trong phần mô tả.

Hơn nữa, sáng chế còn mô tả việc sử dụng hỗn hợp polyme như được xác định trong phần mô tả để làm giảm độ đục và cải thiện độ bóng của chai đúc thổi ép đùn (EBM).

Mô tả chi tiết sáng chế

Các định nghĩa

Chất chống va đập là polyme thích hợp để cải thiện các tính chất chống va đập của hỗn hợp polyme.

Chất làm trong thường được cấu thành bởi các phân tử nhỏ có đặc tính cùng pha tectic cùng với nền polyme, hòa tan ở nhiệt độ cao trong polyme nóng chảy và kết tinh thành các sợi nano hoặc mạng sợi nano khi làm nguội, nhờ đó tạo ra một diện tích bề mặt rất lớn cho nền polyme để tạo mầm kết tinh. Kết quả là, việc chất làm trong làm tăng mật độ tạo mầm dẫn đến việc làm giảm kích thước của các tinh thể hình cầu (spherulite) mà chúng chịu trách nhiệm chính về việc tán xạ ánh sáng khiến cho vật liệu trở nên trong suốt hơn.

Chất phân tán thường được cấu thành bởi các phân tử có các nhóm phân cực và các nhóm không phân cực cải thiện sự phân tán của polyme phân cực, như flopolyme, trong polyme không phân cực, như polyolefin. Các chất phân tán cũng đã được biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ, như các chất bề mặt, các chất kết hợp hoặc các chất phụ gia liên kết (compatibilizer).

Polyme propylen là polyme được cấu thành bởi các đơn vị monome với tổng hàm lượng ít nhất là 50%mol.

Polyme propylen đồng nhất là polyme được cấu thành chủ yếu từ các đơn vị monome propylen. Do yêu cầu của các quy trình trùng hợp quy mô lớn nên có khả năng là polyme propylen đồng nhất này còn chứa các lượng nhỏ của các đơn vị comonome, mà thường là ở mức nhỏ hơn 0,1%mol, tốt hơn là nhỏ hơn 0,05%mol, tốt nhất là nhỏ hơn 0,01%mol của polyme propylen đồng nhất.

Polyme được xác định là copolyme propylen nếu như polyme này có nguồn gốc từ các đơn vị monome propylen và ít nhất một comonome alpha-olefin. Tốt hơn, nếu comonome alpha-olefin này được chọn từ etylen và/hoặc alpha-olefin có 4 tới 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ etylen và/hoặc alpha-olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ etylen và/hoặc các alpha-olefin có 4 tới 6 nguyên tử cacbon và tốt nhất là nằm trong khoảng từ etylen.

Copolyme propylen ngẫu nhiên là copolyme propylen như được xác định ở trên trong đó các đơn vị comonome được phân bố một cách ngẫu nhiên trong mạch polyme. Do đó, các copolyme propylen ngẫu nhiên này không bao gồm pha đàn hồi.

Polyme etylen đồng nhất được xác định là polyme được cấu thành chủ yếu từ các đơn vị monome etylen. Do yêu cầu của các quy trình trùng hợp quy mô lớn nên có khả năng là polyme etylen đồng nhất còn chứa các lượng nhỏ của các đơn vị comonome, mà thường là ở mức nhỏ hơn 0,1%mol, tốt hơn là nhỏ hơn 0,05%mol, tốt nhất là nhỏ hơn 0,01%mol của polyme etylen đồng nhất.

Polyme được xác định là copolyme etylen nếu như polyme này có nguồn gốc từ các đơn vị monome etylen và ít nhất một comonome alpha-olefin. Tốt hơn, nếu comonome alpha-olefin này được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ các alpha-olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ các alpha-olefin có 4 tới 6 nguyên tử cacbon. Các loại comonome alpha-olefin thích hợp là 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-octen hoặc các hỗn hợp của chúng. Được ưu tiên là 1-buten và 1-hexen.

Polyme bao gồm nhiều phần khác nhau về ít nhất một tính chất, như trọng lượng phân tử trung bình khối hoặc hàm lượng comonome, còn được gọi là polyme nhiều hình thái (nhiều hình thái). Nếu polyme nhiều hình thái này gồm hai phần khác nhau, thì được gọi là polyme hai hình thái (bimodal) và, một cách tương ứng, nếu nó gồm ba phần khác nhau, thì được gọi là polyme ba hình thái (trimodal). Dạng của đường cong trọng lượng phân tử, tức là, đồ thị thể hiện phần trọng lượng polyme theo trọng lượng phân tử của nó, của một polyme nhiều hình

thái như vậy sẽ có hai hoặc nhiều điuểm cực đại riêng biệt tùy thuộc vào phương thức (modality) hoặc ít nhất là được mở rộng rõ rệt hơn so với các đường cong các của các phân riêng rẽ.

Hàm lượng được mô tả trong bản mô tả là được thể hiện theo hàm lượng phần trăm khối lượng, nếu không có quy định khác.

Hỗn hợp polyme theo sáng chế bao gồm polyolefin (A), một hoặc nhiều chất chống va đập (B), một hoặc nhiều flopolyme (B), một hoặc nhiều chất làm trong (D) và một hoặc nhiều chất phân tán (E).

Polyolefin (A)

Tốt hơn, nếu polyolefin (A) là polyme propylen như polyme propylen đồng nhất, copolyme propylen ngẫu nhiên hoặc copolyme propylen dị pha.

Được ưu tiên là polyolefin (A) là copolyme propylen ngẫu nhiên, tốt hơn nữa là copolyme propylen ngẫu nhiên nhiều hình thái.

Tốt hơn, nếu (các) comonome của copolyme propylen ngẫu nhiên được chọn từ etylen và/hoặc các alpha-olefin có 4 tới 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ etylen và/hoặc các alpha-olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ etylen và/hoặc các alpha-olefin có 4 tới 6 nguyên tử cacbon và tốt nhất là nằm trong khoảng từ etylen.

Tốt hơn, nếu hàm lượng của các đơn vị comonome trong copolyme propylen ngẫu nhiên này nằm trong khoảng từ 1,0 đến 7,0% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 6,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,0 đến 5,5% khối lượng.

Tốt hơn, nếu polyolefin (A) có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 890kg/m^3 đến 920kg/m^3, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 900kg/m^3 đến 910kg/m^3.

Tốt hơn, nếu polyolefin (A) có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (2,16kg, 230°C) nằm trong khoảng từ 1,0g/10 phút đến 5,0g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,2g/10 phút đến 2,5 g/10 phút.

Tốt hơn, nếu polyolefin (A) là copolyme propylen ngẫu nhiên nhiều hình thái, tốt hơn nữa là copolyme propylen ngẫu nhiên hai hình thái.

Do đó, tốt hơn, nếu copolyme propylen ngẫu nhiên này gồm hai phần khác nhau về hàm lượng comonome của chúng, như hàm lượng etylen, trong đó phần như nhất có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 60% khối lượng và phần như hai có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 60 đến 40% khối lượng. Trong trường hợp như vậy, copolyme propylen ngẫu nhiên này bao gồm ít nhất hai phần, tốt hơn nữa là gồm hai phần, chúng có hàm lượng comonome, như hàm lượng etylen, khác nhau ít nhất là 2,0% khối lượng, tốt hơn nữa khác nhau ít nhất là 2,5% khối lượng. Mặt khác, sự chênh lệch về hàm lượng comonome giữa hai phần này không được quá cao, tức là, không quá 6,0% khối lượng, tốt hơn là không quá 5,0% khối lượng, để tránh khả năng phân tách bất kỳ. Do đó, điều được đánh giá cao là copolyme propylen ngẫu nhiên này bao gồm ít nhất hai phần, tốt hơn nữa là gồm hai phần, chúng có các hàm lượng comonome chênh lệch 2,0 tới 6,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 2,5 tới 5,0% khối lượng. Do đó, theo một phương án, copolyme propylen ngẫu nhiên gồm phần thứ nhất là polyme propylen đồng nhất và phần thứ hai là copolyme propylen có hàm lượng comonome, tốt hơn là hàm lượng etylen, ít nhất là 2,0% khối lượng, tốt hơn nữa là ít nhất là 3,0% khối lượng, như ít nhất là 3,5% khối lượng.

Đặc biệt, các copolyme propylen ngẫu nhiên thích hợp là các copolyme như, ví dụ, đã được mô tả trong EP 1580207A1 và WO 2003/002639 A1.

Copolyme propylen ngẫu nhiên này có thể được tạo ra bằng cách trùng hợp, trong thiết bị phản ứng ở dạng bột nhão, ví dụ, thiết bị phản ứng kiểu vòng, propylen tùy ý cùng với ít nhất một comonome được chọn từ etylen hoặc các alpha-olefin có 4 tới 12 nguyên tử cacbon, với sự có mặt của chất xúc tác trùng hợp để tạo ra một phần của copolyme propylen ngẫu nhiên. Phần này sau đó được chuyển vào thiết bị phản ứng pha khí tiếp sau, trong đó trong thiết bị phản ứng pha khí này, propylen được phản ứng với sự có mặt của ít nhất một, tốt hơn là một comonome được chọn từ etylen hoặc các alpha-olefin có 4 tới 12 nguyên tử cacbon để tạo ra một phần khác với sự có mặt của sản phẩm phản ứng của bước thứ nhất. Chuỗi phản ứng này tạo ra hỗn hợp trộn các phần trong thiết bị phản ứng (i) và (ii) cấu thành copolyme propylen ngẫu nhiên. Tất nhiên, theo sáng chế này có thể là phản ứng thứ nhất được thực hiện trong thiết bị phản ứng pha khí trong

khi phản ứng trùng hợp thứ hai được thực hiện trong thiết bị phản ứng ở dạng bột nhão, ví dụ, thiết bị phản ứng kiểu vòng. Ngoài ra, cũng có thể đảo ngược thứ tự tạo ra các phần (i) và (ii), mà đã được mô tả ở trên để đầu tiên tạo ra phần (i) và sau đó tạo ra phần (ii). Quy trình nêu trên, bao gồm ít nhất hai bước trùng hợp, là có lợi do thực tế là việc dễ dàng kiểm soát các bước phản ứng cho phép tạo ra hỗn hợp trộn trong thiết bị phản ứng được mong muốn. Các bước trùng hợp này có thể được điều chỉnh, ví dụ, bởi việc lựa chọn một cách thích hợp liệu cấp monome, liệu cấp comonome, liệu cấp hyđro, nhiệt độ và áp suất để điều chỉnh một cách thích hợp các tính chất của các sản phẩm trùng hợp thu được. Đặc, có thể tạo ra được tính nhiều hình thái, tốt hơn là tính hai hình thái, của copolyme propylen ngẫu nhiên, liên quan tới sự phân bố comonome, như etylen, cũng như liên quan tới các trọng lượng phân tử và các trị số MFR_2 (230°C) trong các quá trình trùng hợp nhiều giai đoạn này.

Quy trình như vậy có thể được thực hiện bằng cách sử dụng chất xúc tác thích hợp bất kỳ để tạo ra copolyme propylen ngẫu nhiên. Tốt hơn là, quy trình nêu trên được thực hiện bằng cách sử dụng chất xúc tác Ziegler-Natta, đặc biệt, chất xúc tác Ziegler-Natta hiệu suất cao (còn được gọi là loại thế hệ thứ tư và thứ năm để phân biệt với loại hiệu suất thấp, còn được gọi là các chất xúc tác Ziegler-Natta thế hệ thứ hai). Một chất xúc tác Ziegler-Natta thích hợp để sử dụng theo sáng chế được cấu thành bởi thành phần chất xúc tác, thành phần chất đồng xúc tác và ít nhất một chất cho điện tử (chất cho điện tử tử trong và/hoặc ngoài, tốt hơn là ít nhất một chất cho ngoài). Tốt hơn là, thành phần chất xúc tác là thành phần chất xúc tác chủ yếu chứa Ti-Mg và thường là chất đồng xúc tác là hợp chất chủ yếu chứa Al-alkyl. Các chất xúc tác thích hợp, đặc biệt, đã được mô tả trong US 5,234,879, WO 92/19653, WO 92/19658 và WO 99/33843.

Các chất cho ngoài được ưu tiên là các chất cho chủ yếu chứa silan đã biết, như đicyxlopentyl đimetoxy silan hoặc xyclohexyl metylđimetoxy silan.

Một phương án về quy trình nêu trên là quy trình kiểu pha khí-vòng, đã biết như công nghệ Borstar®, đã được mô tả, ví dụ, trong EP 0887379A1 và WO92/12182.

Liên quan tới quy trình kiểu pah huyền phù đặc-khí được ưu tiên nêu trên, các thông tin dưới đây có thể được cung cấp liên quan tới các thông số của quy trình.

Nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40 đến 110°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C, đặc biệt, nằm trong khoảng từ 80 đến 90°C, với áp suất nằm trong khoảng từ 20 đến 80 bar (2000-8000kPa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 60 bar (3000-6000kPa), với tùy chọn là thêm vào hyđro để kiểm soát trọng lượng phân tử. Sản phẩm phản ứng của quá trình trùng hợp huyền phù đặc, mà tốt hơn nếu được thực hiện trong thiết bị phản ứng kiểu vòng, sau đó được chuyển vào thiết bị phản ứng pha khí tiếp sau, trong đó tốt hơn, nếu nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 130°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 80 đến 100°C, ở áp suất nằm trong khoảng từ 5 đến 50 bar (500-5000kPa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 35 bar (1500-3500kPa), cũng với tùy chọn là thêm vào hyđro để kiểm soát trọng lượng phân tử.

Thời gian lưu có thể khác nhau trong các vùng của thiết bị phản ứng như đã xác định ở trên. Theo nhiều phương án, thời gian lưu trong thiết bị phản ứng ở dạng bột nhão, ví dụ, thiết bị phản ứng kiểu vòng, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 giờ, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2 giờ, trong khi thời gian lưu trong thiết bị phản ứng pha khí nói chung sẽ nằm trong khoảng từ 1 đến 8 giờ.

Các tính chất của copolyme propylen ngẫu nhiên được tạo ra theo quy trình nêu trên có thể được điều chỉnh và kiểm soát bằng các thông số của quy trình như đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ, bởi một hoặc nhiều thông số trong số các thông số sau của quy trình: nhiệt độ, liệu cấp hyđro, liệu cấp comonome, liệu cấp propylen, chất xúc tác, loại và hàm lượng của chất cho ngoài, sự chia tách giữa hai hoặc nhiều thành phần của polyme nhiều hình thái.

Tốt hơn, nếu polyolefin (A) như được xác định ở trên có mặt trong hỗn hợp polyme với lượng bằng hoặc lớn hơn 85% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 85% khối lượng đến 96% khối lượng, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 90% khối lượng đến 95% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này.

Chất chống va đập (B)

Tốt hơn, nếu một hoặc nhiều chất chống va đập (B) được chọn từ nhóm bao gồm cao su etylen-propylen (EPR), monome etylen-propylen-đien (EPDM), polyetylen và thể dẻo.

Được ưu tiên là một hoặc nhiều chất chống va đập (B) được chọn từ polyetylen như polyetylen tỷ trọng cao, polyetylen tỷ trọng trung bình hoặc polyetylen mạch thẳng tỷ trọng thấp.

Tốt hơn là, một hoặc nhiều chất chống va đập (B) là copolyme nhiều hình thái của etylen với một hoặc nhiều đơn vị comonome được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon.

Tốt hơn, nếu một hoặc nhiều đơn vị comonome này được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ các alpha-olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ các alpha-olefin có 4 tới 6 nguyên tử cacbon. Các đơn vị comonome alpha-olefin thích hợp gồm 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-octen hoặc các hỗn hợp của chúng. Đặc biệt được ưu tiên là 1-buten và 1-hexen.

Được ưu tiên là một hoặc nhiều chất chống va đập (B) là copolyme nhiều hình thái của etylen có ít nhất hai đơn vị comonome khác nhau được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon như được xác định ở trên.

Được ưu tiên nhất là, một hoặc nhiều chất chống va đập (B) là copolyme nhiều hình thái của etylen với các đơn vị comonome 1-buten và 1-hexen.

Được ưu tiên là, copolyme nhiều hình thái của etylen có ít nhất hai đơn vị comonome khác nhau được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon bao gồm hai phần polyme etylen khác nhau về trọng lượng phân tử trung bình khối của chúng.

Do đó, cả hai phần polyme etylen có thể gồm cùng một loại comonome hoặc thể có thể khác nhau về comonome của chúng.

Theo một phương án, cả hai phần polyme thứ nhất và thứ hai đều chứa ít nhất hai đơn vị comonome khác nhau. Do đó, phần polyme thứ nhất và thứ hai không khác nhau về các đơn vị comonome của chúng.

Theo một phương án khác, phần polyme etylen thứ nhất là polyme etylen đồng nhất và phần polyme etylen thứ hai là copolyme etylen có ít nhất hai, tốt hơn là hai đơn vị comonome khác nhau.

Theo một phương án khác nữa, phần polyme etylen thứ nhất là copolyme etylen có ít nhất một, tốt hơn là một đơn vị comonome và phần polyme thứ hai là copolyme etylen có ít nhất một, tốt hơn là một đơn vị comonome, nó khác với đơn vị comonome của phần thứ nhất.

Phương án cuối cùng này là đặc biệt được ưu tiên.

Được ưu tiên nhất là copolyme nhiều hình thái của etylen có ít nhất hai đơn vị comonome khác nhau gồm phần copolyme 1-buten/etylen và phần copolyme 1-hexen/etylen.

Tốt hơn, nếu copolyme nhiều hình thái của etylen có ít nhất hai đơn vị comonome khác nhau được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon là polyetylen mạch thẳng tỷ trọng thấp (LLDPE) mà đã được biết rõ.

Tốt hơn, nếu tỷ trọng của copolyme nhiều hình thái của etylen có ít nhất hai đơn vị comonome khác nhau được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 910 đến 935kg/m^3, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 915 đến 930kg/m^3.

Tốt hơn, nếu copolyme nhiều hình thái của etylen có ít nhất hai đơn vị comonome khác nhau được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác phối trí. Tốt hơn nữa là, các phần polyme etylen thứ nhất và thứ hai được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác một vị trí, bao gồm chất xúc tác metanloxen và chất xúc tác không-metanloxen, mà tất cả các thuật ngữ này đều đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thuật ngữ "chất xúc tác một vị trí" được dùng trong bản mô tả để chỉ hợp chất hoặc phức chất metanloxen có hoạt tính xúc tác được kết hợp với chất đồng xúc tác. Hợp chất hoặc phức chất metanloxen được dùng để chỉ hợp chất cơ kim.

Hợp chất cơ kim chứa kim loại chuyển tiếp (M) thuộc các nhóm 3 tới 10 của bảng hệ thống tuần hoàn (IUPAC 2007) hoặc là các actinit hoặc lantanit.

Cụm từ "hợp chất cơ kim" được sử dụng theo sáng chế bao gồm hợp chất metanloxen hoặc không-metanloxen bất kỳ của một kim loại chuyển tiếp mang ít

nhất một phối tử hữu cơ (phối trí) và thể hiện hoạt tính xúc tác một mình hoặc kết hợp với chất đồng xúc tác. Các hợp chất kim loại chuyển tiếp này là đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này và sáng chế này bao gồm các hợp chất của các kim loại thuộc các nhóm 3 tới 10, ví dụ, các nhóm 3 tới 7, hoặc 3 tới 6, như các nhóm 4 tới 6 của bảng hệ thống tuần hoàn, (IUPAC 2007), cũng như các actinit hoặc lantanit.

Theo một phương án, hợp chất cơ kim có công thức (I):

$$(L)_mR_nMX_q \quad (I)$$

trong đó:

"M" là kim loại chuyển tiếp (M), kim loại chuyển tiếp (M) thuộc các nhóm 3 tới 10 của bảng hệ thống tuần hoàn (IUPAC 2007),

mỗi "X" độc lập là phối tử monoanion, như phối tử σ,

mỗi "L" độc lập là phối tử hữu cơ mà nó phối trí với kim loại chuyển tiếp "M",

"R" là cầu nối liên kết các phối tử hữu cơ (L),

"m" bằng 1, 2 hoặc 3, tốt hơn là 2

"n" bằng 0, 1 hoặc 2, tốt hơn là 1,

"q" bằng 1, 2 hoặc 3, tốt hơn là 2 và

m+q bằng với hóa trị của kim loại chuyển tiếp (M).

Tốt hơn, nếu "M" được chọn từ nhóm bao gồm ziriconi (Zr), hafini (Hf), hoặc titan (Ti), tốt hơn nữa là được chọn từ nhóm bao gồm ziriconi (Zr) và hafini (Hf). Tốt hơn, nếu "X" là halogen, tốt nhất là Cl.

Tốt nhất là, hợp chất cơ kim là phức chất metanloxen mà là hợp chất kim loại chuyển tiếp, như được xác định ở trên, chứa phối tử xyclopentađienyl, inđenyl hoặc florenyl làm phần tử thế "L". Ngoài ra, các phối tử "L" có thể có các phần tử thế, như các nhóm alkyl, nhóm aryl, nhóm arylalkyl, nhóm alkylaryl, nhóm silyl, nhóm siloxy, nhóm alkoxy hoặc các nhóm dị nguyên tử khác hoặc các nhóm tương tự. Các chất xúc tác metanloxen khác đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này và đã được mô tả, không kể những ấn phẩm khác, trong WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO–A-98/32776, WO–A-99/61489, WO–A-03/010208, WO–A-03/051934, WO–A-03/051514, WO–A-2004/085499, EP-A-1752462 và EP–A-1739103

Chất xúc tác một vị trí được ưu tiên nhất là chất xúc tác metanloxen mà nó là phức chất metanloxen có hoạt tính xúc tác, như được xác định ở trên, cùng với một chất đồng xúc tác, mà còn được biết là một chất hoạt hóa. Các chất hoạt hóa thích hợp gồm các hợp chất alkyl kim loại và đặc biệt là các hợp chất nhôm alkyl đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các chất hoạt hóa đặc biệt thích hợp thường được sử dụng cùng với các chất xúc tác metanloxen là các hợp chất alkylalumini oxy, như metylalumoxan (MAO), tetraisobutylalumoxan (TIBAO) hoặc hexaisobutylalumoxan (HIBAO).

Tốt hơn nữa là các phần polyme etylen thứ nhất và thứ hai của copolyme nhiều hình thái của etylen có ít nhất hai đơn vị comonome khác nhau được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon được tạo ra nhờ việc sử dụng, tức là với sự có mặt của, chất xúc tác metanloxen tương tự.

Copolyme nhiều hình thái của etylen có ít nhất hai đơn vị comonome khác nhau được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon có thể được tạo ra trong quy trình trùng hợp thích hợp bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Được đưa vào vùng trùng hợp ngoài etylen, tùy ý là chất pha loãng trơ, và tùy ý là hyđro và/hoặc comonome. Tốt hơn, nếu phần polyme etylen thứ nhất được tạo ra trong vùng trùng hợp thứ nhất và phần polyme etylen thứ hai được tạo ra trong vùng trùng hợp thứ hai. Vùng trùng hợp thứ nhất và vùng trùng hợp thứ hai có thể được nối theo thứ tự bất kỳ, tức là, vùng trùng hợp thứ nhất có thể trước vùng trùng hợp thứ hai, hoặc vùng trùng hợp thứ hai có thể trước vùng trùng hợp thứ nhất hoặc, theo cách khác, các vùng trùng hợp có thể được nối song song. Tuy nhiên, được ưu tiên nếu vận hành các vùng trùng hợp này theo chế độ từng bậc. Các vùng trùng hợp có thể vận hành ở dạng bột nhão, dung dịch, hoặc trong pha khí hoặc sự kết hợp của chúng. Các quy trình thích hợp bao gồm các giai đoạn trùng hợp ở dạng bột nhão và trong pha khí theo chế độ từng bậc đã được mô tả, không kể những ấn phẩm khác, trong WO-A-92/12182 và WO-A-96/18662.

Thường được ưu tiên nếu loại bỏ các chất phản ứng của giai đoạn trùng hợp trước ra khỏi polyme trước khi đưa vào giai đoạn trùng hợp tiếp sau. Tốt hơn, nếu việc này được thực hiện khi chuyển polyme từ một giai đoạn trùng hợp này sang một giai đoạn trùng hợp khác.

Chất xúc tác có thể được chuyển vào vùng trùng hợp bởi phương tiện bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, có thể tạo huyền phù chất xúc tác trong chất pha loãng và duy trì nó ở dạng bột nhão đồng nhất, để trộn chất xúc tác với hỗn hợp nhớt của dầu và mỡ và cấp bột nhão thu được vào vùng trùng hợp hoặc để chất xúc tác sa lắng và đưa các phần của bùn chất xúc tác đã thu được vào vùng trùng hợp.

Tốt hơn, nếu quá trình trùng hợp, tốt hơn là quá trình trùng hợp phần polyme etylen thứ nhất, trong vùng trùng hợp thứ nhất được thực hiện ở dạng bột nhão. Sau đó, các hạt polyme đã tạo ra trong quá trình hợp này, cùng với chất xúc tác đã bị vỡ và phân tán trong các hạt, được tạo huyền phù trong hyđrocacbon lỏng. Bột nhão này được khuấy để cho phép chuyển các chất phản ứng từ thể lưu vào trong các hạt.

Quá trình trùng hợp thường được thực hiện trong chất pha loãng trơ, thường là chất pha loãng hyđrocacbon như metan, etan, propan, n-butan, isobutan, pentan, hexan, heptan, octan, v.v., hoặc các hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, chất pha loãng này là hyđrocacbon có điểm sôi thấp có 1 tới 4 nguyên tử cacbon hoặc hỗn hợp của các hyđrocacbon như vậy và chất pha loãng được ưu tiên là propan.

Hàm lượng etylen trong pha lỏng của bột nhão có thể nằm trong khoảng từ 2 đến 50% mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 20% mol và đặc biệt, nằm trong khoảng từ 3 đến 12% mol.

Nhiệt độ trong quá trình trùng hợp ở dạng bột nhão thường là nằm trong khoảng từ 50 đến 115°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 110°C và đặc biệt, nằm trong trong khoảng từ 70 đến 100°C. Áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến 150 bar (100 đến 15000kPa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 100 bar (1000 đến 10000kPa).

Quá trình trùng hợp ở dạng bột nhão này có thể được thực hiện trong thiết bị phản ứng đã biết bất kỳ thường được dùng để trùng hợp ở dạng bột nhão. Các thiết bị phản ứng như vậy bao gồm thiết bị phản ứng dạng thùng có khuấy liên tục và thiết bị phản ứng kiểu vòng. Đặc biệt được ưu tiên nếu thực hiện quá trình trùng hợp này trong thiết bị phản ứng kiểu vòng. Trong các thiết bị phản ứng như vậy, bột nhão được tuần hoàn với tốc độ cao dọc theo đường ống dẫn kín nhờ việc

sử dụng bơm. Các thiết bị phản ứng kiểu vòng nói chung đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và các ví dụ về chúng đã được đưa ra, ví dụ, trong US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 và US-A-5391654.

Đôi khí sẽ có lợi nếu thực hiện quá trình trùng hợp ở dạng bột nhão ở nhiệt độ và áp suất lớn hơn nhiệt độ và áp suất lý tưởng của hỗn hợp lỏng. Việc vận hành như vậy đã được mô tả trong US-A-5391654. Với việc vận hành như vậy, nhiệt độ thường là nằm trong khoảng từ 85 đến 110°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 90 đến 105°C và áp suất nằm trong khoảng từ 40 đến 150 bar (4000 đến 15000kPa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 100 bar (5000 đến 10000kPa).

Bột nhão này có thể được tháo ra khỏi thiết bị phản ứng một cách liên tục hoặc không liên tục. Cách tháo không liên tục được ưu tiên là việc sử dụng các chân lắng nơi mà bột nhão tập trung trước khi tháo mẻ liệu bột nhão đặc ra khỏi thiết bị phản ứng. Có lợi, nếu việc tháo liên tục được kết hợp với phương pháp cô đặc thích hợp, ví dụ, như đã được mô tả trong EP-A-1310295 và EP-A-1591460.

Hyđro có thể được cấp vào thiết bị phản ứng để kiểm soát trọng lượng phân tử của polyme như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ngoài ra, một hoặc nhiều comonome alpha-olefin được bổ sung vào thiết bị phản ứng, ví dụ, để kiểm soát tỷ trọng của sản phẩm polyme. Hàm lượng thực tế của hyđro liệu cấp comonome tùy thuộc vào chất xúc tác được sử dụng và hệ số nóng chảy được mong muốn (hoặc trọng lượng phân tử) và tỷ trọng (hoặc hàm lượng comonome) của polyme thu được.

Tốt hơn, nếu quá trình trùng hợp, tốt hơn là quá trình trùng hợp phần polyme etylen thứ hai, trong vùng trùng hợp thứ hai được thực hiện trong pha khí, tốt hơn là trong thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi, trong thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi nhanh hoặc trong thiết bị phản ứng kiểu tầng cố định hoặc trong tổ hợp bất kỳ của chúng. Tốt hơn, nếu quá trình trùng hợp trong vùng trùng hợp thứ hai được thực hiện trong thiết bị phản ứng pha khí kiểu tầng sôi, trong đó etylen được trùng hợp cùng với ít nhất một comonome với sự có mặt của chất xúc tác trùng hợp và, tốt hơn là với sự có mặt của hỗn hợp phản ứng từ vùng trùng hợp thứ nhất bao gồm phần polyme etylen thứ nhất trong dòng khí dịch chuyển đi lên. Thiết bị phản

ứng này thường là có đệm tạo tầng sôi là các hạt polyme phát triển chứa chất xúc tác hoạt tính nằm trên lưới sôi.

Đệm polyme được làm sôi nhờ sự trợ giúp của khí tầng sôi gồm monome olefin, comonome, các chất kiểm soát phát triển mạch, như hyđro, và khí trơ. Khí tầng sôi này được đưa vào buồng nạp ở đáy của thiết bị phản ứng. Một hoặc nhiều thành phần khí nêu trên có thể được bổ sung liên tục vào khí tầng sôi để bù đắp cho các hao hụt do, không kể những việc khác, phản ứng hoặc việc tháo sản phẩm gây ra.

Khí tầng sôi đi qua đệm tạo tầng sôi. Tốc độ bề mặt của khí tầng sôi phải cao hơn tốc độ tối thiểu của các hạt ở trong đệm tạo tầng sôi, vì nếu không thì sự sôi sẽ không xảy ra. Mặt khác, tốc độ của khí này cần phải thấp hơn tốc độ xâm nhập của khí nén vận chuyển, vì nếu không thì toàn bộ đệm tạo tầng sôi sẽ bị cuốn theo khí tầng sôi.

Khi khí tầng sôi tiếp xúc với đệm tạo tầng sôi chứa chất xúc tác hoạt tính, thì các thành phần dễ phản ứng của khí này, như các monome và các chất chuyển mạch, phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra sản phẩm polyme. Cùng thời điểm này khí này bị làm nóng do nhiệt phản ứng.

Khí tầng sôi chưa phản ứng được lấy ra từ đỉnh của thiết bị phản ứng và được làm nguội trong bộ trao đổi nhiệt để loại bỏ nhiệt của phản ứng. Khí này được làm nguội xuống nhiệt độ mà nó thấp hơn nhiệt độ của đệm tạo tầng sôi để tránh làm nóng đệm tầng sôi do phản ứng gây ra. Có thể làm nguội khí này xuống nhiệt độ mà ở đó một phần của nó ngưng tụ. Khi các giọt lỏng đi vào vùng phản ứng chúng sẽ bốc hơi. Sau đó, nhiệt bốc hơi góp phần loại bỏ nhiệt phản ứng. Kiểu vận hành này còn được gọi là chế độ ngưng tụ và các biến thể của nó đã được mô tả, không kể những ấn phẩm khác, trong WO-A-2007/025640, US-A-4543399, EP-A-699213 and WO-A-94/25495. Cũng có thể bổ sung các chất làm ngưng tụ vào dòng khí tuần hoàn, như đã được mô tả trong EP-A-696293. Các chất làm ngưng tụ là các chất khó trùng hợp, như n-pentan, isopentan, n-butan hoặc isobutan, chúng ngưng tụ ít nhất một phần trong bộ làm nguội.

Sau đó, khí được nén và được quay vòng vào buồng nạp của thiết bị phản ứng. Trước khi dẫn vào thiết bị phản ứng, các chất phản ứng mới được đưa vào

dòng khí tầng sôi để bù đắp các hao hụt do phản ứng và việc tháo sản phẩm gây ra. Nói chung, việc phân tích thành phần của khí tầng sôi và đưa vào các thành phần khí để giữ cho thành phần không đổi là đã biết. Thành phần thực tế được quết định bởi các đặc tính được mong muốn của sản phẩm và chất xúc tác được sử dụng trong quá trình trùng hợp.

Chất xúc tác có thể được đưa vào thiết bị phản ứng theo các cách khác nhau, liên tục hoặc không liên tục. Khi mà thiết bị phản ứng pha khí là một phần của hệ thống thiết bị phản ứng nhiều bậc, chất xúc tác thường được phân tán trong các hạt polyme từ giai đoạn trùng hợp trước. Các hạt polyme này có thể được đưa vào thiết bị phản ứng pha khí như đã được mô tả trong EP-A-1415999 và WO-A-00/26258. Đặc biệt nếu thiết bị phản ứng trước là thiết bị phản ứng ở dạng bột nhão, thì sẽ có lợi nếu cấp bột nhão này thẳng vào đệm tạo tầng sôi của thiết bị phản ứng pha khí như đã được mô tả trong EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 và EP-A-991684.

Sản phẩm polyme có thể được tháo ra khỏi thiết bị phản ứng pha khí liên tục hoặc không liên tục. Việc kết hợp các phương pháp này cũng có thể được áp dụng. Việc tháo liên tục đã được mô tả, không kể những ấn phẩm khác, trong WO-A-00/29452. Việc tháo không liên tục đã được mô tả, không kể những ấn phẩm khác, trong US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 và EP-A-579426.

Ngoài ra, chất chống tĩnh điện, như nước, keton, aldehyt và rượu, có thể được đưa vào thiết bị phản ứng pha khí, nếu cần. Thiết bị phản ứng này cũng có thể có bộ phận khuấy cơ học để tạo thuận lợi hơn cho việc trộn trong đệm tạo tầng sôi.

Phổ biến là, thiết bị phản ứng trùng hợp kiểu tầng sôi được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 65 đến 90°C. Thích hợp, nếu áp suất nằm trong khoảng từ 10 đến 40 bar (1000 đến 4000kPa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 30 bar (1500 đến 3000kPa).

Quá trình trùng hợp các phần polyme etylen thứ nhất và thứ hai trong các vùng trùng hợp thứ nhất và thứ hai có thể được thực hiện sau bước tiền trùng hợp. Mục đích của việc tiền trùng hợp là để trùng hợp một lượng nhỏ của polyme lên trên chất xúc tác ở nhiệt độ thấp và/hoặc nồng độ monome thấp. Nhờ việc tiền

trùng hợp mà có thể cải thiện được hiệu năng của chất xúc tác trong huyền phù đặc và/hoặc cải biến các tính chất của polyme cuối. Bước tiền trùng hợp có thể được thực hiện ở dạng bột nhão hoặc trong pha khí. Tốt hơn là, quá trình tiền trùng hợp được thực hiện ở dạng bột nhão, tốt hơn là trong thiết bị phản ứng kiểu vòng. Tốt hơn, nếu quá trình tiền trùng hợp này sau đó được thực hiện trong chất pha loãng trơ, tốt hơn là chất pha loãng này là hyđrocacbon có điểm sôi thấp có 1 tới 4 nguyên tử cacbon hoặc hỗn hợp của các hyđrocacbon như vậy.

Nhiệt độ trong bước tiền trùng hợp thường là nằm trong khoảng từ 0 đến 90°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 80°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 70°C.

Áp suất không bị giới hạn và thường là nằm trong khoảng từ 1 đến 150 bar (100 đến 15000kPa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 100 bar (1000 đến 10000kPa).

Tốt hơn, nếu tất cả các thành phần chất xúc tác được đưa vào bước tiền trùng hợp. Tốt hơn là, sản phẩm phản ứng của bước tiền trùng hợp sau đó được đưa vào vùng trùng hợp thứ nhất. Cũng tốt hơn là, như nêu trên, thành phần tiền polyme được tính theo hàm lượng của phần polyme etylen thứ nhất.

Nằm trong phạm vi hiểu biết của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này là có thể làm thích ứng các các điều kiện trùng hợp trong mỗi bước cũng như các dòng cấp và thời gian lưu để tạo ra copolyme nhiều hình thái của etylen có ít nhất hai đơn vị comonome khác nhau được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon.

Được ưu tiên là hỗn hợp polyme theo sáng chế gồm một chất chống va đập (B).

Tốt hơn, nếu một hoặc nhiều chất chống va đập (B), tốt hơn là một chất chống va đập (B), như được xác định ở trên có mặt trong hỗn hợp polyme với hàm lượng nằm trong khoảng từ 4,0 đến 6,0% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,5% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này.

Flopolyme (C)

Một hoặc nhiều flopolyme (C) có mặt trong hỗn hợp polyme này có thể là flopolyme thích hợp bất kỳ như chất dẻo flo hoặc thể đàn hồi flo.

Flopolyme (C) thích hợp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các polyme được cấu thành bởi ít nhất một monome được chọn từ nhóm bao gồm vinyliđen florua, hexaflopropylen, clotrifloetylen, tetrafloetylen, perflo(alkyl vinyl ete), và các hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn là, một hoặc nhiều flopolyme này là polyme được chọn từ nhóm bao gồm (i) copolyme của vinyliđen florua và comonome được chọn từ nhóm bao gồm hexaflopropylen, clotrifloetylen, 1-hyđropentaflopropylen, và 2-hyđropentaflopropylen; (ii) trime của vinyliđen florua, tetrafloetylen, và comonome được chọn từ nhóm bao gồm hexaflopropylen, 1-hyđropentaflopropylen, và 2-hyđropentaflopropylen; (iii) copolyme của tetrafloetylen và propylen; (iv) copolyme của tetrafloetylen, propylen, và vinyliđen florua; và (v) tổ hợp của hai hoặc nhiều thành phần trong số (i)-(iv).

Được ưu tiên là một hoặc nhiều flopolyme (C) là trime của vinyliđen florua, tetrafloetylen, và hexaflopropylen.

Một hoặc nhiều flopolyme (C) có thể có trọng lượng phân tử thích hợp bất kỳ. Tuy nhiên, theo các phương án được ưu tiên nhất định, một hoặc nhiều flopolyme (C) có trọng lượng phân tử tương đối cao. Như sẽ được hiểu rõ bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, trọng lượng phân tử của một polymer, kể cả một hoặc nhiều flopolyme (C), có thể được xác định và được thể hiện theo nhiều cách khác nhau, mặc dù các phép đo đều dựa trên mối tương quan giữa trọng lượng phân tử trung bình và một hoặc nhiều tính chất của polyme thường được sử dụng do tính phức tạp của việc đo trọng lượng phân tử của các mạch polyme trong hệ polyme. Một phép đo như vậy dựa trên mối tương quan giữa trọng lượng phân tử trung bình và tốc độ dòng chảy của polyme nóng chảy (ví dụ, chỉ số dòng nóng chảy (MFI)). Một phép đo như vậy khác là trên cơ sở mối tương quan giữa trọng lượng phân tử trung bình và sự quay kháng mômen cắt của đĩa kim loại dạng trụ hoặc rôto chìm trong polyme (tức là, độ nhớt Mooney).

Một hoặc nhiều flopolyme (C) có thể có tốc độ dòng nóng chảy (MFR) thích hợp bất kỳ. Tốt hơn là, flopolyme này có tốc độ dòng nóng chảy MFR_5

(265°C, 5kg) là 2g/10 phút hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 3g/10 phút hoặc cao hơn, còn tốt hơn nữa là 4g/10 phút hoặc cao hơn, và tốt nhất là 5g/10 phút hoặc cao hơn. Tốt hơn là, flopolyme này có tốc độ dòng nóng chảy MFR_5 (265°C, 5kg) nằm trong khoảng từ 2 đến 50g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3 đến 40g/10 phút, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4 đến 30g/10 phút và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 5 đến 25 g/10 phút.

Một hoặc nhiều flopolyme (C) có thể có độ nhớt Mooney thích hợp bất kỳ. Độ nhớt Mooney được ưu tiên của một hoặc nhiều flopolyme (C) là 25 hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 28 hoặc cao hơn, khi được đo theo tiêu chuẩn ASTM Standard D1646-07 ở 121°C, rôto lớn, chế độ ML 1+10 phút. Được ưu tiên nữa là độ nhớt Mooney của một hoặc nhiều flopolyme (C) là 80 hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 70 hoặc thấp hơn, còn tốt hơn nữa là 60 hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 50 hoặc thấp hơn, và tốt nhất là 40 hoặc thấp hơn, như 38 hoặc thấp hơn, khi được đo theo tiêu chuẩn ASTM Standard D1646-07 ở 121°C, rôto lớn, chế độ ML 1+10 phút. Do đó, độ nhớt Mooney của flopolyme này thường là nằm trong khoảng từ 25 đến 80, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25 đến 70, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 60, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 50, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 40 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 28 đến 38, khi được đo theo tiêu chuẩn ASTM Standard D1646-07 ở 121°C, rôto lớn, chế độ ML 1+10 phút.

Một hoặc nhiều flopolyme (C) có thể gồm các flopolyme nhiều hình thái. Khi được dùng trong bản mô tả, cụm từ "nhiều hình thái" được dùng để chỉ flopolyme có ít nhất hai thành phần rời rạc và khác nhau về trọng lượng phân tử (ví dụ, các trọng lượng phân tử rời rạc và khác nhau). Các flopolyme nhiều hình thái đã được mô tả, ví dụ, trong WO 2000/69967. Trong các flopolyme nhiều hình thái như vậy, mỗi thành phần trong số các thành phần này có thể là vô định hình hoặc nửa kết tinh, hoặc một thành phần có thể là vô định hình và thành phần kia là nửa kết tinh.

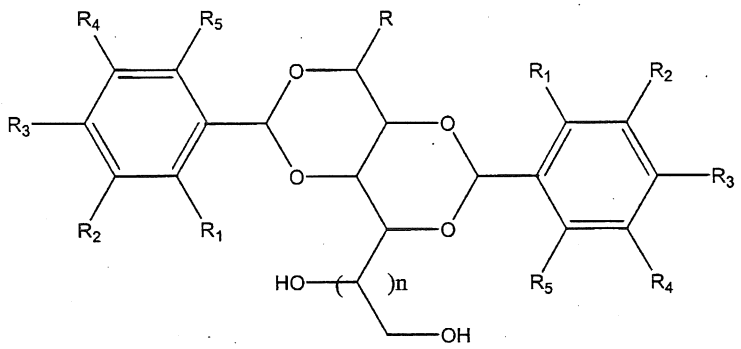
Được ưu tiên là hỗn hợp polyme theo sáng chế được cấu thành bởi một flopolyme (C).

Tốt hơn, nếu một hoặc nhiều flopolyme (C), tốt hơn là một flopolyme (C), như được xác định ở trên có mặt trong hỗn hợp polyme với hàm lượng nằm trong khoảng từ 100ppm đến 1000ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 150ppm đến 750ppm, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 200ppm đến 500ppm và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 250ppm đến 400ppm, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này.

Chất làm trong (D)

Tốt hơn, nếu một hoặc nhiều chất làm trong (D) có mặt trong hỗn hợp polyme được chọn từ nhóm bao gồm các chất làm trong sorbitol.

Tốt hơn, nếu một hoặc nhiều chất làm trong (D) này có cấu trúc:



trong đó R độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hyđro, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, aryloxy, hydroxyalkyl, alkyl halogenua xycloalkyl, xycloalkenyl, aryl, aryl đã được thế, và các hỗn hợp của chúng, và trong đó R_1 tới R_5 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hyđro, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, aryloxy, hydroxyalkyl, xycloalkyl, xycloalkenyl, aryl, aryl đã được thế, halogenua, amino và thioete và các hỗn hợp của chúng, vhà tùy ý các nhóm liên kề bất kỳ R_1 tới R_5 được liên kết với nhau để tạo ra vòng có 5 cạnh hoặc 6 cạnh, và trong đó n là một số nguyên bằng 0 tới 2, tốt hơn là một số nguyên bằng 1 hoặc 2, tốt hơn nữa là n bằng 1.

Tốt hơn là, R được chọn từ nhóm bao gồm hyđro, metyl, etyl, iso-propyl, n-butyl, sec-butyl, iso-butyl và tert-butyl, và R_1 tới R_5 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hyđro, clo, metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, sec-butyl, iso-butyl và tert-butyl, và n bằng 1.

Còn tốt hơn nữa là, R là hyđro và R_1 tới R_5 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hyđro, clo, metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, sec-butyl, iso-butyl và tert-butyl, and n bằng 1.

Thậm chí tốt hơn nữa là, R là hyđro và R_1 tới R_5 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hyđro, clo, metyl, etyl, và tert-butyl, và n bằng 1.

Cần lưu ý rằng mặc dù duy nhất chất đồng phân 1,3:2,4 được mô tả, nhưng cấu trúc này được đưa ra nhằm chỉ mục đích dễ hiểu và minh họa và sáng chế không chỉ giới hạn ở duy nhất các chất đồng phân loại 1,3:2,4, mà nó sẽ bao gồm cả các chất đồng phân khác, như loại 3,5:4,6 hoặc loại 2,4:3,5.

Được ưu tiên là một hoặc nhiều chất làm trong (D) được chọn từ nhóm bao gồm 1,3:2,4 bis(đibenzyliđen)sorbitol, 1,3:2,4 bis(4-metylbenzyliđen)sorbitol, 1,3:2,4 bis(4-etylbenzyliđen)sorbitol, 1,3:2,4 bis(3,4-đimetylbenzyliđen)sorbitol, và 1,3:2,4 bis(3-chloro-benzyliđen) sorbitol, và các hỗn hợp của chúng và được ưu tiên nhất là từ 1,3:2,4-bis(3,4-đimetylbenzyliđen) sorbitol (DMDBS).

Được ưu tiên là ngoài một hoặc nhiều chất làm trong (D) như được xác định trong phần mô tả, hỗn hợp polyme theo sáng chế không bao gồm các thành khác mà có tác động làm chất tạo nhân cho polyolefin (A).

Theo một phương án khác, hỗn hợp polyme này có thể bao gồm chất nhuộm màu mà có tác động làm chất tạo nhân cho polyolefin (A) làm chất tạo nhân bổ sung trong hỗn hợp polyme.

Được ưu tiên là hỗn hợp polyme theo sáng chế gồm một chất làm trong (D).

Tốt hơn, nếu một hoặc nhiều chất làm trong (D), tốt hơn là một chất làm trong (D), như được xác định ở trên có mặt trong hỗn hợp polyme với hàm lượng nằm trong khoảng từ 100ppm đến 5000ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 200ppm đến 2500ppm, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 250ppm đến 1000ppm và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 300ppm đến 500ppm, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này.

Chất phân tán (E)

Một hoặc nhiều chất phân tán (E) có mặt trong hỗn hợp polyme có thể là hợp chất bất kỳ thích hợp để làm phân tán flopolyme (C) trong polyolefin (A).

Thông thường, một hoặc nhiều chất phân tán (E) có các nhóm phân cực và các nhóm không phân cực.

Tốt hơn là, một hoặc nhiều chất phân tán (E) được chọn từ các polyme có các nhóm phân cực và các nhóm không phân cực.

Tốt hơn, nếu các chất phân tán thích hợp được chọn từ nhóm bao gồm các polyalkylen oxit, polycaprolacton điol hoặc các hỗn hợp của chúng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ các polyalkylen oxit.

Tốt hơn là, một hoặc nhiều chất phân tán (E) được chọn từ nhóm bao gồm polyetylen oxit, polypropylen oxit, polyetylen glycol, polypropylen glycol hoặc các hỗn hợp của chúng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ polyetylen oxit, polyetylen glycol hoặc các hỗn hợp của chúng và được ưu tiên nhất là từ polyetylen glycol.

Trọng lượng phân tử của các polyme có các nhóm phân cực và các nhóm không phân cực không bị quá giới hạn. Tốt hơn, nếu trọng lượng phân tử trung bình số Mn của các polyme có các nhóm phân cực và các nhóm không phân cực nằm trong khoảng từ 500g/mol đến 50000g/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1000g/mol đến 20000g/mol, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1500g/mol đến 10000g/mol.

Được ưu tiên là hỗn hợp polyme theo sáng chế gồm một chất phân tán (E).

Một hoặc nhiều chất phân tán (E), tốt hơn là một chất phân tán (E), như được xác định ở trên có mặt trong hỗn hợp polyme với lượng bằng hoặc lớn hơn 100ppm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100ppm đến 750ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 110ppm đến 500ppm, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 120ppm đến 300ppm và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 130ppm đến 200ppm, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này.

Hỗn hợp polyme

Hỗn hợp polyme theo sáng chế bao gồm:

A) polyolefin;

B) một hoặc nhiều chất chống va đập;

C) một hoặc nhiều flopolyme;

D) một hoặc nhiều chất làm trong; và

E) một hoặc nhiều chất phân tán với lượng bằng hoặc lớn hơn 100ppm, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này.

Do đó, tốt hơn, nếu các thành phần (A), (B), (C), (D) và (E) có mặt trong hỗn hợp polyme là như được xác định trong phần mô tả.

Ngoài các thành phần (A), (B), (C), (D) và (E), hỗn hợp polyme này còn bao gồm các thành phần khác như các chất phụ gia hoặc các thành phần polyme bổ sung.

Được ưu tiên là hỗn hợp polyme không chứa các thành phần polyme khác với các thành phần (A), (B), (C), (D) và (E) như đã được xác định.

Ngoài các thành phần (A), (B), (C), (D) vày (E) hỗn hợp polyme này có thể bao gồm và tốt hơn là gồm các chất phụ gia thông thường để dùng cùng với các polyolefin, như chất ổn định (ví dụ, chất chống oxy hóa), chất tẩy kim loại và/hoặc chất ổn định UV, chất chống tĩnh điện và các chất hiệu dụng (như chất bổ trợ gia công). Tốt hơn là, hàm lượng của các chất phụ gia là 10% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 9% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 7% khối lượng hoặc thấp hơn, của hỗn hợp polyme này.

Được ưu tiên nữa là, hàm lượng của các chất phụ gia mà không phải là các chất nhuộm màu nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 1% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,001% khối lượng đến 0,8% khối lượng, tính theo tổng hàm lượng của hỗn hợp polyme.

Tùy thuộc vào ứng dụng, hỗn hợp polyme này có thể gồm các chất nhuộm màu.

Trong trường hợp các chất nhuộm này có mặt trong hỗn hợp polyme, thì tốt hơn, nếu hỗn hợp polyme này chứa các chất nhuộm màu với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,0 đến 10% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 9,0% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 8,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 7,0% khối lượng, và tốt nhất là

nằm trong khoảng từ 1,8 đến 6,0% khối lượng, tính theo tổng hàm lượng của hỗn hợp polyme.

Các chất nhuộm màu có thể được bổ sung vào hỗn hợp polyme ở nguyên dạng (tinh khiết) ở dạng mẻ liệu trộn sẵn (MB), trong đó chất nhuộm màu, và tùy ý là các chất phụ gia khác như được xác định ở trên, có mặt ở dạng đặc trong polyme mang.

Polyme mang tùy ý của mẻ liệu trộn sẵn không được tính theo hàm lượng của các thành phần polyme có mặt trong hỗn hợp polyme. Nói cách khác, cần hiểu rằng chất nhuộm màu và (các) chất phụ gia tùy ý có thể được bổ sung vào hỗn hợp polyme ở dạng mẻ liệu trộn sẵn, tức là cùng với polyme mang. Trong trường hợp như vậy, polyme mang không được xem là (các) thành phần polyme, nhưng lại được tính vào hàm lượng (% khối lượng) của chất nhuộm màu hoặc, một cách tương ứng, vào hàm lượng (% khối lượng) của (các) chất phụ gia.

Hàm lượng của polyme mang tùy ý của mẻ liệu trộn sẵn nằm trong khoảng từ 0 đến 5% khối lượng tính theo tổng hàm lượng của hỗn hợp polyme.

Thích hợp là, muội than được thêm vào trong các ứng dụng đúc như dùng cho các sản phẩm đúc có màu.

Đối với các ứng dụng khác như các ứng dụng đúc thổi, chất nhuộm màu không được bổ sung vào các hỗn hợp polyme. Theo các phương án này, các hỗn hợp polyme thường bao gồm các chất phụ gia khác với chất nhuộm màu như được xác định ở trên với haaàm lượng nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến 1% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,001 % khối lượng đến 0,8% khối lượng, tính theo tổng hàm lượng của hỗn hợp polyme.

Được ưu tiên là hỗn hợp polyme theo sáng chế còn bao gồm một hoặc nhiều muối của axit béo, như một hoặc nhiều chất phụ gia stearat. Tốt hơn là, (các) muối của axit béo được chọn từ muối kẽm của axit béo, từ muối kim loại kiềm thổ của axit béo hoặc các hỗn hợp của chúng.

Đặc biệt được ưu tiên là kẽm stearat, canxi stearat hoặc các hỗn hợp của chúng. Được ưu tiên nhất là canxi stearat.

Khi sử dụng chất làm trong sorbitol làm chất làm trong (B), thì chất làm trong (B) này có thể có tính hòa tan kém trong polyolefin (A), đặc biệt là trong

polypropylen, và nhiệt độ quy trình lớn hơn 220°C là cần thiết để hòa tan với lượng đủ. Điều đáng ngạc nhiên đã nhận thấy là bằng cách sử dụng muối của axit béo, như stearat, trong hỗn hợp polyme theo sáng chế, các tính chất hòa tan của chất làm trong sorbitol trong polyolefin (A) có thể được cải thiện một cách đáng kể.

Được ưu tiên là hỗn hợp polyme theo sáng chế chứa một muối của axit béo.

Tốt hơn, nếu một hoặc nhiều muối của axit béo, tốt hơn là một muối của axit béo, như được xác định ở trên có mặt trong hỗn hợp polyme với hàm lượng nằm trong khoảng 0ppm đến 5000ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 100ppm đến 2500ppm, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 200ppm đến 1000ppm và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 300ppm đến 600ppm, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này.

Hỗn hợp polyme này có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (230°C, 2,16kg) nằm trong khoảng từ 1,0g/10 phút đến 5,0g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,5g/10 phút đến 3,5g/10 phút, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1,7g/10 phút đến 2,5g/10 phút, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyme này bao gồm:

(A) bằng hoặc nhiều hơn 85% khối lượng, tốt hơn nữa là 85% khối lượng tới 96 % khối lượng, còn tốt hơn nữa là 90% khối lượng tới 95% khối lượng của polyolefin;

(B) bằng hoặc ít hơn 6,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 4,0 tới 6,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa là 4,5 tới 5,5% khối lượng của một hoặc nhiều chất chống va đập;

(C) 100ppm tới 1000ppm, tốt hơn nữa là 150ppm tới 750ppm, còn tốt hơn nữa là 200ppm tới 500ppm và tốt nhất là 250ppm tới 400ppm của một hoặc nhiều flopolyme;

(D) 100ppm tới 5000ppm, tốt hơn nữa là 200ppm tới 2500ppm, còn tốt hơn nữa là 250ppm tới 1000ppm và tốt nhất là 300ppm tới 500ppm của một hoặc nhiều chất làm trong;

(E) 100ppm tới 750ppm, tốt hơn nữa là 110ppm tới 500ppm, còn tốt hơn nữa là 120ppm tới 300ppm và tốt nhất là 130ppm tới 200ppm của một hoặc nhiều chất phân tán, và

và các chất phụ gia tùy ý như được xác định ở trên,

trong đó tất cả các hàm lượng khối lượng đều được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này.

Được ưu tiên là tỷ lệ khối lượng giữa một hoặc nhiều flopolyme (C) và một hoặc nhiều chất phân tán (E) trong hỗn hợp polyme này nằm trong khoảng từ 1:1 đến 5:1, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,2:1 đến 4:1 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1,5:1 đến 2,5:1. Đặc biệt được ưu tiên là tỷ lệ khối lượng giữa một hoặc nhiều flopolyme (C) và một hoặc nhiều chất phân tán (E) trong hỗn hợp polyme này là 2:1.

Tổng hàm lượng của các thành phần (C), (D) và (E) như được xác định trong phần mô tả trong hỗn hợp polyme thường là không vượt qúa mức 10000ppm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 300ppm đến 5000ppm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 500ppm đến 2500ppm và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 750ppm đến 1500ppm, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này.

Đặc biệt được ưu tiên là hỗn hợp polyme bao gồm:

(A) bằng hoặc nhiều hơn 85% khối lượng, tốt hơn nữa là 85% khối lượng tới 96% khối lượng, còn tốt hơn nữa là 90% khối lượng tới 95% khối lượng của copolyme propylen ngẫu nhiên nhiều hình thái;

(B) bằng hoặc ít hơn 6,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 4,0 tới 6,0% khối lượng, còn tốt hơn nữa là 4,5 tới 5,5% khối lượng của copolyme nhiều hình thái của etylen có ít nhất hai đơn vị comonome khác nhau được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon;

(C) 100ppm tới 1000ppm, tốt hơn nữa là 150ppm tới 750ppm, còn tốt hơn nữa là 200ppm tới 500ppm và tốt nhất là 250ppm tới 400ppm của trime của vinyliđen florua, tetrafloetylen, và hexaflopropylen;

(D) 100ppm tới 5000ppm, tốt hơn nữa là 200ppm tới 2500ppm, còn tốt hơn nữa là 250ppm tới 1000ppm và tốt nhất là 300ppm tới 500ppm của 1,3:2,4-bis(3,4-đimetylbenzyliđen) sorbitol (DMDBS);

(E) 100ppm tới 750ppm, tốt hơn nữa là 110ppm tới 500ppm, còn tốt hơn nữa là 120ppm tới 300ppm và tốt nhất là 130ppm tới 200ppm polyetylen glycol,

và các chất phụ gia tùy ý như được xác định ở trên,

trong đó tất cả các hàm lượng khối lượng đều được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này.

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyme này được tạo ra bằng cách trộn nóng chảy các thành phần. Hỗn hợp đã nóng chảy này sáu đó có thể được trộn hợp hoặc được tạo viên như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này hoặc được gia công ngay thành các sản phẩm làm bằng hỗn hợp polyme theo sáng chế.

Việc ép đùn có thể được thực hiện theo cách thông thường đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, tốt hơn là trong máy ép đùn. Một ví dụ về máy ép đùn hai trục thích hợp và máy ép đùn hai trục quay cùng chiều nhau. Không kể những nhà sản xuất khác, chúng được sản xuất bởi hãng Coperion hoặc Japan Steel Works. Một ví dụ khác là máy ép đùn hai trục quay ngược nhiều nhau. Không kể những nhà sản xuất khác, các máy ép đùn như vậy được sản xuất bởi hãng Kobe Steel và Japan Steel Works. Các máy ép đùn này thường bao gồm vùng nóng chảy nơi mà polyme được nóng chảy và vùng trộn nơi mà polyme nóng chảy được làm đồng nhất. Việc làm nóng chảy và việc làm đồng nhất đạt được bởi việc cấp năng lượng cho polyme. Nhiệt độ nóng chảy thích hợp nằm trong khoảng từ 190 đến 250°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200 đến 225°C.

Áp suất nóng chảy thích hợp nằm trong khoảng từ 100 đến 170 bar (10000kPa đến 17000kPa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 110 đến 150 bar (11000kPa đến 15000kPa).

Hỗn hợp polyme này đặc biệt thích hợp để sản xuất các sản phẩm đúc thổi có sự cân bằng giữa các đặc tính quang học được cải thiện như độ đục thấp và độ bóng cao, khả năng dễ gia công tốt và các đặc tính cơ học tốt đặc biệt là độ bền chống va đập.

Từ các ví dụ, có thể thấy rằng việc cải thiện các đặc tính quang học nhờ việc kết hợp chất làm trong (D), flopolyme (C) và đáng ngạc nhiên là chất phân tán (E) là khác hẳn hẳn với những điều đã nêu trong WO 2010/138172.

Khả năng dễ gia công của hỗn hợp polyme dẫn đến có được thông lượng cao ở các điều kiện vừa phải trong quá trình gia công sau khi tạo ra chủ yếu được quyết định bởi tốc độ dòng nóng chảy của hỗn hợp polyme.

Các tính chất cơ học, đặc biệt là độ bền chống va đập chủ yếu được quyết định bởi sự có mặt của chất chống va đập (B). Do đó, điều đã được chỉ ra ngay cả các hàm lượng thấp của chất chống va đập là bằng hoặc thấp hơn 6,0% khối lượng vẫn cải thiện một cách đáng kể các tính chất chống va đập của hỗn hợp polyme và các sản phẩm thu được không bị thay đổi về các đặc tính quang học và tính cứng của chúng.

Sản phẩm

Sáng chế cũng đề cập đến sản phẩm được làm bằng hỗn hợp polyme theo như được xác định trong phần mô tả.

Tốt hơn, nếu sản phẩm này là sản phẩm đúc thổi. Sản phẩm được ưu tiên là chai đúc thổi áp lực (ESM).

Tốt hơn, nếu sản phẩm, tốt hơn là chai đúc thổi áp lực (ESM), có độ đục không quá mức 35,0%, tốt hơn nữa là không quá mức 34,5% và tốt nhất là không quá mức 34,0%, đo được theo tiêu chuẩn ASTM D 1003.

Giới hạn dưới của độ đục thường là không thấp hơn 25%.

Hơn nữa, tốt hơn, nếu sản phẩm, tốt hơn là chai đúc thổi áp lực (ESM), có độ bóng ở góc 20° trên mặt trong của sản phẩm hoặc chai ít nhất là 31,0%, tốt hơn nữa ít nhất là 32,0% và tốt nhất ít nhất là 34,0%.

Giới hạn dưới của độ bóng ở góc 20^{o} trên mặt trong (độ bóng 20 IN) của sản phẩm hoặc chai thường là không cao hơn 50%.

Ngoài ra, tốt hơn, nếu sản phẩm, tốt hơn là chai đúc thổi áp lực (ESM) có độ bóng ở góc 20^{o} trên mặt ngoài (độ bóng 20 OUT) của sản phẩm hoặc chai ít nhất là 32,0%, tốt hơn nữa ít nhất là 33,0% và tốt nhất ít nhất là 35,0%.

Giới hạn dưới của độ bóng ở góc 20^{o} trên mặt ngoài của sản phẩm hoặc chai thường là không cao hơn 50%.

Ngoài ra, tốt hơn, nếu sản phẩm, tốt hơn là chai đúc thổi áp lực (ESM) có độ bóng ở góc 60° trên mặt trong (độ bóng 60 IN) của sản phẩm hoặc chai ít nhất là 93,0%, tốt hơn nữa ít nhất là 94,0% và tốt nhất ít nhất là 94,5%.

Giới hạn dưới của độ bóng ở góc 60° trên mặt trong của sản phẩm hoặc chai thường là không cao hơn 110%.

Ngoài ra, tốt hơn, nếu sản phẩm, tốt hơn là chai đúc thổi áp lực (ESM) có độ bóng ở góc 60° trên mặt ngoài (độ bóng 60 OUT) của sản phẩm hoặc chai ít nhất là 93,0%, tốt hơn nữa ít nhất là 93,5% và tốt nhất ít nhất là 94,0%.

Giới hạn dưới của độ bóng ở góc 60° trên mặt ngoài của sản phẩm hoặc chai thường là không cao hơn 110%.

Tốt hơn là, sản phẩm hoặc chai này có sự chênh lệch rất nhỏ về độ bóng giữa mặt trong và mặt ngoài của sản phẩm hoặc chai.

Do đó, tốt hơn, nếu sản phẩm, tốt hơn là chai đúc thổi áp lực (ESM) có chỉ số chất lượng chai ở góc 20° (BQI-20) ít nhất là 1,50, tốt hơn nữa là ít nhất là 1,55 và tốt nhất là 1,60, tính được theo công thức sau:

BQI-20 = log((độ bóng 20 IN x độ bóng 20 OUT x độ dày)/độ đục).

Giới hạn dưới của BQI-20 thường là không vượt qúa mức 2,0.

Ngoài ra, tốt hơn, nếu sản phẩm, tốt hơn là chai đúc thổi áp lực (ESM), có chỉ số chất lượng chai ở góc 60° (BQI-60) ít nhất là 2,40, tốt hơn nữa là ít nhất là 2,45 và tốt nhất ít nhất là 2,48, tính được theo công thức sau:

BQI-60 = log((độ bóng 60 IN x độ bóng 60 OUT x độ dày)/độ đục).

Giới hạn dưới của BQI-60 thường là không vượt qúa mức 3,0.

Ngoài ra, tốt hơn, nếu sản phẩm, tốt hơn là chai đúc thổi áp lực (ESM) có chỉ số chất lượng chai tổ hợp (BQF) ít nhất là 2,50, tốt hơn nữa là ít nhất là 2,52, và tốt nhất ít nhất là 2,54, tính được theo công thức sau:

BQF = log(((độ bóng 20 IN x độ bóng 20 OUT) + (độ bóng 60 IN x độ bóng 60 OUT) x độ dày)/độ đục).

Giới hạn dưới của BQF thường là không vượt qúa mức 3,0.

Hơn nữa, tốt hơn, nếu sản phẩm, tốt hơn là chai đúc thổi áp lực (ESM) có chỉ số màu vàng không lớn hơn 4,0, tốt hơn nữa không lớn hơn 3,5 và tốt nhất là không lớn hơn 3,2.

Giới hạn dưới của chỉ số màu vàng thường là không vượt qúa mức 2,0.

Ví dụ thực hiện sáng chế

1. Các phương pháp xác định

a) Tốc độ dòng nóng chảy

Tốc độ dòng nóng chảy (MFR) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133 và được thể hiện theo đơn vị g/10 phút. MFR là số chỉ về tính chảy, và do đó là tính dễ gia công, của polyme. Tốc độ dòng nóng chảy càng cao, độ nhớt của polyme càng thấp.

MFR_2 của polyetylen được đo ở nhiệt độ 190°C và tải trọng 2,16kg.

MFR_2 của polypropylen được đo ở nhiệt độ 230°C và tải trọng 2,16kg.

MFR_5 của flopolyme được đo ở nhiệt độ 265°C và tải trọng 5kg.

MFR_2 của hỗn hợp polyme được đo ở nhiệt độ 230°C và tải trọng 2,16kg.

b) Tỷ trọng

Tỷ trọng của polyme được đo theo tiêu chuẩn ISO 1183-1:2004, Phương pháp A trên mẫu đúc ép được chuẩn bị theo tiêu chuẩn EN ISO 1872-2 (2/2007) và được thể hiện theo đơn vị kg/m^3.

c) Mô tả/kích thước của chai

Các chai 750ml có độ dày thành nằm trong khoảng 1,14-1,19mm và trọng lượng của chai là 50g ± 0,5g được làm từ các chế phẩm polyme trộn sẵn trong máy đúc thổi ép đùn Krupp Kautex có trục vít 50x25D với đường kính 15mm. Các điều kiện được đưa ra đối với từng hỗn hợp polyme trong phần ví dụ.

d) Đo độ đục của chai

Thiết bị: Haze-gard plus của hãng BYK-Gardner

Thử nghiệm: theo tiêu chuẩn ASTM D1003 (như đối với các tấm đúc áp lực)

Phương pháp: Việc đo được thực hiện trên thành ngoài của chai. Phần trên và phần dưới của chai được cắt bỏ. Thân trụ tròn sau đó được chia đôi theo chiều

ngang. Tiếp đó, sáu mẫu thành bằng nhau có kích thước khoảng 60x60mm được cắt từ sát giữa. Các mẫu này được đặt vào trong thiết bị đo với mặt lồi của chúng quay về phía lỗ đo độ đục. Sau đó, độ trong suốt, độ đục và độ rõ được đo với từng mẫu trong số sáu mẫu và trị số độ đục được đưa ra dưới dạng trung bình số của sáu mẫu như nhau này.

e) Đo độ bóng của chai

Thiết bị: Sceen TRI-MICROGLOSS 20-60-80 của hãng BYK-Gardner 20

Thử nghiệm: theo tiêu chuẩn ASTM D 2457 (như đối với các tấm đúc áp lực)

Chai: được đo trên thành của chai. Việc đo được thực hiện trên thành ngoài của chai. Phần trên và phần dưới của chai được cắt bỏ. Thân trụ tròn sau đó được chia đôi theo chiều ngang. Tiếp đó, thành này được cắt thành sáu mẫu như nhau có kích thước khoảng 90x90 mm, ngay trước khi được lắp vào bẫy ánh sáng đặc biệt được chế tạo để thử nghiệm trên các chi tiết đúc áp lực. Sau đó, độ bóng ở góc 20° được đo trên sáu mẫu này, và trị số trung bình về độ bóng ở góc 20° và độ độ bóng ở góc 60° được đo trên sáu mẫu này, và trị số trung bình về độ bóng ở góc 60° trên mặt trong của chai và trên mặt ngoài của chai.

f) Chỉ số chất lượng chai

Các chỉ số chất lượng chai được tính từ độ bóng trên mặt trong của chai và trên mặt ngoài của chai, độ đục và độ dày thành chai là như sau:

BQI-20 = log((độ bóng 20 IN x độ bóng 20 OUT x độ dày)/độ đục)

BQI-60 = log((độ bóng 60 IN x độ bóng 60 OUT x độ dày)/độ đục)

BQF = log(((độ bóng 20 IN x độ bóng 20 OUT) + (độ bóng 60 IN x độ bóng 60 OUT) x độ dày)/độ đục)

2. Thành phần

Các thành phần dưới đây được sử dụng cho các hỗn hợp polyme của các ví dụ:

RB307MO là copolyme propylen ngẫu nhiên nhiều hình thái có tỷ trọng là 905kg/m³ và tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 là 1,5 g/10 phút, là thương phẩm của hãng Borouge Pte Ltd.

FK1820 Anteo™ FK1820 là trime 1-buten/1-hexen/etylen LLDPE hai hình thái có tỷ trọng là 918 kg/m³ và tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 là 1,5 g/10 phút, là thương phẩm của hãng Borouge Pte Ltd.

FX5911 3M™ Dynamar™ là flopolyme và là trime của vinyliđen florua, tetrafloetylen và hexaflopropylen có tốc độ dòng nóng chảy MFR5 nằm trong khoảng 6-14 g/10 phút và tỷ trọng nằm trong khoảng từ 1900 đến 1960kg/m³, là thương phẩm của hãng 3M.

DMDBS DMDBS là chất làm trong được cấu thành chủ yếu từ 1,3:2,4 Bis (3,4-đi-metyl-benzyliđen) sorbitol, là thương phẩm của nhiều nhà cung cấp khác nhau.

PEG Pluriol 9000 E là polyetylen glycol có khối lượng mol trung bình (được tính theo chỉ số OH theo tiêu chuẩn DIN 53240) khoảng 9000g/mol, là thương phẩm của hãng BASF SE

3. Hỗn hợp polyme

Đối với ví dụ của sáng chế IE1 và các ví dụ so sánh CE1-CE3, các hỗn hợp polyme dưới đây đã được tạo ra như được thể hiện trong bảng 1. Do đó, tùy thuộc vào thành phần FK1820, FX5911, DMDBS và PEG được trộn với RB307MO theo các lượng nhất định. Hàm lượng của RB307MO tiếp đó được thêm vào tới đủ 100% khối lượng của hỗn hợp polyme tương ứng.

Bảng 1: Các hỗn hợp polyme của các ví dụ IE1 và CE1-CE3

Thành phần	CE1	CE2	CE3	IE1
RB307MO	100% khối lượng	tới đủ 100% khối lượng	tới đủ 100% khối lượng	tới đủ 100% khối lượng
FK1820	---	---	---	5% khối lượng
FX5911	---	300ppm	300ppm	300ppm
DMDBS	---	400ppm	400ppm	400ppm

PEG	---	---	150ppm	150ppm

4. Chai

Các hỗn hợp polyme của các ví dụ IE1 và CE1-CE3 được trộn và sau đó được gia công thành các chai đúc thổi ép đùn EBM áp dụng các chế độ như được mô tả trong bảng 2.

Bảng 2: chế độ gia công để tạo ra chai EBM

Tham số gia công		CE1	CE2	CE3	IE1
Tốc độ của máy ép đùn (thực)	l/phút	14,5	14,9	15,1	15,7
Mômen xoắn của máy ép đùn	%	27,2	26.5	25.4	25,7
Nhiệt độ nóng chảy	°C	209	210	209	209
Áp suất nóng chảy	bar	136	130	129	129
Khoảng hở cơ bản	Mm	270	251	248	195
Nhiệt độ làm nguội	°C	15	15	15	15
Thời gian chu kỳ	s	20,1	20,0	20,0	20,0
Trọng lượng trung bình của chai	g	49,6	49,6	49,6	49,6
Độ dày trung bình của chai	mm	1,17	1,18	1,14	1,16
WTC cơ bản		270	251	248	195
WTC biên dạng		100	100	100	100
Độ dài phôi chai trung bình	Mm	40	40	40	40
Nhiệt độ máy ép đùn - T1	°C	200	200	200	200
Nhiệt độ máy ép đùn - T2	°C	195	195	195	195
Nhiệt độ máy ép đùn - T3	°C	190	190	190	190
Nhiệt độ vành - T4	°C	190	190	190	190
Nhiệt độ đầu khuôn - T5	°C	200	200	200	200
Nhiệt độ đầu khuôn - T6	°C	200	200	200	200
Nhiệt độ đầu khuôn - T7	°C	200	200	200	200
Nhiệt độ đầu khuôn - T8	°C	200	200	200	200

WTC: Wall Thickness Control (mức độ kiểm soát độ dày thành)

Các chai được tạo ra từ các hỗn hợp polyme của các ví dụ IE1 và CE1-CE3 có các đặc tính quang học như được mô tả trong bảng 3.

Bảng 3: các đặc tính quang học của các chai EBM của các ví dụ IE1 và CE1-CE3

		CE1	CE2	CE3	IE1
Độ đục	%	20,5	34,2	33,4	33,8
Độ bóng IN ở 20°	%	15,0	31,1	30,5	35,0
Độ bóng OUT ở 20°	%	29,6	31,3	33,4	37,2
Độ bóng IN ở 60°	%	62,7	92,9	94,2	95,0
Độ bóng OUT ở 60°	%	83,0	94,4	94,4	94,4
Chỉ số màu vàng		2,10	2,22	2,32	3,09
BQI-20		1,404	1,526	1,541	1,650
BQI-60		2,473	2,481	2,482	2,488
BQF		2,527	2,527	2,529	2,547

Khi so sánh sánh các ví dụ CE2 và CE3, có thể thấy rằng việc bổ sung chất phân tán như polyetylen glycol vào hỗn hợp polyme cải thiện một chút các đặc tính quang học của chai. Ngoài ra, chất phân tán ảnh hưởng có lợi tới sự phân tán của flopolyme trong polyme nóng chảy làm tăng tính đồng nhất của polyme nóng chảy khi chai được tạo ra từ hỗn hợp polyme của ví dụ CE3 có hàm lượng gel thấp hơn đáng kể so với các chai được tạo ra từ hỗn hợp polyme của ví dụ CE2.

Việc thêm vào chất chống va đập FK1820 không có ảnh hưởng đáng kể đến độ đục của chai được làm từ hỗn hợp polyme của ví dụ IE1 so với chai được làm từ hỗn hợp polyme của ví dụ CE3. Tuy nhiên, chất chống va đập FK1820 làm tăng một cách đáng kể đặc tính chống va đập của chai.

Yêu cầu bảo hộ

1. Hỗn hợp polyme gồm:
(A) polyolefin;
(B) một hoặc nhiều chất chống va đập;
(C) một hoặc nhiều flopolyme;
(D) một hoặc nhiều chất làm trong; và
(E) một hoặc nhiều chất phân tán với lượng bằng hoặc lớn hơn 100ppm, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này,
trong đó tỷ lệ khối lượng giữa một hoặc nhiều flopolyme (C) và một hoặc nhiều chất phân tán (E) trong hỗn hợp polyme này nằm trong khoảng từ 1,2:1 đến 4:1.

2. Hỗn hợp polyme theo điểm 1, trong đó polyolefin (A) là polyme propylen.

3. Hỗn hợp polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó (các) chất chống va đập (B) được chọn từ nhóm bao gồm cao su etylen-propylen (EPR), monome etylen-propylen-đien (EPDM), polyetylen và thể dẻo.

4. Hỗn hợp polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó (các) flopolyme (C) là các polyme được cấu thành bởi một hoặc nhiều monome được chọn từ nhóm bao gồm vinyliđen florua, hexaflopropylen, tetrafloetylen, clotrifloetylen, perflo(alkyl vinyl ete), và các hỗn hợp của chúng.

5. Hỗn hợp polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó (các) chất làm trong (D) được chọn từ nhóm bao gồm các chất làm trong sorbitol.

6. Hỗn hợp polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất phân tán (E) được chọn từ nhóm bao gồm các polyalkylen oxit.

7. Hỗn hợp polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp này gồm:
85 tới 96% khối lượng của copolyme propylen ngẫu nhiên nhiều hình thái;
4,0 tới 6,0% khối lượng của copolyme nhiều hình thái của etylen có ít nhất hai đơn vị comonome khác nhau được chọn từ các alpha-olefin có 3 tới 12 nguyên tử cacbon;
100 tới 1000ppm của trime của vinyliđen florua, tetrafloetylen, và hexaflopropylen;
100 tới 5000ppm của 1,3:2,4-bis(3,4-đimetylbenzyliđen) sorbitol (DMDBS); và
100 tới 750ppm của polyetylen glycol,
trong đó tất cả các hàm lượng khối lượng đều được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp polyme này.

8. Hỗn hợp polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp này có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (2,16kg, 230°C) nằm trong khoảng từ 1,0 đến 5,0g/10 phút.

9. Sản phẩm làm bằng hỗn hợp polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.

10. Sản phẩm theo điểm 9, trong đó sản phẩm này là sản phẩm đúc thổi.

11. Sản phẩm theo điểm 9 hoặc 10, trong đó sản phẩm này là chai đúc thổi ép đùn (EBM).

12. Sản phẩm theo điểm 11, trong đó sản phẩm này có độ đục không quá mức 35,0%, đo được theo tiêu chuẩn ASTM D 1003.

13. Sản phẩm theo điểm 11 hoặc 12, trong đó sản phẩm này có độ bóng ở góc 20° trên mặt trong của chai ít nhất là 31,0% và/hoặc độ bóng ở góc 20° trên mặt ngoài của chai ít nhất là 32,0%.

14. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 tới 13, trong đó sản phẩm này có độ bóng ở góc 60° trên mặt trong của chai ít nhất là 94,0% và/hoặc độ bóng ở góc 60° trên mặt ngoài của chai ít nhất là 93,0%.

15. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 tới 14, trong đó sản phẩm này có ít nhất một đặc tính trong số các đặc tính sau:
chỉ số chất lượng chai ở góc 20° (BQI-20) ít nhất là 1,54, tính được theo công thức sau:
BQI-20 = log((độ bóng 20 IN x độ bóng 20 OUT x độ dày)/độ đục);
chỉ số chất lượng chai ở góc 60° (BQI-60) ít nhất là 2,48, tính được theo công thức sau:
BQI-60 = log((độ bóng 60 IN x độ bóng 60 OUT x độ dày)/độ đục); và/hoặc
chỉ số chất lượng chai tổ hợp (BQF) ít nhất là 2,53, tính được theo công thức sau:
BQF = log(((độ bóng 20 IN x độ bóng 20 OUT) + (độ bóng 60 IN x độ bóng 60 OUT) x độ dày)/độ đục)
(độ bóng 20 IN: độ bóng ở góc 20° trên mặt trong; độ bóng 20 OUT: độ bóng ở góc 20° trên mặt ngoài; độ bóng 60 IN: độ bóng ở góc 60° trên mặt trong; và độ bóng 60 OUT: độ bóng ở góc 60° trên mặt ngoài).