



(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)



1-0041688

(51)^{2020.01} C08F 210/16; C08J 5/18; C08F 2/00

(13) B

(21) 1-2021-01697

(22) 26/11/2019

(86) PCT/EP2019/082540 26/11/2019

(87) WO2020/109289 04/06/2020

(30) 18208908.6 28/11/2018 EP

(45) 25/11/2024 440

(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) DAS KUMAR, Subrata (IN); KUMAR, Ashish (IN); KHOO, Shawn (MY); SINGH, Raghvendra (IN); DIXIT, Niraj (IN).

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

(54) HỖN HỢP POLYETYLEN DÙNG CHO CÁC ỨNG DỤNG MÀNG MỎNG, QUY TRÌNH TẠO RA HỖN HỢP POLYETYLEN NÀY VÀ SẢN PHẨM LÀM BẰNG HỖN HỢP POLYETYLEN NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen gồm nhựa nền được cấu thành bởi thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao, trong đó thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao này có trọng lượng phân tử trung bình lớn hơn so với trọng lượng phân tử trung bình của thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp, trong đó nhựa nền này có tỷ trọng ít nhất là 958,0kg/m³, và hỗn hợp polyetylen này có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (190°C, 2,16kg) nằm trong khoảng từ 0,50 đến 0,80g/10 phút và mức phân bố trọng lượng phân tử là tỷ lệ giữa trọng lượng phân tử trung bình khối và trọng lượng phân tử trung bình số, Mw/Mn, nằm trong khoảng từ 10,0 đến 15,0, quy trình tạo ra hỗn hợp polyetylen này, sản phẩm làm bằng hỗn hợp polyetylen cũng được đề xuất và việc sử dụng hỗn hợp polyetylen để tạo ra màng mỏng cũng được mô tả.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,50 đến 0,80g/10 phút và mức phân bố trọng lượng phân tử Mw/Mn nằm trong khoảng từ 10,0 đến 15,0gồm nhựa nền có tỷ trọng ít nhất là 958kg/m³, quy trình tạo ra hỗn hợp polyetylen này, sản phẩm làm bằng hỗn hợp polyetylen này và mô tả việc sử dụng hỗn hợp polyetylen này để sản xuất màng mỏng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Xu hướng chung trong ngành bao bì là làm giảm độ cứng và độ dai quá mức để có được sự cân bằng giữa các đặc tính cần thiết cho tính toàn vẹn bao gói với tốc độ bao gói cao. Để cải thiện độ cứng, tỷ trọng của các vật liệu bao gói cần phải cao, vì thế tỷ trọng càng cao thì các sản phẩm polyetylen có tỷ trọng trung bình và cao (MDPE và HDPE) sẽ được sử dụng ngày càng nhiều trong các ứng dụng bao gói. Một dấu hiệu quan trọng khác của bao gói tân tiến nhất là tính năng chắn rất tốt và vì vậy kết cấu dạng lớp trong đó các polyme khác nhau có thể được đồng ép đùn cùng với (các) lớp khác mà thường được sử dụng cho việc bao gói khác nhau. Đặc tính chắn cao sẽ cho phép tăng thời hạn sử dụng của các hàng hóa đóng gói và thúc đẩy việc sử dụng HDPE do nó có tốc độ truyền dẫn hơi nước (WVTR) và độ thấm khí oxy (OTR) thấp trong các kết cấu bao gói.

Ngoài các yêu cầu về độ cứng, độ dai và khả năng rào chắn cao trong các ứng dụng bao gói, một yêu cầu quan trọng khác là độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường (ESCR), mà là cần thiết cho việc bao gói các chất lỏng khác nhau trong các ống dạng lớp hoặc các túi đứng bao gồm kem đánh răng, mỹ phẩm và các sản phẩm chăm sóc sức khỏe khác. Nhu cầu ngày càng tăng về các vật liệu HDPE có độ cứng cao và ESCR cao (tức là, sự cân bằng ESCR-độ cứng vượt trội) mà không có sẵn trên thị trường. Do đó, các nghiên cứu sáng tạo gần đây đã tập trung vào việc cải thiện ESCR có độ cứng cao và HDPE có tính năng chắn mà có

thể được dùng trong nhiều ứng dụng bao gói khác nhau. Ngoài ra, khả năng dễ gia công tốt và mức độ gel hóa của HDPE cũng là những tiêu chí rất quan trọng để đáp ứng các yêu cầu của quy trình gia công màng dạng lớp khi đồng ép đùn cùng với các vật liệu LLDPE, MDPE, m-LLDPE và LDPE khác.

WO 2009/085922 A1 mô tả nhựa polyetylen thích hợp để dùng cho các ứng dụng màng thổi có nhiều đặc tính khác nhau. Các hỗn hợp polyetylen tỷ trọng cao này dù có sự cân bằng ESCR-độ cứng tốt nhưng lại có thể có khả năng dễ gia công tương đối kém được thể hiện bởi tốc độ dòng nóng chảy thấp của chúng để áp dụng cho màng thổi trong bao gói dạng lớp.

US 2015/0259444 A1 mô tả nhựa polyetylen thích hợp để dùng cho các ứng dụng đúc thổi có các đặc tính ESCR tốt. Việc các hỗn hợp nhựa này có độ nhớt cắt zero khá cao và trọng lượng phân tử cao chứng tỏ khả năng dễ gia công tương đối kém để dùng cho màng thổi trong bao gói dạng lớp.

US 2015/0259455 A1 mô tả nhựa polyetylen thích hợp để dùng cho các ứng dụng đúc thổi có các đặc tính ESCR tốt. Việc các hỗn hợp nhựa này có tốc độ dòng nóng chảy khá thấp và trọng lượng phân tử cao chứng tỏ khả năng dễ gia công tương đối kém để dùng cho màng thổi trong bao gói dạng lớp.

Do đó, trong lĩnh vực kỹ thuật này hiện vẫn cần có nhu cầu về các hỗn hợp polyetylen gồm nhựa nền tỷ trọng cao thích hợp để dùng cho các ứng dụng bao gói được cải thiện về sự cân bằng giữa các đặc tính độ cứng cao, ESCR cao, khả năng dễ gia công tốt, hàm lượng gel thấp, và các đặc tính chấn cao đặc biệt là WVTR và OTR.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen gồm nhựa nền được cấu thành bởi: thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao, trong đó thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao này có trọng lượng phân tử trung bình lớn hơn so với trọng lượng phân tử trung bình của thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp, trong đó nhựa nền này có tỷ trọng ít nhất là 958,0kg/m³,

và hỗn hợp polyetylen này có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (190°C, 2,16kg) nằm trong khoảng từ 0,50 đến 0,80g/10 phút và mức phân bố trọng lượng phân tử là tỷ lệ giữa trọng lượng phân tử trung bình khối và trọng lượng phân tử trung bình số, M_w/M_n , nằm trong khoảng từ 10,0 đến 15,0.

Ngoài ra, sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra hỗn hợp polyetylen như được xác định trong bản mô tả bao gồm các bước:

- a) trùng hợp etylen với sự có mặt của chất xúc tác trùng hợp trong thiết bị phản ứng trùng hợp thứ nhất để tạo ra chất trung gian thứ nhất được cấu thành bởi thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp;
- b) chuyển chất trung gian thứ nhất này vào thiết bị phản ứng trùng hợp thứ hai;
- c) trùng hợp etylen và ít nhất một comonome được chọn từ các alpha-olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon với sự có mặt của chất trung gian thứ nhất để tạo ra nhựa nền được cấu thành bởi thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao;
- d) hóa hợp nhựa nền này để thu được hỗn hợp polyetylen.

Tiếp theo, sáng chế đề cập đến sản phẩm làm bằng hỗn hợp polyetylen như được xác định trong bản mô tả.

Cuối cùng, sáng chế mô tả việc sử dụng hỗn hợp polyetylen như được xác định trong bản mô tả để sản xuất màng mỏng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện các đường cong quét tần số lưu biến được thể hiện dưới dạng đồ thị logarit kép của độ nhớt động theo tần số góc của sản phẩm nêu trong các ví dụ IE1, CE1 và CE2.

Fig.2 thể hiện các đường cong GPC được thể hiện dưới dạng mức phân bố trọng lượng phân tử theo log M_w của sản phẩm nêu trong các ví dụ IE1, CE1 và CE2.

Mô tả chi tiết sáng chế

Hỗn hợp polyetylen theo sáng chế là hỗn hợp có thành phần bao gồm một hoặc nhiều polyme, trong đó hàm lượng mol của các thành phần của hỗn hợp

polyme này tối đa lên tới tổng hàm lượng ít nhất là 50%mol đơn vị monome etylen.

Cụm từ “nhựa nền” được dùng để chỉ phần polyme của hỗn hợp polyetylen này mà không bao gồm các chất phụ gia thông thường để dùng cho các polyolefin, như chất làm ổn định (ví dụ, chất chống oxy hóa), chất chống axit và/hoặc chất kháng UV, có thể có mặt trong hỗn hợp polyetylen này. Tốt hơn là, tổng hàm lượng của các chất phụ gia chiếm 1,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,5% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,25% khối lượng hoặc thấp hơn, của hỗn hợp này.

Cụm từ “polyme etylen đồng nhất” được dùng để chỉ polyme chủ yếu gồm các đơn vị monome etylen. Do các yêu cầu của quy trình trùng hợp quy mô lớn nên có khả năng là polyme etylen đồng nhất này sẽ bao gồm lượng nhỏ của các đơn vị comonome, mà thường là với lượng 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 này.

Một polyme sẽ được xác định là “copolyme etylen” nếu như polyme này có nguồn gốc từ đơn vị monome etylen và ít nhất một comonome alpha-olefin. Tốt hơn, nếu comonome này được chọn từ comonome alpha-olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là có 4 tới 6 nguyên tử cacbon. Các loại comonome alpha-olefin thích hợp bao gồm 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.

Hỗn hợp polyetylen hoặc nhựa nền 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 “đa hình thái”. Nếu hỗn hợp polyetylen hoặc nhựa nền đa hình thái này gồm hai phần khác nhau, thì nó còn được gọi là “hai hình thái” và, do đó, nếu nó gồm ba phần khác nhau, thì nó còn được gọi là “ba hình thái”. Dạng của đường cong phân bố trọng lượng phân tử, tức là, dạng của đồ thị thể hiện phần khối lượng polyme theo trọng lượng phân tử của nó, của một hỗn hợp polyetylen hoặc nhựa nền đa hình thái như vậy sẽ có hai hoặc nhiều đỉnh cực đại tùy thuộc vào nồng độ mol hoặc ít nhất là được mở rộng một cách rõ ràng so với các đường cong của các đoạn riêng rẽ.

Tất cả các phép đo lưu biến có thể được thực hiện với nhựa nền và với hỗn hợp polyetylen. Về mặt định nghĩa, tốt hơn nếu tất cả các đặc tính lưu biến cũng nên được áp dụng cho hỗn hợp polyetylen này.

Các hàm lượng được nêu trong bản mô tả này đều liên quan đến các hàm lượng được tính theo % khối lượng, nếu không có quy định khác.

Nhựa nền

Nhựa nền theo sáng chế bao gồm, tốt hơn là gồm, ít nhất hai thành phần polyme etylen đồng nhất hoặc copolyme etylen khác nhau về trọng lượng phân tử trung bình khối M_w của chúng và/hoặc hàm lượng comonome của chúng.

Thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp do vậy sẽ có trọng lượng phân tử trung bình khối thấp hơn so với trọng lượng phân tử trung bình khối của thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao.

Nhựa nền này có thể bao gồm các polyme khác mà khác với thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao. Tuy nhiên, được ưu tiên là nhựa nền này gồm thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao.

Theo một số phương án, thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp có thể là thành phần copolyme của etylen và ít nhất một, tốt hơn là một comonome được chọn từ các alpha-olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon, như 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten và 1-octen. Đặc biệt được ưu tiên theo các phương án này là 1-buten và 1-hexen.

Tuy nhiên, được ưu tiên là thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp là thành phần polyme etylen đồng nhất.

Tốt hơn, nếu thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 968 đến 975 kg/m³, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 969 đến 973 kg/m³.

Tốt hơn, nếu thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp này có trọng lượng phân tử trung bình khối M_w nằm trong khoảng từ 20 đến 40 kg/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 22 đến 35 kg/mol.

Ngoài ra, tốt hơn nếu thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp này có trọng lượng phân tử trung bình số M_n nằm trong khoảng từ 4000 đến 8000g/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4500 đến 7500g/mol.

Tiếp theo, tốt hơn nếu thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp này có trọng lượng phân tử trung bình $\bar{z}$ (M_z) nằm trong khoảng từ 75 đến 240kg/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 85 đến 220kg/mol.

Tốt hơn là, thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp này có tỷ lệ M_w/M_n nằm trong khoảng từ 3 đến 8, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4 đến 7.

Được ưu tiên là thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp này có tỷ lệ M_z/M_w nằm trong khoảng từ 4 đến 12, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 10.

Tốt hơn, nếu thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp này có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 (190°C, 2,16kg) nằm trong khoảng từ 180 đến 360g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 240 đến 320g/10 phút.

Tốt hơn, nếu thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp này có mặt trong nhựa nền với hàm lượng nằm trong khoảng từ 40% khối lượng đến 48% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 42 đến 46 % khối lượng, tính theo tổng khối lượng của nhựa nền.

Tốt hơn là, thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao này là thành phần copolyme của etylen và ít nhất một comonome alpha olefin.

Tốt hơn là, comonome alpha olefin được chọn từ các alpha olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon, như 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten và 1-octen. Đặc biệt được ưu tiên là 1- buten và 1-hexen.

Copolyme etylen này có thể còn bao gồm các đơn vị comonome khác mà chúng khác với các comonome alpha olefin như dien, comonome phân cực hoặc các comonome chứa silic. Tuy nhiên, được ưu tiên là copolyme etylen chỉ gồm các đơn vị comonome là các monome alpha olefin.

Đặc biệt được ưu tiên là copolyme etylen chứa các đơn vị comonome là 1-buten và/hoặc 1-hexen.

Theo một phương án đặc biệt được ưu tiên, copolyme etylen này bao gồm một comonome alpha-olefin. Theo phương án này, tốt hơn nếu comonome alpha-olefin là 1-hexen hoặc 1-buten. Do đó, tốt hơn nếu copolyme etylen này là copolyme etylen/1-hexen hoặc là copolyme etylen/1-buten.

Tốt hơn, nếu thành phần polyme etylen có trọng lượng phân tử cao này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 940 đến 955kg/m³, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 942 đến 952kg/m³.

Tốt hơn, nếu thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp này có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (190°C, 2,16kg) theo tính toán nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,020g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,003 đến 0,012 g/10 phút.

Tốt hơn, nếu thành phần polyme etylen có trọng lượng phân tử cao này có mặt trong nhựa nền với hàm lượng nằm trong khoảng từ 52% khối lượng đến 60% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 54 to 58 % khối lượng, tính theo tổng khối lượng của nhựa nền.

Tốt hơn là, tỷ lệ khối lượng giữa copolyme etylen có trọng lượng phân tử thấp và copolyme etylen có trọng lượng phân tử cao trong nhựa nền này nằm trong khoảng từ 40:60 đến 48:52, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 44:56 đến 46:54.

Tỷ trọng (nhựa nền)

Nhựa nền theo sáng chế có tỷ trọng ít nhất là 958,0kg/m³.

Tốt hơn là, tỷ trọng của nhựa nền này nằm trong khoảng từ 958,0kg/m³ đến 965,0kg/m³, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 958,5kg/m³ đến 964,0kg/m³, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 959,0kg/m³ đến 963,0kg/m³ và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 959,5kg/m³ đến 962,0kg/m³.

Hỗn hợp polyetylen

Ngoài nhựa nền, hỗn hợp polyetylen này có thể bao gồm và tốt hơn là gồm các chất phụ gia thông thường để dùng cùng với các polyolefin, như chất làm ổn định (ví dụ, chất chống oxy hóa), chất tẩy axit và/hoặc chất làm ổn định UV. Tốt

hơn là, hàm lượng của các chất phụ gia này chiếm 1,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,5% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,25% khối lượng hoặc thấp hơn, của hỗn hợp polyetylen này.

Hỗn hợp polyetylen này được đặc tả bởi các đặc tính sau:

MFR₂

Hỗn hợp polyetylen này có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (190°C, 2,16kg) nằm trong khoảng từ 0,50g/10 phút đến 0,80g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,55 g/10 phút đến 0,76 g/10 phút, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,60g/10 phút đến 0,74 g/10 phút, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133.

MFR₅

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có tốc độ dòng nóng chảy MFR₅ (190°C, 5kg) nằm trong khoảng từ 2,0g/10 phút đến 3,5 g/10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,2 g/10 phút đến 3,2 g/10 phút, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 2,3 g/10 phút đến 2,9 g/10 phút, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133.

MFR₂₁

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂₁ (190°C, 21,6kg) nằm trong khoảng từ 30 đến 50g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 32 đến 48g/10 phút, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 35 đến 45 g/10 phút, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133.

FRR_{21/5}

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có tỷ số dòng chảy FRR_{21/5}, là tỷ lệ giữa MFR₂₁ và MFR₅, nằm trong khoảng từ 10 đến 25, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 12 đến 23 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 15 đến 20.

FRR_{21/2}

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có tỷ số dòng chảy $FRR_{21/2}$, là tỷ lệ giữa MFR_{21} và MFR_2 , nằm trong khoảng từ 50 đến 75, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 53 đến 73 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 55 đến 70.

Trọng lượng phân tử trung bình khối M_w

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có trọng lượng phân tử trung bình khối, M_w , nằm trong khoảng từ 90 đến 130kg/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 95 đến 125kg/mol, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 100 đến 120kg/mol.

Trọng lượng phân tử trung bình số M_n

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có trọng lượng phân tử trung bình số, M_n , nằm trong khoảng từ 7,0 đến 10,0kg/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7,5 đến 9,5kg/mol, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 8,0 đến 9,0kg/mol.

Trọng lượng phân tử trung bình z (M_z)

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có trọng lượng phân tử trung bình z, M_z , nằm trong khoảng từ 400 đến 800kg/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 425 đến 700kg/mol, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 450 đến 600kg/mol.

Mức phân bố trọng lượng phân tử M_w/M_n

Hỗn hợp polyetylen này có mức phân bố trọng lượng phân tử, M_w/M_n , nằm trong khoảng từ 10,0 đến 15,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 11,0 đến 14,5 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 12,0 to 14,0.

Tỷ trọng

Tốt hơn, nếu hỗn hợp này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 958,0kg/m³ đến 965,0kg/m³, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 958,5kg/m³ đến 964,0kg/m³, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 959,0kg/m³ đến 962,0kg/m³, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1183-1:2004.

Tỷ trọng của nhựa nền này chủ yếu được quyết định bởi hàm lượng và loại của comonome. Ngoài điều đó, bản chất của polyme có nguồn gốc chủ yếu từ chất

xúc tác đã được sử dụng cũng như tốc độ dòng nóng chảy cũng đóng một vai trò. Ngoài điều đó, điều cũng cần lưu ý là comonome này không nhất thiết là một comonome duy nhất. Các hỗn hợp của comonome cũng khả thi.

Hỗn hợp này còn được đặc tả bởi các đặc tính lưu biến cụ thể.

$\eta_{0,05}$

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có độ nhớt động với tần số góc thử nghiệm 0,05 rad/s được ký hiệu là $\eta_{0,05}$ nằm trong khoảng từ 10000Pa·s đến 25000Pa·s, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 12500Pa·s đến 23000Pa·s, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 14000Pa·s đến 21000Pa·s, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 16000Pa·s to 20000Pa·s.

Độ nhớt $\eta_{0,05}$ được đo ở tần số thấp và do vậy với ứng suất cắt thấp và tỷ lệ với trọng lượng phân tử của hỗn hợp này. Do đó, nó có thể được xem như là một số đo về trọng lượng phân tử của hỗn hợp polyetylen.

η_{300}

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có độ nhớt động với tần số góc thử nghiệm 300 rad/s được ký hiệu là η_{300} nằm trong khoảng từ 500Pa·giây đến 1000Pa·giây, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 600Pa·giây đến 900Pa·giây, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 700Pa·giây đến 800Pa·giây.

Độ nhớt η_{300} được đo ở tần số cao và do vậy với ứng suất cắt cao và tỷ lệ nghịch với độ chảy của hỗn hợp này. Do đó, nó có thể được xem như là một số đo về khả năng dễ gia công của hỗn hợp polyetylen.

Độ nhớt với ứng suất cắt không đổi 747Pa được ký hiệu là η_{747}

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có độ nhớt với ứng suất cắt không đổi 747Pa được ký hiệu là η_{747} nằm trong khoảng từ 10000Pa·giây đến 30000Pa·giây, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 12500Pa·giây đến 27500Pa·giây và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 15000Pa·giây đến 25000Pa·giây.

Độ nhớt với ứng suất cắt không đổi 747Pa được ký hiệu là η_{747} được quyết định bởi trọng lượng phân tử trung bình khối.

Chỉ số trượt dính mỏng $SHI_{2,7/210}$

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có chỉ số trượt dính mỏng $SHI_{2,7/210}$ là tỷ lệ giữa môđun cắt động 2,7kPa và môđun cắt động 210kPa, nằm trong khoảng từ 10 đến 20, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 11 đến 19 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 12 đến 18.

Chỉ số trượt dính mỏng $SHI_{5/200}$

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có chỉ số trượt dính mỏng $SHI_{5/200}$ là tỷ lệ giữa môđun cắt động 5kPa và môđun cắt động 200kPa, nằm trong khoảng từ 8 đến 18, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 9 đến 17 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 10 đến 16.

Các chỉ số trượt dính mỏng này là các tỷ lệ của các môđun cắt động giới hạn trên và giới hạn dưới và của các đường cong tần số lưu biến và do vậy được làm các số đo lưu biến về sự đa phân tán.

Các đặc tính lưu biến, như $SHI_{2,7/210}$, $SHI_{5/200}$, $\eta_{0,05}$, η_{300} và η_{747} đã nêu trên, đã được xác định đối với hỗn hợp polyetylen mà khác với nhựa nền do nó có thêm các thành phần bổ sung như các chất phụ gia. Tuy nhiên, các đặc tính này cũng có thể được xác định đối với nhựa nền, mà đã được làm ổn định bằng gói chất làm ổn định. Tốt hơn, nếu các đặc tính lưu biến đã xác định được đối với nhựa nền là cùng nằm trong khoảng đã xác định được đối với hỗn hợp polyetylen.

Môđun kéo

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có môđun kéo, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 527-1 bằng 1200MPa, tốt hơn nữa là bằng 1250MPa, và tốt nhất là bằng 1300MPa. Giới hạn trên của môđun kéo này thường là không cao hơn mức 1600MPa, tốt hơn là không cao hơn mức 1500MPa.

Độ giãn ở giới hạn chảy

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có độ giãn ở giới hạn chảy được xác định theo tiêu chuẩn ISO 527-1 ít nhất là 7,0%, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 7,5%, và tốt nhất nếu ít nhất là 8,0%. Giới hạn trên của độ giãn ở giới hạn chảy này thường là bằng hoặc thấp hơn mức 10%, tốt hơn nữa là bằng hoặc thấp hơn mức 9,5%.

Độ bền kéo ở giới hạn chảy

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có độ bền kéo ở giới hạn chảy được xác định theo tiêu chuẩn ISO 527-1 ít nhất là 26MPa, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 27MPa, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất là 28MPa, và tốt nhất nếu ít nhất là 29MPa. Giới hạn trên của độ bền kéo đứt thường là bằng hoặc thấp hơn mức 32MPa, tốt hơn nữa là bằng hoặc thấp hơn mức 31MPa.

Môđun uốn

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có môđun uốn, được xác định theo tiêu chuẩn ISO 178 bằng hoặc lớn hơn 1200MPa, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 1300MPa, và tốt nhất là bằng hoặc lớn hơn 1400MPa. Giới hạn trên của môđun kéo thường là không cao hơn mức 1800MPa, tốt hơn là không cao hơn mức 1600MPa.

Độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường ESCR

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen này có độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường ESCR (F50) ít nhất là 72 giờ, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 80giờ, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất là 90giờ và tốt nhất nếu ít nhất là 100giờ, được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 1693-B trong 10% Igepal. Giới hạn trên của độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường ESCR thường là không cao hơn mức 150giờ, tốt hơn là không cao hơn mức 140giờ.

Sản phẩm

Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề cập đến sản phẩm làm bằng hỗn hợp polyetylen như được xác định trong bản mô tả này, có thể được tạo ra bởi quy

trình theo sáng chế và mô tả việc sử dụng hỗn hợp polyetylen như vậy để sản xuất sản phẩm.

Tốt hơn, nếu sản phẩm này là màng mỏng, hoặc sản phẩm đúc thổi.

Đặc biệt được ưu tiên là sản phẩm này là màng mỏng, như màng thổi hoặc màng đúc hoặc màng dạng lớp. Trong màng dạng lớp, tốt hơn nếu hỗn hợp polyetylen có mặt trong một hoặc nhiều lớp của màng dạng lớp.

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế được đặc tả bởi các đặc tính sau:

Môđun kéo theo hướng máy (TM-MD)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có môđun kéo theo hướng máy (TM-MD) ít nhất là 1000MPa, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 1050MPa, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của môđun kéo theo hướng máy thường là không cao hơn mức 1500MPa, tốt hơn là không cao hơn mức 1400MPa.

Môđun kéo theo hướng vuông góc với hướng máy (TM-TD)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có môđun kéo theo hướng vuông góc với hướng máy (TM-TD) ít nhất là 1000MPa, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 1250MPa, và tốt nhất nếu ít nhất là 1500MPa, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của môđun kéo theo hướng vuông góc với hướng máy thường là không cao hơn mức 2000MPa, tốt hơn là không cao hơn mức 1800MPa.

Độ bền kéo đứt theo hướng máy (TSB-MD)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có độ bền kéo đứt theo hướng máy (TSB-MD) ít nhất là 50MPa, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 60MPa, và tốt nhất nếu ít nhất là 70MPa, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của độ bền kéo đứt theo hướng máy thường là không cao hơn mức 100MPa, tốt hơn là không cao hơn mức 90MPa.

Độ bền kéo đứt theo hướng vuông góc với hướng máy (TSB-TD)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có độ bền kéo đứt theo hướng vuông góc với hướng máy (TSB-TD) ít nhất là 25MPa, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 27MPa, và tốt nhất nếu ít nhất là 30MPa, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của độ bền kéo đứt theo hướng vuông góc với hướng máy thường là không cao hơn mức 60MPa, tốt hơn là không cao hơn mức 50MPa.

Độ bền kéo ở giới hạn chảy theo hướng máy (TSY-MD)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có độ bền kéo ở giới hạn chảy theo hướng máy (TSY-MD) ít nhất là 25MPa, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 28MPa, và tốt nhất nếu ít nhất là 30MPa, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của độ bền kéo ở giới hạn chảy theo hướng máy thường là không cao hơn mức 50MPa, tốt hơn là không cao hơn mức 45MPa.

Độ bền kéo ở giới hạn chảy theo hướng vuông góc với hướng máy (TSY-TD)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có độ bền kéo ở giới hạn chảy theo hướng vuông góc với hướng máy (TSY-TD) ít nhất là 27MPa, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 28MPa, và tốt nhất nếu ít nhất là 30MPa, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của độ bền kéo ở giới hạn chảy theo hướng vuông góc với hướng máy thường là không cao hơn mức 60MPa, tốt hơn là không cao hơn mức 55MPa.

Độ giãn dài khi đứt theo hướng máy (EB-MD)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có độ giãn dài khi đứt theo hướng máy (EB-MD) ít nhất là 400%, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 450%, và tốt nhất nếu ít nhất là 475%, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của độ giãn dài khi đứt theo hướng máy thường là không cao hơn mức 750%, tốt hơn là không cao hơn mức 700%.

Độ giãn dài ở giới hạn chảy theo hướng máy (EY-MD)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có độ giãn dài ở giới hạn chảy theo hướng máy (EY-MD) ít nhất là 3,5%, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 4,0%, và tốt nhất nếu ít nhất là 4,5%, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của độ giãn dài ở giới hạn chảy theo hướng máy thường là không cao hơn mức 7,5%, tốt hơn là không cao hơn mức 7,0%.

Độ giãn dài ở giới hạn chảy theo hướng vuông góc với hướng máy (EY-TD)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có độ giãn dài ở giới hạn chảy theo hướng vuông góc với hướng máy (EY-TD) ít nhất là 1,5%, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 2,0%, và tốt nhất nếu ít nhất là 2,5%, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của độ giãn dài ở giới hạn chảy theo hướng vuông góc với hướng máy thường là không cao hơn mức 7,0%, tốt hơn là không cao hơn mức 6,5%.

Độ bền xé rách Elmendorf theo hướng máy (TS-MD)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có độ bền xé rách Elmendorf theo hướng máy (TS-MD) ít nhất là 0,05N, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 0,09N, và tốt nhất nếu ít nhất là 0,11 N, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của độ bền xé rách Elmendorf theo hướng máy thường là không cao hơn mức 0,50N, tốt hơn là không cao hơn mức 0,45N.

Độ bền xé rách Elmendorf theo hướng vuông góc với hướng máy (TS-TD)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có độ bền xé rách Elmendorf theo hướng vuông góc với hướng máy (TS-TD) ít nhất là 6,5N, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 7,5N, và tốt nhất nếu ít nhất là 8,0N, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của độ bền xé rách Elmendorf theo hướng vuông góc với hướng máy thường là không cao hơn mức 20,0N, tốt hơn là không cao hơn mức 15,0N.

Lực kháng xuyên thủng (PRF)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có lực kháng xuyên thủng (PRF) ít nhất là 25N, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 28N, và tốt nhất nếu ít nhất là 30N, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của lực kháng xuyên thủng (PRF) thường là không cao hơn mức 60N, tốt hơn là không cao hơn mức 55N.

Năng lượng kháng xuyên (PRE)

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có năng lượng kháng xuyên (PRE) ít nhất là 0,50J, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 0,55J, và tốt nhất nếu ít nhất là 0,60J, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn trên của năng lượng kháng xuyên (PRE) thường là không cao hơn mức 2,0J, tốt hơn là không cao hơn mức 1,5J.

Tốc độ truyền dẫn hơi nước ở độ ẩm tương đối 100%

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có tốc độ truyền dẫn hơi nước ở độ ẩm tương đối 100% ở 23°C (WVTR-độ ẩm tương đối 100%) không cao hơn mức 10,0g/m²/ngày, tốt hơn nữa nếu không cao hơn mức 9,5g/m²/ngày, và tốt nhất nếu không cao hơn mức 9,0g/m²/ngày, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn dưới của tốc độ truyền dẫn hơi nước ở độ ẩm tương đối 100% ở 23°C (WVTR-độ ẩm tương đối 100%) thường là không dưới mức 4,0g/m²/ngày, tốt hơn nếu không dưới mức 5,0g/m²/ngày.

Tốc độ truyền dẫn hơi nước ở độ ẩm tương đối 90%

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có tốc độ truyền dẫn hơi nước ở độ ẩm tương đối 90% ở 23°C (WVTR-90% độ ẩm tương đối) không cao hơn mức 9,0g/m²/ngày, tốt hơn nữa nếu không cao hơn mức 8,5g/m²/ngày, và tốt nhất nếu không cao hơn mức 8,0g/m²/ngày, khi được đo trên màng thổi 25 μ m. Giới hạn dưới của tốc độ truyền dẫn hơi nước ở độ ẩm tương đối 90% ở 23°C (WVTR-90% độ ẩm tương đối) thường là không dưới mức 3,0g/m²/ngày, tốt hơn nếu không dưới mức 4,0g/m²/ngày.

Độ thấm khí oxy

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có độ thấm khí oxy (OTR) không cao hơn mức $3100\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{ngày}$, tốt hơn nữa nếu không cao hơn mức $3000\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{ngày}$, và tốt nhất nếu không cao hơn mức $2900\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{ngày}$, khi được đo trên màng thổi $25\mu\text{m}$. Giới hạn dưới của độ thấm khí oxy (OTR) thường là không dưới mức $1500\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{ngày}$, tốt hơn nếu không dưới mức $1600\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{ngày}$.

Hàm lượng gel

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có không quá $0,5\text{gel}/\text{m}^2$, tốt hơn nữa là $0,1\text{gel}/\text{m}^2$ và tốt nhất là không có gel/m^2 có đường kính lớn hơn $1000\mu\text{m}$, khi được đo trên màng đúc $70\mu\text{m}$.

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có không quá $2,0\text{gel}/\text{m}^2$, tốt hơn nữa nếu có không quá $1,5\text{gel}/\text{m}^2$ và tốt nhất nếu có không quá $1,0\text{gel}/\text{m}^2$ của các gel có đường kính nằm trong khoảng $601-1000\mu\text{m}$, khi được đo trên màng đúc $70\mu\text{m}$. Giới hạn dưới của hàm lượng gel có đường kính nằm trong khoảng $601-1000\mu\text{m}$ thường là không dưới mức $0,01\text{gel}/\text{m}^2$, tốt hơn nữa là không dưới mức $0,1\text{gel}/\text{m}^2$.

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có không có quá $35\text{gel}/\text{m}^2$, tốt hơn nữa nếu có không quá $20\text{gel}/\text{m}^2$ và tốt nhất nếu có không quá $17\text{gel}/\text{m}^2$ có đường kính nằm trong khoảng $301-600\mu\text{m}$, khi được đo trên màng đúc $70\mu\text{m}$. Giới hạn dưới của hàm lượng gel có có đường kính nằm trong khoảng $301-600\mu\text{m}$ thường là không dưới mức $5\text{gel}/\text{m}^2$, tốt hơn nữa là không dưới mức $7\text{gel}/\text{m}^2$.

Tốt hơn, nếu màng mỏng được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế có không quá $140\text{gel}/\text{m}^2$, tốt hơn nữa nếu có không quá $120\text{gel}/\text{m}^2$ và tốt nhất nếu có không quá $80\text{gel}/\text{m}^2$ có đường kính nằm trong khoảng $100-300\mu\text{m}$, khi được đo trên màng đúc $70\mu\text{m}$. Giới hạn dưới của hàm lượng gel có đường kính nằm trong khoảng $100-300\mu\text{m}$ thường là không dưới mức $10\text{gel}/\text{m}^2$, tốt hơn nữa là không dưới mức $20\text{gel}/\text{m}^2$.

Quy trình

Hỗn hợp polyetylen được tạo ra theo quy trình, trong đó nhựa nền được trùng hợp theo quy trình nhiều giai đoạn trong ít nhất hai thiết bị phản ứng kế tiếp nhau theo thứ tự bất kỳ với sự có mặt của chất xúc tác trùng hợp.

Chất xúc tác trùng hợp

Chất xúc tác trùng hợp được ưu tiên là chất xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta, mà tốt hơn nữa là hợp chất magie, hợp chất nhôm và hợp chất titan trên chất mang dạng hạt.

Chất mang dạng hạt này có thể là chất mang oxit vô cơ, như silic oxit, nhôm oxit, titan oxit, silic oxit-nhôm oxit và silic oxit-titan oxit. Tốt hơn là, chất mang này là silic oxit.

Cỡ hạt trung bình của silic oxit thường có thể nằm trong khoảng từ 10 đến 100 μm . Tuy nhiên, đã nhận thấy rằng những lợi thế đặc biệt có thể đạt được nếu chất mang này có cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 15 đến 30 μm , tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 18 đến 25 μm . Đặc biệt đã phát hiện ra rằng cỡ hạt trung bình của polyme đã được tạo ra trong quy trình theo là như nhau cho dù chất xúc tác được mang trên chất mang có cỡ hạt 20 μm hay trên chất mang có cỡ hạt 40 μm . Thực tế là, phần hạt polyme mịn là nhỏ nếu chất mang có cỡ hạt trung bình là 20 μm được sử dụng. Việc giảm bớt polyme mịn làm giảm nguy cơ bít kín và nhờ đó góp phần vào việc vận hành quy trình ổn định. Mặt đó, điều đó góp phần tạo ra các màng polyme có độ đồng nhất tốt. Các ví dụ về các vật liệu mang thích hợp bao gồm, ví dụ, ES747JR được sản xuất và phân phối bởi hãng Ineos Silicas (trước đây là Crossfield), và SP9-491, được sản xuất và phân phối bởi hãng Grace.

Hợp chất magie là sản phẩm phản ứng của magie dialkyl và rượu. Rượu này là rượu một lần mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Tốt hơn là, rượu này có 6 tới 16 nguyên tử cacbon. Các rượu mạch nhánh đặc biệt được ưu tiên, và 2-etyl-1-hexanol là một ví dụ về rượu được ưu tiên. Magie dialkyl có thể là hợp chất gồm magie gắn với hai nhóm alkyl, mà có thể là giống nhau hoặc khác nhau. Butyl-octyl magie là một ví dụ về magie dialkyl được ưu tiên.

Hợp chất nhôm là nhôm alkyl chứa clo. Các hợp chất được ưu tiên đặc biệt là nhôm alkyl điclorua và nhôm alkyl sesquiclorua.

Hợp chất titan là hợp chất titan chứa halogen, tốt hơn nếu là hợp chất titan chứa clo. Hợp chất titan được ưu tiên đặc biệt là titan tetraclorua.

Chất xúc tác này có thể được tạo ra bởi việc lần lượt cho chất mang tiếp xúc với các hợp chất nêu trên, như đã được mô tả trong EP-A-688794. Theo cách khác, nó có thể được tạo ra bởi việc đầu tiên tạo ra dung dịch từ các thành phần này sau đó cho dung dịch này tiếp xúc với chất mang, như đã được mô tả trong WO-A-01/55230.

Các chất xúc tác thích hợp khác đã được mô tả trong EP 2 799 456.

Thành phần chất xúc tác rắn nêu trên được cho tiếp xúc với chất đồng xúc tác nhôm alkyl, mà tốt hơn nếu là hợp chất nhôm trialkyl, sau đó nó có thể được sử dụng trong quá trình trùng hợp. Việc tiếp xúc của thành phần chất xúc tác rắn với chất đồng xúc tác nhôm alkyl có thể được thực hiện trước khi đưa chất xúc tác vào thiết bị phản ứng trùng hợp, hoặc có thể được thực hiện bằng cách đưa tách biệt hai thành phần này vào thiết bị phản ứng trùng hợp.

Quy trình cụ thể

Quy trình tạo ra hỗn hợp polyetylen theo sáng chế bao gồm các bước sau:

- a) trùng hợp etylen với sự có mặt của chất xúc tác trùng hợp trong thiết bị phản ứng trùng hợp thứ nhất để tạo ra chất trung gian thứ nhất được cấu thành bởi thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp;
- b) chuyển chất trung gian thứ nhất này vào thiết bị phản ứng trùng hợp thứ hai;
- c) trùng hợp etylen và ít nhất một comonome được chọn từ các alpha-olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon với sự có mặt của chất trung gian thứ nhất để tạo ra nhựa nền được cấu thành bởi thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao;
- d) hóa hợp nhựa nền này để thu được hỗn hợp polyetylen.

Tốt hơn, nếu chất trung gian thứ nhất chứa thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp như được xác định trong bản mô tả.

Tốt hơn, nếu nhựa nền được cấu thành bởi thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao như được xác định trong bản mô tả.

Tốt hơn, nếu nhựa nền và hỗn hợp polyetylen được xác định bởi các đặc tính của nhựa nền và hỗn hợp polyetylen đã nêu trên hoặc trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ nhất, tốt hơn là thiết bị phản ứng pha bột nhào thứ nhất, tốt hơn nữa là thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp thứ nhất, thường là nằm trong khoảng từ 50 đến 115°C, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 60 to 110°C và đặc biệt nếu nằm trong khoảng từ 70 đến 100°C. Áp suất thường là nằm trong khoảng từ 1 đến 150 bar ($1 \cdot 10^2$ - $150 \cdot 10^2$ kPa), tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 100 bar ($1 \cdot 10^2$ - $100 \cdot 10^2$ kPa).

Việc trùng hợp pha bột nhào có thể được thực hiện trong thiết bị phản ứng đã biết bất kỳ thường được dùng để trùng hợp pha bột nhào. Các thiết bị phản ứng như vậy gồm thiết bị phản ứng dạng thùng có khuấy liên tục và thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp. Đặc biệt được ưu tiên nếu thực hiện việc trùng hợp trong thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp. Trong các thiết bị phản ứng như vậy, bột nhào được tuần hoàn với tốc độ cao dọc theo đường ống kín nhờ việc sử dụng bơm tuần hoàn. Các thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp 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-4,582,816, US-A-3,405,109, US-A-3,324,093, EP-A-479 186 và US-A-5,391,654.

Đôi khi có lợi nếu thực hiện việc trùng hợp pha bột nhào ở mức lớn hơn áp suất và nhiệt độ tới hạn của hỗn hợp lưu. Các công đoạn của quy trình trùng hợp như vậy đã được mô tả trong US-A-5,391,654. Trong công đoạn như vậy, nhiệt độ thường ít nhất là 85°C, tốt hơn nếu ít nhất là 90°C. Ngoài ra, nhiệt độ thường là không cao hơn mức 110°C, tốt hơn là không cao hơn mức 105°C. Áp suất trong điều kiện này thường ít nhất là 40 bar ($40 \cdot 10^2$ kPa), tốt hơn nếu ít nhất là 50 bar ($50 \cdot 10^2$ kPa). Ngoài ra, áp suất này thường là không cao hơn mức 150 bar ($150 \cdot 10^2$ kPa), tốt hơn là không cao hơn mức 100 bar ($100 \cdot 10^2$ kPa). Theo một phương án được ưu tiên, bước trùng hợp pha bột nhào, được thực hiện trong các điều kiện siêu tới hạn, nhờ đó nhiệt độ phản ứng và áp suất phản ứng nằm trên các

điểm trời hạn tương đương của hỗn hợp đã được tạo ra bởi môi trường hydrocacbon, monome, hydro và comonome tùy ý và nhiệt độ trùng hợp thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của polyme được tạo ra.

Bột nhào có thể được rút ra khỏi thiết bị phản ứng pha bột nhào một cách liên tục hoặc từng đợt. Một cách thức rút từng đợt được ưu tiên là việc sử dụng các chân lắng mà ở đó bột nhào được tập trung trước khi rút mẻ bột nhào đặc ra khỏi thiết bị phản ứng. Việc sử dụng các chân lắng đã được mô tả, không kể những ấn phẩm khác, trong US-A-3,374,211, US-A-3,242,150 và EP-A-1 310 295. Việc rút liên tục đã được mô tả, không kể những ấn phẩm khác, trong EP-A-891 990, EP-A-1 415 999, EP-A-1 591 460 và WO-A-2007/025640. Có lợi, nếu việc rút liên tục được kết hợp với phương pháp làm đặc thích hợp như đã được mô tả trong EP-A-1 415 999 và EP-A-1 591 460.

Các chân lắng được sử dụng để làm đặc bột nhào để rút ra khỏi thiết bị phản ứng. Dòng rút ra do vậy chứa hàm lượng polyme trên một đơn vị thể tích nhiều hơn so với hàm lượng polyme trung bình trong thiết bị phản ứng. Điều này là có lợi do chỉ cần ít chất lỏng được đưa trở lại thiết bị phản ứng và nhờ vậy các chi phí cho thiết bị là thấp. Trong các dây chuyền sản xuất quy mô thương mại, chất lưu mà được rút ra cùng với polyme bốc hơi trong thùng bay hơi và sau đó nó được nén bằng máy nén và được tái tuần hoàn vào thiết bị phản ứng pha bột nhào.

Tuy nhiên, các chân lắng khiến dòng polyme ra không liên tục. Điều đó khiến cho áp suất và cả các biến số khác trong thiết bị phản ứng bị biến động theo thời gian rút ra. Ngoài ra, công suất rút ra bị hạn chế và tùy thuộc vào kích thước là số lượng của các chân lắng. Nhằm khắc phục các nhược điểm này, việc rút ra liên tục thường được ưu tiên.

Việc rút ra liên tục, mặt khác, lại có nhược điểm là polyme được rút ra thường là có nồng độ giống như nồng độ mà nó có trong thiết bị phản ứng. Nhằm làm giảm lượng hydrocacbon cần phải nén, có lợi nếu cửa ra liên tục được kết hợp với một cơ cấu làm đặc thích hợp, như hydroxycyclon hoặc sàng rây, như đã được mô tả trong EP-A-1 415 999 và EP-A-1 591 460. Dòng giàu polyme sau đó được dẫn vào bình chưng nhanh và dòng nghèo polyme được đưa trở lại thẳng vào thiết bị phản ứng.

Để điều chỉnh tốc độ dòng nóng chảy của phần polyetylen đã được trùng hợp trong thiết bị phản ứng pha bột nhào, tốt hơn nếu hydro được đưa vào thiết bị phản ứng.

Tốt hơn, nếu liệu cấp hydro trong giai đoạn phản ứng thứ nhất được điều chỉnh theo liệu cấp etylen để có được tỷ lệ hydro so với etylen trong thiết bị phản ứng pha bột nhào thứ nhất nằm trong khoảng từ 300 đến 750mol/kmol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 350 đến 700mol/kmol.

Phần polyetylen đã tạo ra trong thiết bị phản ứng pha bột nhào thứ nhất có thể là phần polyme etylen đồng nhất hoặc phần copolyme etylen.

Được ưu tiên là comonome không được đưa vào thiết bị phản ứng pha bột nhào thứ nhất.

Thời gian lưu và nhiệt độ trùng hợp trong thiết bị phản ứng pha bột nhào thứ nhất được điều chỉnh như để trùng hợp phần polyme etylen đồng nhất thường là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 48 % khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 42 đến 46% khối lượng của toàn bộ nhựa nền này.

Trước khi đưa bột nhào polyme vào thiết bị phản ứng trùng hợp thứ hai, có thể có bước làm sạch để loại bỏ hầu hết các hydrocacbon ra khỏi bột nhào polyme. Tốt hơn, nếu bước làm sạch này được thực hiện trong bình chung nhanh được vận hành với áp suất nằm trong khoảng từ 2 đến 10 bar ($2 \cdot 10^2$ - $10 \cdot 10^2$ kPa) và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C. Tốt hơn, nếu sau bước làm sạch này, chất trung gian thứ nhất đã tạo ra trong thiết bị phản ứng bột nhào thứ nhất được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai, tốt hơn là thiết bị phản ứng pha khí, tốt hơn nữa là thiết bị phản ứng pha khí kiểu tầng sôi.

Trong thiết bị phản ứng pha khí kiểu tầng sôi, olefin được trùng hợp với sự có mặt của chất xúc tác trùng hợp trong dòng khí dịch chuyển đi lên. Thiết bị phản ứng này thường có một tầng sôi bao gồm các hạt polyme phát triển chứa chất xúc tác hoạt tính nằm trên ghi của tầng sôi.

Tầng polyme được làm sôi nhờ sự trợ giúp của khí tầng sôi chứa monome olefin, thậm chí cả (các) comonome, thậm chí cả các chất kiểm soát phát triển mạch hoặc các tác nhân chuyển mạch, như hydro, và thậm chí cả khí trơ. Khí trơ này vì vậy có thể là giống như hoặc khác với khí trơ đã được sử dụng trong thiết

bị phản ứng pha bột nhào. Khí tầng sôi được đưa vào buồng nạp ở đáy của thiết bị phản ứng. Để đảm bảo rằng dòng khí được phân bố đồng đều trên toàn bộ diện tích mặt cắt ngang của buồng nạp, đường ống nạp có thể được trang bị bộ phân chia dòng dòng như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ, US-A-4,933,149 và EP-A-684 871.

Từ buồng nạp, dòng khí đi lên trên qua ghi tầng sôi đi vào tầng sôi. Chức năng của ghi tầng sôi là để chia đều dòng khí đi qua mặt cắt ngang của tầng sôi. Đôi khi, ghi tầng sôi này có thể được bố trí để thiết lập một dọc khí quét dọc thành của thiết bị phản ứng, như đã được mô tả trong WO-A-2005/087261. Các dạng ghi tầng sôi khác đã được mô tả, không kể những ấn phẩm khác, trong US-A-4,578,879, EP 600 414 và EP-A-721 798. Sự mô tả tổng quan đã được đưa trong ấn phẩm của Geldart và Bayens: *The Design of Distributors for Gas-fluidised Beds*, Powder Technology, Vol. 42, 1985.

Khí tầng sôi đi qua tầng sôi. Vận tốc bề mặt của khí tầng sôi phải cao hơn vận tốc khí tầng sôi nhỏ nhất của các hạt có trong tầng sôi, nếu không thì sự sôi có thể không xảy ra. Mặt khác, vận tốc của khí cần phải thấp hơn vận tốc xâm nhập của khí nén vận chuyển, nếu không thì toàn bộ tầng sôi có thể bị cuốn theo khí tầng sôi. Vận tốc tầng sôi nhỏ nhất và vận tốc xâm nhập của khí nén vận chuyển có thể được tính toán khi các đặc tính hạt đã biết bằng cách sử dụng các kỹ thuật thực nghiệm thông thường. Sự mô tả tổng quan đã được đưa ra, không kể những ấn phẩm khác, trong ấn phẩm của Geldart: *Gas Fluidisation Technology*, J. Wiley & Sons, 1996.

Khi khí tầng sôi tiếp xúc với tầng sôi chứa chất xúc tác hoạt tính, các thành phần có hoạt tính phản ứng của khí, như các monome và các tác nhân chuyển mạch, phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra sản phẩm polyme. Đồng thời, khí được làm nóng bởi nhiệt phản ứng.

Khí tầng sôi chưa phản ứng sau đó được lấy ra từ đỉnh của thiết bị phản ứng, được nén và tuần hoàn vào buồng nạp của thiết bị phản ứng. Trước khi 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 đã biết cách thức để phân tích thành phần của khí tầng sôi và đưa thành phần khí vào để

duy trì thành phần không đổi. Thành phần thực tế được quyết định bởi các đặc tính được mong muốn của sản phẩm và chất xúc tác được sử dụng trong quá trình trùng hợp.

Sau đó, khí được làm nguội trong bộ trao đổi nhiệt để loại bỏ nhiệt phản ứng. Khí này được làm nguội xuống nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của tầng sôi để tránh việc làm nóng tầng sôi do phản ứng gây ra. Có thể làm nguội khí xuống nhiệt độ mà nó ngưng tụ. Khi các giọt lỏng đi vào vùng phản ứng, chúng hóa hơi. Nhiệt hóa hơi này sau đó góp phần cho việc loại bỏ nhiệt phản ứng. Kiểu vận hành này còn được gọi là kiểu 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-4,543,399, EP-A-699 213, và WO-A-94/25495. Cũng có thể bổ sung chất làm ngưng tụ vào dòng khí tuần hoàn, như đã được mô tả trong EP-A-696 293. Các chất làm ngưng tụ này chứa các thành phần không dễ trùng hợp, như propan, n-pentan, isopentan, n-butan hoặc isobutan, chúng được ngưng tụ ít nhất một phần trong bộ làm nguội.

Sản phẩm polyme có thể được rút ra khỏi thiết bị phản ứng pha khí một cách liên tục hoặc từng đợt. Việc kết hợp cả hai phương pháp này cũng có thể được áp dụng. Việc rút ra liên tục đã được mô tả, không kể những ấn phẩm khác, trong WO-A-00/29452. Việc rút ra từng đợt đã được mô tả, không kể những ấn phẩm khác, trong US-A-4,621,952, EP-A-188 125, EP-A-250 169 và EP-A-579 426.

Phần đỉnh của ít nhất một thiết bị phản ứng pha khí có thể có một vùng thoát. Ở trong vùng như vậy, đường kính của thiết bị phản ứng được tăng lên để làm giảm tốc độ khí và cho phép các hạt từ tầng sôi đã bị cuốn theo khí sôi rơi trở lại tầng sôi.

Mức tầng sôi có thể được quan sát bởi các kỹ thuật khác nhau đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, mức chênh lệch áp suất giữa đáy của thiết bị phản ứng và mức tầng sôi có thể được ghi nhận so với toàn bộ chiều dài của thiết bị phản ứng và cao độ của tầng sôi có thể được tính toán trên cơ sở các trị số chênh lệch áp suất. Việc tính toán như vậy mang lại kết quả là mức trung bình theo thời gian. Cũng có thể sử dụng các cảm biến siêu âm hoặc các cảm biến phóng xạ. Bằng các phương pháp này, các mức tức thời có thể xác định được, mà từ đó có

thể tính được mức trung bình theo thời gian để có được các mức tăng sôi trung bình theo thời gian.

Ngoài ra, (các) chất khử tĩnh điện có thể được đưa vào ít nhất một thiết bị phản ứng pha khí, nếu cần. Các chất khử tĩnh điện thích hợp và các phương pháp sử dụng chúng đã được mô tả, không kể những ấn phẩm khác, trong US-A-5,026,795, US-A-4,803,251, US-A-4,532,311, US-A-4,855,370 và EP-A-560 035. Chúng thường là các hợp chất phân cực và bao gồm, không kể những loại khác, nước, keton, aldehyt, rượu.

Thiết bị phản ứng này có thể có bộ khuấy cơ học để tạo thuận lợi hơn nữa cho việc đảo trộn trong tầng sôi. Ví dụ về kết cấu thích hợp của bộ khuấy đã được đưa ra trong EP-A-707 513.

Nhiệt độ trong quá trình trùng hợp pha khí trong thiết bị phản ứng pha khí thường ít nhất là 70°C, tốt hơn nếu ít nhất là 80°C. Nhiệt độ thường là không cao hơn mức 105°C, tốt hơn là không cao hơn mức 95°C. Áp suất thường ít nhất là 10 bar ($10 \cdot 10^2 \text{kPa}$), tốt hơn nếu ít nhất là 15 bar ($15 \cdot 10^2 \text{kPa}$) nhưng thường là không cao hơn mức 30 bar ($30 \cdot 10^2 \text{kPa}$), tốt hơn là không cao hơn mức 25 bar ($25 \cdot 10^2 \text{kPa}$).

Để điều chỉnh tốc độ dòng nóng chảy của phần polyetylen đã được trùng hợp trong thiết bị phản ứng pha khí thứ nhất, hydro được đưa vào thiết bị phản ứng.

Tốt hơn, nếu liệu cấp hydro được điều chỉnh theo liệu cấp etylen để có được tỷ lệ hydro so với etylen trong thiết bị phản ứng pha khí nằm trong khoảng từ 50 đến 200mol/kmol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 70 đến 170mol/kmol và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 90 đến 150mol/kmol.

Tốt hơn, nếu trong thiết bị phản ứng pha khí, phần copolyme etylen được tạo ra. Dòng khí tầng sôi do vậy gồm các comonome mà tốt hơn nếu được chọn từ nhóm bao gồm các comonome alpha-olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon. Các loại comonome alpha-olefin thích hợp bao gồm 1-buten, 1-hexen và 1-octen. 1-buten hoặc 1-hexen được ưu tiên nhất. Comonome được sử dụng trong thiết bị phản ứng pha khí thứ nhất có thể là giống như hoặc khác với comonome được sử dụng trong thiết bị phản ứng pha bột nhào. Tốt hơn, nếu liệu cấp comonome được điều chỉnh

theo liệu cấp etylen để có được tỷ lệ comonome so với etylen ít nhất là nằm trong khoảng từ 1,0 đến 50mol/kmol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,5 đến 30mol/kmol, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 5,0 đến 25mol/kmol.

Thời gian lưu và nhiệt độ trùng hợp trong thiết bị phản ứng pha khí được điều chỉnh như để trùng hợp phần copolyme etylen thường là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 52 đến 60% khối lượng và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 54 đến 58 % khối lượng của toàn bộ nhựa nền này.

Ngoài ra, tốt hơn nếu nhựa nền thành phẩm lấy từ thiết bị phản ứng pha khí, tốt hơn là gồm thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao có tỷ trọng ít nhất là 958,0kg/m³. Tốt hơn là, tỷ trọng của nhựa nền này nằm trong khoảng từ 958,0kg/m³ đến 965,0kg/m³, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 958,5kg/m³ đến 964,0kg/m³, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 959,0kg/m³ đến 963,0kg/m³ và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 959,5kg/m³ đến 962,0kg/m³.

Việc trùng hợp thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao trong các vùng trùng hợp thứ nhất và thứ hai có thể được đứng trước bởi bước tiền trùng hợp. Mục đích của việc tiền trùng hợp này là để trùng hợp một lượng nhỏ lên trên chất xúc tác ở nhiệt độ thấp và/hoặc nồng độ monome thấp. Nhờ việc tiền trùng hợp có thể cải thiện được hiệu suất của chất xúc tác ở dạng bột nhào và/hoặc cải biến các đặc tính của polyme cuối. Bước tiền trùng hợp có thể được thực hiện ở dạng bột nhào hoặc trong pha khí. Tốt hơn là, việc tiền trùng hợp được thực hiện ở dạng bột nhào, tốt hơn là trong thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp. Cũng tốt hơn, nếu việc tiền trùng hợp này được thực hiện trong chất pha loãng trơ, tốt hơn là chất pha loãng này là hydrocacbon có điểm sôi thấp có 1 tới 4 nguyên tử cacbon hoặc hỗn hợp của các hydrocacbon 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 quan trọng và thường là nằm trong khoảng từ 1 đến 150 bar (1.10^2 - 150.10^2 kPa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 100 bar (10.10^2 - 100.10^2 kPa).

Chất xúc tác trùng hợp có thể được cấp vào giai đoạn trùng hợp bất kỳ nhưng tốt hơn nếu được cấp vào giai đoạn trùng hợp thứ nhất hoặc giai đoạn tiền trùng hợp, khi có mặt. Tốt hơn, nếu 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 tiếp đó được đưa vào thiết bị phản ứng trùng hợp thứ nhất. Thành phần tiền trùng hợp được tính toán theo hàm lượng của thành phần đã được tạo ra trong bước trùng hợp thực tế thứ nhất sau bước tiền trùng hợp, tốt hơn là theo hàm lượng của thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp.

Trộn hợp

Tốt hơn, nếu hỗn hợp polyetylen theo sáng chế được tạo ra trong quy trình nhiều giai đoạn mà bao gồm bước trộn hợp, trong đó nhựa nền, mà thường là được tạo ra ở dạng bột nhựa nền từ thiết bị phản ứng, được ép đùn trong máy ép đùn và sau đó được tạo viên thành các viên polyme theo cách đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này để tạo ra hỗn hợp polyolefin theo sáng chế.

Tùy ý, các chất phụ gia hoặc các thành phần polyme khác có thể được bổ sung vào hỗn hợp này trong bước trộn hợp với hàm lượng như nêu trên. Tốt hơn là, hỗn hợp theo sáng chế thu được từ thiết bị phản ứng được trộn hợp trong máy ép đùn cùng với các chất phụ gia theo cách đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Máy ép đùn này có thể là, ví dụ, máy ép đùn đã được sử dụng thông thường bất kỳ. Một ví dụ về máy ép đùn để dùng trong bước trộn hợp theo sáng chế có thể máy ép đùn được cung cấp bởi hãng Japan Steel works, Kobe Steel hoặc Farrel-Pomini, ví dụ, JSW 460P hoặc JSW CIM90P.

Tạo màng mỏng

Các màng polyme thường được tạo ra bằng cách ép đùn màng thổi hoặc bằng cách ép đùn màng đúc.

Trong trường hợp màng dạng lớp, một vài lớp của màng mỏng có thể được đồng ép đùn hoặc được tạo lớp trong quá trình ép đùn màng thổi hoặc ép đùn màng đúc.

Các quy trình này đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này và dễ thích ứng để tạo ra các màng mỏng mà được cấu thành bởi hỗn hợp polyetylen theo sáng chế.

Sử dụng

Sáng chế cũng mô tả việc sử dụng hỗn hợp polyetylen như được xác định trong bản mô tả để sản xuất sản phẩm như màng mỏng như được xác định trong bản mô tả.

Ví dụ thực hiện sáng chế

1. Các phương pháp đo

a) Tốc độ dòng nóng chảy

Tốc độ dòng nóng chảy (MFR) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1133 và được tính theo đơn vị g/10 phút. MFR là một dấu hiệu về độ chảy, và vì thế thể hiện cho khả năng dễ gia công, của polyme. Tốc độ dòng nóng chảy càng cao, thì độ nhớt của polyme càng thấp. MFR₅ của polyetylen được đo ở nhiệt độ 190°C và với tải trọng 5kg, MFR₂ của polyetylen được đo ở nhiệt độ 190°C và với tải trọng 2,16kg và MFR₂₁ của polyetylen được đo ở nhiệt độ 190°C và với tải trọng 21,6kg. Trị số FRR (tỷ số dòng chảy) là tỷ số của các lưu lượng với các tải trọng khác nhau. Do vậy, FRR_{21/5} ký hiệu cho trị số MFR₂₁/MFR₅ và do vậy, FRR_{21/2} ký hiệu cho trị số MFR₂₁/MFR₂.

MFR₂ của thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao đã được trùng hợp trong thiết bị phản ứng trùng hợp thứ hai được tính theo MFR₂ của thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp đã được trùng hợp trong thiết bị phản ứng trùng hợp thứ nhất và MFR₂ của nhựa nền như sau:

$$\text{LogMFR}_{\text{cuối}} = \% \text{ khối lượng}_{\text{thứ nhất}} \times \text{LogMFR}_{\text{thứ nhất}} + \% \text{ khối lượng}_{\text{thứ hai}} \times \text{LogMFR}_{\text{thứ hai}}$$

trong đó:

- “cuối” tương ứng với trị số “của nhựa polyetylen”;

- “thứ nhất” tương với trị số “của thành phần polyme đã được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất;
- “thứ hai” tương với trị số “của thành phần polyme đã được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai.

b) Tỷ trọng

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

c) Hàm lượng comonome

Phổ ^{13}C -NMR được ghi trên máy quang phổ Bruker 400 MHz ở 130°C từ các mẫu đã được hòa tan trong 1,2,4-triclorobenzen/benzen- d_6 (90/10 khối lượng/khối lượng). Việc quy đổi giữa % khối lượng và %mol có thể được thực hiện bằng cách tính toán.

d) Các thông số lưu biến

Việc đặc tả các đặc tính của polyme nóng chảy bởi phép đo cắt động phù hợp theo các tiêu chuẩn ISO 6721-1 và 6721-10. Việc đo được thực hiện trên máy đo lưu biến quay có kiểm soát ứng suất Anton Paar MCR501, có dạng hình học tấm song song 25mm. Các phép đo được thực hiện trên các tấm được đúc ép sử dụng môi trường khí nitơ và thiết lập ứng suất ở chế độ nhớt đàn hồi tuyến tính. Các thử nghiệm cắt dao động được thực hiện ở 190°C cấp dải tần số trong khoảng từ 0,01 đến 600 rad/s và thiết lập khe hở 1,3mm.

Trong thử nghiệm cắt động, đầu dò chịu một biến dạng đồng nhất với ứng suất cắt hoặc biến dạng cắt thay đổi theo hình sin (chế độ kiểm soát biến dạng và ứng suất, một cách tương ứng). Trong thử nghiệm biến dạng có kiểm soát, đầu dò chịu một biến dạng hình sin được thể hiện bởi hàm số:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Nếu biến dạng được tạo ra ở chế độ đàn hồi tuyến tính, thì đáp ứng ứng suất hình sin thu được có thể được thể hiện bởi hàm số:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

trong đó σ_0 , và γ_0 lần lượt là các độ lớn ứng suất và biến dạng; ω là tần số góc; δ là độ dịch pha (góc tổn hao giữa biến dạng và đáp ứng ứng suất); t là thời gian.

Các kết quả thử nghiệm động thường được thể hiện bằng một số hàm số lưu biến khác nhau, cụ thể là môđun trữ khi cắt, G' , môđun tổn hao khi cắt, G'' , môđun cắt động, G^* , độ nhớt cắt động, η^* , độ nhớt cắt động lực, η' , thành phần lệch pha của độ nhớt cắt động, η'' và tang số tổn hao, $\tan \eta$, có thể được thể hiện như sau:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (8)$$

Việc xác định chỉ số trượt dính mỏng, nó tương quan với MWD và độc lập với Mw, được mô tả bằng công thức 9.

$$SHI_{(x/y)} = \frac{\text{Eta}^* \text{ đối với } (G^* = x \text{ kPa})}{\text{Eta}^* \text{ đối với } (G^* = y \text{ kPa})} \quad (9)$$

Ví dụ, $SHI_{(2,7/210)}$ được xác định bởi trị số độ nhớt động, tính theo đơn vị Pa s, đã xác định được đối với trị số G^* bằng 2,7kPa, chia cho trị số độ nhớt động, tính theo đơn vị Pa s, đã xác định được đối với trị số G^* bằng 210kPa và $SHI_{(5/200)}$ được xác định bởi trị số độ nhớt động, tính theo đơn vị Pa s, đã xác định được đối với trị số G^* bằng 5kPa, chia cho trị số độ nhớt động, tính theo đơn vị Pa s, đã xác định được đối với trị số G^* bằng 200kPa.

Các trị số môđun trữ (G'), môđun tổn hao (G''), môđun động (G^*) và độ nhớt động (η^*) được đưa ra dưới dạng một hàm của tần số (ω).

Theo đó, ví dụ, $\eta^*_{300\text{rad/s}}$ ($\text{eta}^*_{300\text{rad/s}}$) là chữ viết tắt ký hiệu cho độ nhớt động ở tần số 300 rad/s và $\eta^*_{0,05\text{rad/s}}$ ($\text{eta}^*_{0,05\text{rad/s}}$) là chữ viết tắt ký hiệu cho độ nhớt động ở tần số 0,05 rad/s.

Tang số tổn hao tan (δ) được xác định là tỷ số giữa môđun tổn hao (G'') và môđun trữ (G') ở một tần số nhất định. Theo đó, ví dụ, $\tan_{0,05}$ là chữ viết tắt ký hiệu cho tỷ số giữa môđun tổn hao (G'') và môđun trữ (G') với tần số góc thử nghiệm 0,05 rad/s và $\tan_{300}$ là chữ viết tắt ký hiệu cho tỷ số giữa môđun tổn hao (G'') và môđun trữ (G') với tần số góc thử nghiệm 300 rad/s.

Sự cân bằng đàn hồi $\tan_{0,05}/\tan_{300}$ được xác định là tỷ số giữa tang số tổn hao $\tan_{0,05}$ và tang số tổn hao $\tan_{300}$.

Ngoài các hàm số lưu biến nêu trên, cũng có thể xác định các thông số lưu biến khác như chỉ số đàn hồi $Ei(x)$. Chỉ số đàn hồi $Ei(x)$ là trị số môđun trữ, G' đã xác định được đối với trị số môđun tổn hao, G'' của x kPa và có thể được mô tả bằng công thức 10.

$$EI(x) = G' \text{ đối với } (G'' = x \text{ kPa}) [\text{Pa}] \quad (10)$$

Ví dụ, $Ei(5\text{kPa})$ được xác định là trị số của môđun trữ G' , đã xác định được đối với trị số G'' bằng 5 kPa.

Chỉ số phân tán, PI , được xác định bằng công thức 11.

$$PI = \frac{10^5}{G'(\omega_{COP})}, \quad \omega_{COP} = \omega \text{ for } (G' = G'') \quad (11)$$

trong đó ω_{COP} là tần số góc giao chéo, được xác định là tần số góc mà với nó môđun trữ, G' , bằng môđun tổn hao, G'' .

Các trị số được xác định theo phương pháp nội suy đơn điểm, bằng phần mềm Rheoplus. Trong trường hợp mà trị số G^* nhất định không thể xác định được bằng thực nghiệm, thì trị số này được xác định bằng phép ngoại suy, sử dụng phương pháp như trên. Trong cả hai trường hợp (nội suy hoặc ngoại suy), tùy biến từ Rheoplus "trị số y nội suy sang trị số x từ tham số" và "kiểu nội suy logarit" được áp dụng.

Các tài liệu tham chiếu:

- [1] "Rheological characterization of polyethylene fractions", Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11th (1992), 1, 360-362.

[2] "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of Nordic Rheology Society, 1995.

[3] "Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers", Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, pp. 701-754, 1998.

e) Độ nhớt η_{747}

Một phương pháp được sử dụng theo sáng chế liên quan đến tính lưu biến của polyme và trên cơ sở việc xác định độ nhớt của polyme với ứng suất cắt không đổi, rất thấp. Ứng suất cắt 747Pa được chọn cho phương pháp này. Độ nhớt của polyme với ứng suất cắt này được xác định ở nhiệt độ 190°C và đã được chỉ ra là tỷ lệ nghịch với dòng trọng lực của polyme, tức là độ nhớt càng lớn thì dòng trọng lực càng thấp.

Việc đo độ nhớt với ứng suất cắt 747Pa được thực hiện bằng cách sử dụng máy đo độ nhớt quay, mà có thể là máy đo lưu biến ứng suất không đổi, ví dụ như Anton Paar MCR Series Rheometer. Các máy đo lưu biến và chức năng của chúng đã được mô tả trong ấn phẩm: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", tái bản lần hai, Tập 14, trang 492-509. Việc đo được thực hiện với ứng suất cắt không đổi giữa hai tấm có đường kính 25mm (hướng quay không đổi). Khe hở giữa các tấm là 1,2mm. Polyme dày 1,2mm được chèn vào giữa các tấm này.

Mẫu này được điều hòa nhiệt độ trong 2 phút trước khi bắt đầu đo. Phép đo được thực hiện ở 190°C. Sau khi điều hòa nhiệt độ, việc đo bắt đầu bởi việc cấp một ứng suất đã định. Ứng suất này được duy trì trong 1800 giây để cho hệ thống đạt các thông số ổn định. Sau đó, việc đo bắt đầu và độ nhớt được tính toán.

Nguyên tắc đo là cấp một mômen xoắn nhất định vào trục của tấm nhờ động cơ chính xác. Mômen xoắn này sau đó được chuyển thành ứng suất cắt trong mẫu. Ứng suất cắt này được giữ không đổi. Tốc độ quay được tạo ra bởi ứng suất cắt được theo dõi và được sử dụng để tính toán độ nhớt của mẫu.

f) Trọng lượng phân tử

Các trung bình số của trọng lượng phân tử (M_z , M_w và M_n), mức phân bố trọng lượng phân tử (MWD) và độ rộng của nó, được mô tả bằng chỉ số phân tán, $PDI = M_w/M_n$ (trong đó M_n là trọng lượng phân tử trung bình số và M_w là trọng lượng phân tử trung bình khối) được xác định bởi phép sắc ký thẩm gel (GPC) theo các tiêu chuẩn ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 và ASTM D 6474-12 nhờ sử dụng các công thức sau:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)} \quad (3)$$

Với một khoảng thể tích rửa giải không đổi ΔV_i , trong đó A_i , và M_i là diện tích lát cắt đỉnh sắc ký và trọng lượng phân tử của polyetylen (MW), lần lượt liên quan tới thể tích rửa giải, V_i , trong đó N bằng với số lượng điểm dữ liệu thu được từ sắc ký đồ giữa các giới hạn tích phân.

Thiết bị GPC nhiệt độ cao, được trang bị cùng với đầu dò hồng ngoại (IR) (IR4 hoặc IR5 của hãng PolymerChar (Valencia, Spain) hoặc khúc xạ kế vi sai (RI) của hãng Agilent Technologies, được trang bị cùng với các cột 3 x Agilent-PLgel Olexis và 1x Agilent-PLgel Olexis Guard được sử dụng. Để làm pha động, 1,2,4-triclorobenzen (TCB) đã được làm ổn định bằng 250mg/L 2,6-Đi tert butyl-4-metyl-phenol) được sử dụng. Hệ thống sắc ký này được vận hành ở 160°C và với lưu lượng không đổi 1mL/phút. 200µL dung dịch mẫu được tiêm cho mỗi lần phân tích. Việc thu thập dữ liệu được thực hiện nhờ sử dụng phần mềm Agilent Cirrus, phiên bản 3.3 hoặc phần mềm kiểm soát PolymerChar GPC-IR.

Bộ cột được hiệu chuẩn theo phương pháp hiệu chuẩn chung (theo tiêu chuẩn ISO 16014-2:2003) bằng 19 chất chuẩn polystyren MWD hẹp (PS) nằm trong khoảng từ 0,5kg/mol đến 11500kg/mol. Các chất chuẩn PS này đã được hòa tan ở nhiệt độ trong phòng trong vài giờ. Việc quy đổi trọng lượng phân tử đỉnh polystyren sang trọng lượng phân tử polyolefin được thực hiện nhờ việc sử dụng công thức Mark Houwink và các hằng số Mark Houwink sau:

$$K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \quad \alpha_{PS} = 0,655$$

$$K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \quad \alpha_{PE} = 0,725$$

Mô hình đa thức bậc ba được sử dụng để làm khớp các dữ liệu hiệu chỉnh.

Tất cả các mẫu được chuẩn bị trong khoảng nồng độ khoảng 0,1mg/ml và đã được hòa tan ở 160°C trong 6 giờ đối với PE trong TCB đã được chưng cất sạch đã được làm ổn định bằng 1000ppm Irgafos168 với sự lắc nhẹ liên tục.

g) Phân tích DSC

Nhiệt độ nóng chảy T_m và nhiệt độ kết tinh T_c được đo bằng máy đo nhiệt lượng quét vi sai TA Instrument Q2000 (DSC) trên các mẫu 5 tới 7mg. DSC được chạy theo tiêu chuẩn ISO 11357/phần 3/phương pháp C2 theo chu kỳ gia nhiệt/làm nguội/gia nhiệt với tốc độ quét 10°C/phút trong khoảng nhiệt độ -30 tới +225°C. Nhiệt độ kết tinh và nhiệt kết tinh (H_c) được xác định từ bước làm nguội, trong khi nhiệt độ nóng chảy (T_m) và nhiệt nóng chảy (H_f) được xác định từ bước gia nhiệt thứ hai.

h) Môđun kéo và các đặc tính kéo

Các đặc tính kéo được xác định ở 23°C theo tiêu chuẩn ISO 527-1 với mẫu Type 1A, với tốc độ đầu chữ thập 1mm/phút. Các mẫu thử nghiệm được rạch từ các tấm theo các kích thước Type 1A và các tấm đúc ép có độ dày 4,0mm được chuẩn bị theo tiêu chuẩn ISO 1872-2 ở nhiệt độ đúc 180°C. Vật liệu được làm nóng trước bằng cách tác động áp lực ép nhẹ trong 5 phút. Sau đó, sức ép toàn phần được tác động trong 5 phút, tiếp đó vật liệu này được làm nguội với tốc độ làm nguội 15°C/phút và nhiệt độ tháo khuôn là 40°C.

Môđun uốn

Môđun uốn được xác định theo tiêu chuẩn ISO 178. Các mẫu thử nghiệm có kích thước 80 x 10 x 4,0 mm³ (dài x rộng x dày) và được cắt từ các tấm theo tiêu chuẩn ISO 527-1 Type 1A đã được chuẩn bị bởi việc đúc ép theo tiêu chuẩn EN ISO 1872-2. Các mẫu được để ổn định ở 23°C và độ ẩm tương đối 50%. Chiều dài của khoảng giữa các phần đỡ là 64mm và tốc độ thử nghiệm là 2mm/phút.

Độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường (ESCR)

ESCR được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D 1693 (50°C, 10% Igepal CO630).

Các mẫu thử nghiệm theo tiêu chuẩn ASTM D 1693 điều kiện B được chuẩn bị thông qua việc đúc ép các tấm có độ dày $1,90 \pm 0,06$ mm. Việc đúc ép được thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 1872-2 với nhiệt độ đúc 180°C. Vật liệu được làm nóng trước bằng cách tác động áp lực ép nhẹ trong 5 phút. Sau đó, sức ép toàn phần được tác động trong 5 phút, tiếp đó vật liệu này được làm nguội với tốc độ làm nguội 15°C/phút. Nhiệt độ tháo khuôn là 40°C. Các mẫu ($38,0 \pm 2,5$ mm x $13 \pm 0,8$ mm) được cắt ra khỏi các tấm, và được khía theo tiêu chuẩn ASTM D 1693, điều kiện B.

k) Các đặc tính kéo của màng mỏng

Các đặc tính kéo của màng mỏng được xác định ở 23°C theo tiêu chuẩn ISO 527-3 bằng mẫu Type 2 bằng cách sử dụng màng thổi dày 25µm. Môđun kéo theo hướng máy (TM-MD) và môđun kéo theo hướng vuông góc với hướng máy (TM-TD) được đo dưới dạng môđun cát tuyến 1% với tốc độ thử nghiệm 5mm/phút và độ dài chuẩn đo 50mm theo tiêu chuẩn ASTM D882.

Độ bền kéo đứt (TSB-MD và TSB-TD), độ bền kéo ở giới hạn chảy (TSY-MD và TSY-TD), độ giãn dài khi đứt (EB-MD), độ giãn dài ở giới hạn chảy (EY-MD và EY-TD) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 527-3, mẫu Type 2 với độ dài chuẩn đo 50mm và tốc độ thử nghiệm 500mm/phút.

l) Độ bền xé rách

Thử nghiệm độ bền xé tách được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM 1922 trên các màng thổi 25µm. Độ bền xé rách Elmendorf chỉ lực Newton cần thiết để làm rách mẫu màng mỏng. Nó được đo nhờ việc sử dụng dụng cụ con lắc đã được hiệu chuẩn chính xác. Khi có tác động trọng lực, con lắc sẽ lắc theo đường vòng cung, làm rách mẫu theo đường rạch sẵn. Mẫu này một bên được giữ bởi con lắc và bên phía còn lại bởi bộ phân cố định. Sự hao hụt năng lượng của con lắc được

chỉ báo bởi kim đo. Số chỉ tỷ lệ là một hàm số của lực cần thiết để xé rách mẫu. Việc chọn khối lượng của con lắc dựa trên năng lượng hấp thụ của mẫu, được ưu tiên nằm trong khoảng 20-80% công suất của con lắc. Không có mối liên hệ tuyến tính giữa lực xé rách và độ dày mẫu. Do đó, sẽ chỉ so sánh các dữ liệu thu được với cùng độ dày.

m) Sức kháng xuyên

Thử nghiệm kháng xuyên thùng được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D5748 trên các màng thổi 25 μ m. Phương pháp thử nghiệm này xác định khả năng của màng mỏng kháng sự đâm xuyên với tốc độ thấp tiêu chuẩn của đầu đâm có kích cỡ đặc biệt đã được phủ bằng TFE florocacbon dạng hình quả lê có đường kính 19mm, tốc độ thử nghiệm (250mm/phút). Được thực hiện ở các điều kiện tiêu chuẩn, phương pháp thử nghiệm này truyền tải ứng suất theo hai trục. Cắt các mẫu màng mỏng 150mmx150mm để lắp vào đồ gá và để ổn định ở 23 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C với độ ẩm tương đối 50 $\pm$ 5%.

Lực kháng xuyên (N) là lực lớn nhất hoặc lực cao nhất xuất hiện trong thử nghiệm này và năng lượng kháng xuyên (J) là năng lượng được sử dụng cho tới khi đầu xuyên đâm thủng mẫu thử nghiệm, cả lực kháng xuyên lẫn năng lượng kháng xuyên đều được đo bằng cách sử dụng cảm biến tải trọng 500N độ chính xác cao và cảm biến vị trí chữ thập.

n) Tốc độ truyền dẫn hơi nước (WVTR)

Đặc tính chắn hơi ẩm, tức là tốc độ truyền dẫn hơi nước, được xác định trên các màng thổi có độ dày 25 μ m. Các mẫu thử được gắn vật bán chắn kín giữa hai khoang ở áp suất môi trường xung quanh. Các mép của buồng thử được làm kín khít để ngăn không cho không khí từ bên ngoài lọt vào buồng thử. Hơi nước (ở dạng không khí ẩm) liên tục được đưa vào nửa trên của buồng thử. Hơi nước được cấp bằng nước loại HPLC trong bộ tạo ẩm. Nito liên tục được đưa vào nửa dưới của buồng thử. Trước khi đi vào buồng, nito được cho đi qua chất hút ẩm sàng phân tử trực tuyến. Điều đó giúp cho việc đảm bảo rằng khí nito không còn chứa hơi nước bất kỳ mà có thể ảnh hưởng đến số liệu tốc độ truyền dẫn. Khi hơi

nước thấm qua mẫu màng mỏng, nó sẽ kéo theo khí nitơ và mang qua cảm biến hồng ngoại điều biến. Cảm biến điện tử này tạo ra điện áp tỷ lệ thuận với hàm lượng hơi nước đi qua cảm biến. Thử nghiệm tốc độ truyền dẫn hơi nước được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM F1249:2006 và ISO15106-2:2003, ở 37,8°C và độ ẩm tương đối (RH) 90% và ở 37,8°C và độ ẩm tương đối (RH) 100%, với việc sử dụng 10sccm khí N₂ làm chất mang và diện tích bề mặt màng 10cm².

o) Độ thấm khí oxy (OTR)

Đặc tính chắn oxy, tức là độ thấm khí oxy, được xác định trên các màng thổi có độ dày 25µm. Mẫu thử được gắn làm vật bán chắn kín giữa hai khoang ở áp suất môi trường xung quanh. Một khoang được thổi chậm dòng hỗn hợp khí nitơ và hydro (2% H₂ trong N₂) ở độ ẩm tương đối và nhiệt độ nhất định và khoang kia được thổi dòng khí oxy có cùng nhiệt độ và độ ẩm tương đối như dòng N₂. Khi khí oxy thấm qua màng vào khí mang nitơ, nó được vận chuyển tới đầu dò coulometric nơi mà nó tạo ra dòng điện, độ lớn của nó tỷ lệ với hàm lượng của oxy tới đầu dò trên đơn vị thời gian. Thử nghiệm độ thấm khí oxy được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D 3985, ở 23°C và độ ẩm tương đối 0%, cùng với việc sử dụng 10sccm của các khí N₂/H₂ và O₂ (99,999%) và diện tích bề mặt màng 1cm².

p) Hàm lượng gel

Hàm lượng gel được xác định trên màng 70 micromét được làm trên dây chuyền ép đùn màng đúc liên tục sử dụng camera đặc biệt và bộ xử lý dữ liệu để phát hiện và định lượng các khuyết tật của màng mỏng bao gồm các nhóm gel có kích thước khác nhau. Các nhóm kích thước gel: 100-300µm, 301-600µm, 601-1000µm, >1000µm. Số đếm gel được biểu thị bằng số lượng mảnh trên một mét vuông được tính bằng số lượng gel trong từng nhóm mẫu đã phát hiện được từ toàn bộ vùng màng mỏng đã được quét. Các hạt ở mép hoặc ở cạnh của màng đúc không được tính đến khi đo do độ dày của nó lớn hơn so với ở các vùng ở giữa của thân màng. Thời gian thử nghiệm đo hàm lượng gel là 30 phút sau khi đẩy hoàn toàn ra khỏi dây chuyền sản xuất màng đúc.

2. Các ví dụ

a) Chất xúc tác

Chất xúc tác trùng hợp dùng để trùng hợp ví dụ theo sáng chế IE1 được tạo ra theo ví dụ 1 của EP 1 378 528 A1.

b) Trùng hợp ví dụ theo sáng chế IE1

Trong giai đoạn tiền trùng hợp, thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp thứ nhất có thể tích 50dm^3 được vận hành ở 70°C và với áp suất 64 bar ($64,10^2\text{kPa}$). Để tạo ra phần tiền trùng hợp 2kg/giờ của etylen, và 2g/giờ của hydro được bổ sung vào. Ngoài ra, chất xúc tác trùng hợp đã được tạo ra theo phần mô tả ở trên được đưa vào thiết bị phản ứng này với tốc độ 11g/giờ và chất đồng xúc triethylaluminium (TEA) được đưa vào thiết bị phản ứng này với tốc độ 22g/giờ. Các tham số của thiết bị phản ứng được thể hiện trong bảng 1.

Bột nhào polyme được rút ra từ thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp thứ nhất và chuyển vào thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp có thể tích 500dm^3 . Thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp thứ hai này được vận hành ở 95°C và với áp suất 64 bar ($64,10^2\text{kPa}$). Etylen và hydro được đưa vào thiết bị phản ứng này với lượng sao cho tỷ lệ giữa hydro và etylen (H_2/C_2) trong thiết bị phản ứng này là 456mol/kmol . Chất xúc tác bổ sung hoặc comonome không được đưa vào thiết bị phản ứng này. Các tham số của thiết bị phản ứng này là như được thể hiện trong bảng 1.

Bột nhào polyme được rút ra từ thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp thứ hai và chuyển vào bình chưng nhanh được vận hành với áp suất 3 bar ($3,10^2\text{kPa}$) và ở nhiệt độ 70°C là nhiệt độ mà ở đó các hydrocacbon về cơ bản đã được loại bỏ ra khỏi polyme. Polyme này tiếp đó được đưa vào thiết bị phản ứng pha khí được vận hành ở nhiệt độ 85°C và với áp suất 20 bar ($20,10^2\text{kPa}$). Ngoài etylen, 1-buten và hydro được đưa vào thiết bị phản ứng này với lượng sao cho tỷ lệ giữa hydro và etylen (H_2/C_2) trong thiết bị phản ứng này là 110mol/kmol và tỷ lệ giữa 1-buten và etylen (C_4/C_2) trong thiết bị phản ứng này là $18,8\text{mol/kmol}$. Các tham số được thể hiện trong bảng 1.

Polyme thu được này được sục khí nitơ (khoảng 50kg/giờ) trong một giờ, được làm ổn định bằng 1000ppm của Irganox 1010 và Irgafos 168 và 1000ppm

Ca-stearat và sau đó được ép đùn thành viên trong máy ép đùn hai trục quay ngược chiều CIM90P (do hãng Japan Steel Works sản xuất) với công suất 223kg/giờ và tốc độ trục vít là 323 vòng/phút.

Bảng 1: Các điều kiện trùng hợp sản phẩm của ví dụ theo sáng chế IE1

		IE1
Thiết bị tiền trùng hợp:		
Nhiệt độ	°C	70
Áp suất	bar	64
Chia tách	% khối lượng	1,6
Quay vòng:		
Nhiệt độ	°C	95
Áp suất	bar	64
H ₂ /C ₂	mol/kmol	456
Nồng độ C ₂	%mol	2,8
Năng suất	kg/giờ	37,6
Chia tách	% khối lượng	43,4
MFR ₂	g/10 phút	280
Tỷ trọng	kg/m ³	972
M _w	g/mol	26750
M _n	g/mol	5050
M _z	g/mol	173900
M _w /M _n		5,3
M _z /M _w		6,5
Pha khí:		
Nhiệt độ	°C	85
Áp suất	bar	20
H ₂ /C ₂	mol/kmol	110
C ₄ /C ₂	mol/kmol	18,8
Nồng độ C ₂	%mol	15
Nồng độ C ₄	%mol	0,4
Năng suất	kg/giờ	46
Chia tách	% khối lượng	55
Tỷ trọng (thành phần HMW)	kg/m ³	947,5
MFR ₂ (thành phần HMW, theo tính toán)	g/10 phút	0,003-0,012
Tỷ trọng (nhựa nền)	kg/m ³	959,5
MFR ₂ (nhựa nền)	g/10 phút	0,70

c) Các ví dụ so sánh CE1 và CE2

CE1 là nhựa HDPE một hình thái có tỷ trọng bằng 961kg/m³ và tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (190°C, 2,16kg) bằng 0,7g/10 phút, đã được tạo ra bởi quy

trình trùng hợp pha khí Unipol, là thương phẩm có bán sẵn của hãng Exxon Mobil với ký hiệu HTA108/SABIC như HD04660.

CE2 là nhựa HDPE một hình thái có tỷ trọng bằng 955kg/m³ và tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ (190°C, 2,16kg) bằng 1,1g/10 phút, đã được tạo ra bởi quy trình trùng hợp pha khí, là thương phẩm có bán sẵn của hãng Hanwha /TOTAL với ký hiệu F920A.

d) Các đặc tính của các hỗn hợp polyetylen IE1, CE1 và CE2

Các hỗn hợp polyetylen của các ví dụ IE1, CE1 và CE2 có các đặc tính như được thể hiện trong bảng 2 ở dưới.

Các đường cong quét tần số lưu biến của IE1, CE1 và CE2 được thể hiện trên Fig.1 và các đường cong GPC của IE1, CE1 và CE2 được thể hiện trên Fig.2.

Bảng 2: Các đặc tính của các hỗn hợp polyetylen IE1, CE1 và CE2

		CE1	CE2	IE1
Tỷ trọng	kg/m ³	960,4	955,1	959,5
MFR ₂	g/10 phút	0,74	1,13	0,70
MFR ₅	g/10 phút	3,00	3,11	2,46
MFR ₂₁	g/10 phút	49,7	30,1	43,0
FRR _{21/5}		16,6	9,7	17,5
FRR _{21/2}		67,2	26,6	61,4
T _m	°C	132,9	132,8	132,1
delta H _m	J/g	222	208	221
T _c	°C	120,8	120,0	119,6
delta H _c	J/g	218	209	216
M _n	kg/mol	9,6	14,1	8,1
M _w	kg/mol	92,5	98,1	110,3
M _z	kg/mol	584,2	381,1	517,4
M _w /M _n		9,6	7,0	13,6
M _z /M _w		6,3	3,9	4,7
eta ₇₄₇	kPa · s	34	10	20
eta _{0,05}	Pa · s	24062	9740	18067
eta ₃₀₀	Pa · s	673	1031	785
SHI _{2,7/210}		27,2	5,3	16,0
SHI _{5/200}		19,2	4,7	12,9
ESCR, F50 (10% Igepal)	H	12	18	110
Độ bền kéo ở giới hạn chảy	MPa	30,1	28,3	29,9
Độ giãn ở giới hạn chảy	%	8,1	9,1	8,2
Môđun kéo	MPa	1420	1230	1370

Môđun uốn	MPa	1530	1410	1480
-----------	-----	------	------	------

Hỗn hợp polyetylen của ví dụ theo sáng chế IE1 có ESCR được cải thiện với các đặc tính kéo tương đương khi được so sánh với các hỗn hợp polyetylen CE1 và CE2, do đó có sự cân bằng ESCR/độ cứng rất tốt.

e) Các đặc tính của các màng đúc và màng thổi IE1, CE1 và CE2

Các hỗn hợp của các ví dụ IE1, CE1 và CE2 được đúc thành các màng đúc đơn lớp có độ dày 70 μ m trên dây chuyền sản xuất màng đúc OCS. Các màng đúc này được kiểm tra về hàm lượng gel của chúng.

Các thông số gia công và hàm lượng gel được thể hiện trong bảng 3 dưới đây.

Bảng 3: Các thông số gia công và các đặc tính của các màng đúc IE1, CE1 và CE2

		CE1	CE2	IE1
Các thông số gia công				
Mômen xoắn	Nm	37	47	40
Áp suất nóng chảy	bar	110	152	140
Nhiệt độ nóng chảy	°C	241	214	241
Hàm lượng gel				
Gel 100-300 μ m	pcs/m ²	413,7	177,6	78,7
Gel 301-600 μ m	pcs/m ²	21,3	11,4	15,9
Gel 601-1000 μ m	pcs/m ²	1	0,3	0,8
Gel >1000 μ m	pcs/m ²	0,14	0	0

Màng đúc của ví dụ theo sáng chế IE1 có hàm lượng gel thấp hơn đáng kể so với các màng đúc CE1 và CE2, do vậy cho thấy tính đồng nhất đã được cải thiện.

Các hỗn hợp của các ví dụ IE1, CE1 và CE2 được thổi thành các màng thổi đơn lớp có độ dày 25 μ m trên dây chuyền sản xuất màng thổi Reifenhauser quy mô lớn. Các màng thổi này được kiểm tra về các đặc tính cơ học và chấn của chúng.

Các thông số gia công và hàm lượng gel được thể hiện trong bảng 4 dưới đây.

Bảng 4: Các thông số gia công và các đặc tính của các màng thổi IE1, CE1 và CE2

		CE1	CE2	IE1
Các thông số gia công				
Tải động cơ	Amp	115	117	119
Áp suất nóng chảy	bar	270	319	307
Nhiệt độ nóng chảy	°C	198	215	201
Các đặc tính của màng mỏng				
TM-MD (đường cắt 1%)	MPa	1240	860	1110
TM-TD (đường cắt 1%)	MPa	1700	1060	1650
TSB-MD	MPa	67,8	43,8	74,1
TSB-TD	MPa	33,1	40,8	38,5
EB-MD	%	560	530	500
TSY-MD	MPa	35,3	27,2	32,3
TSY-TD	MPa	37,1	30,9	39,9
EY-MD	%	5,5	6,0	5,6
EY-TD	%	2,5	5,3	2,6
TS-MD	N	0,1	0,3	0,13
TS-TD	N	9,3	2,7	11,5
PR-F	N	35,9	25,8	34,4
PR-E	J	0,73	0,38	0,76
WVTR – độ ẩm tương đối 100%	g/m ² /ngày	9,1	6,5	8,4
WVTR – độ ẩm tương đối 90%	g/m ² /ngày	7,5	5,5	6,7
OTR	cm ³ /m ² /ngày	2940	1850	2630

Ví dụ theo sáng chế IE1 thể hiện khả năng dễ gia công tốt khi được tạo thành màng đúc và màng thổi như có thể thấy được với các áp suất nóng chảy phù hợp và độ ổn định bọt khí trong quá trình ép đùn màng thổi.

Ngoài ra, ví dụ theo sáng chế IE1 thể hiện các đặc tính chấn và cơ học tốt.

Việc so sánh tất cả các đặc tính của ví dụ theo sáng chế IE1 cho thấy có sự cân bằng tốt giữa các đặc tính liên quan đến độ cứng, ESCR, tính đồng nhất, đặc tính cơ học và đặc tính chấn.

Yêu cầu bảo hộ

1. Hỗn hợp polyetylen gồm nhựa nền được cấu thành bởi:

thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao, trong đó thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao này có trọng lượng phân tử trung bình lớn hơn so với trọng lượng phân tử trung bình của thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp,

trong đó nhựa nền này có tỷ trọng ít nhất là 958,0kg/m³,

và hỗn hợp polyetylen này có tốc độ dòng nóng chảy MFR₂ được xác định ở 190°C và với tải trọng 2,16kg nằm trong khoảng từ 0,50 đến 0,80g/10 phút, tốc độ dòng nóng chảy MFR₂₁ được xác định ở 190°C và với tải trọng 21,6kg nằm trong khoảng từ 32 đến 48g/10 phút, và mức phân bố trọng lượng phân tử là tỷ lệ giữa trọng lượng phân tử trung bình khối và trọng lượng phân tử trung bình số, Mw/Mn, nằm trong khoảng từ 10,0 đến 15,0.

2. Hỗn hợp polyetylen theo điểm 1, trong đó thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp là thành phần polyme etylen đồng nhất có trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao là thành phần copolyme etylen trọng lượng phân tử cao được cấu thành bởi các đơn vị comonome được chọn từ ít nhất một alpha-olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon.

3. Hỗn hợp polyetylen theo điểm 2, trong đó các đơn vị comonome được chọn từ 1-buten và 1-hexen.

4. Hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao trong nhựa nền nằm trong khoảng từ 40:60 đến 48:52.

5. Hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó hỗn hợp này có ít nhất một trong số các đặc tính sau: tốc độ dòng nóng chảy MFR₅

được xác định ở 190°C và với tải trọng 5kg nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,5 g/10 phút, tốc độ dòng nóng chảy MFR_{21} được xác định ở 190°C và với tải trọng 21,6kg nằm trong khoảng từ 30 đến 50g/10 phút và tỷ số dòng chảy là tỷ số $\text{MFR}_{21}/\text{MFR}_5$ nằm trong khoảng từ 10 đến 25.

6. Hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó hỗn hợp này có ít nhất một trong số các đặc tính sau: trọng lượng phân tử trung bình khối M_w nằm trong khoảng từ 90 đến 130kg/mol, trọng lượng phân tử trung bình số M_n nằm trong khoảng từ 7 đến 10kg/mol và trọng lượng phân tử trung bình z (M_z) nằm trong khoảng từ 400 đến 800kg/mol.

7. Hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó hỗn hợp này có trọng lượng phân tử trung bình số M_n nằm trong khoảng từ 7,5 đến 9,5kg/mol.

8. Hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó hỗn hợp này có trọng lượng phân tử trung bình khối M_w nằm trong khoảng từ 95 đến 125kg/mol.

9. Hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó hỗn hợp này có ít nhất một trong số các đặc tính sau: chỉ số trượt dính mỏng $\text{SHI}_{5/200}$ nằm trong khoảng từ 8 đến 18, chỉ số trượt dính mỏng $\text{SHI}_{2,7/210}$ nằm trong khoảng từ 10 đến 20, độ nhớt động $\eta_{0,05}$ nằm trong khoảng từ 10000 đến 25000Pa·s, độ nhớt động η_{300} nằm trong khoảng từ 500 đến 1000Pa·s và độ nhớt với ứng suất cắt không đổi 747Pa, η_{747} , nằm trong khoảng từ 10000 đến 30000Pa·s.

10. Hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó hỗn hợp này có ít nhất một trong số các đặc tính sau: độ bền kéo ở giới hạn chảy nằm trong khoảng từ 26 đến 32MPa, độ giãn ở giới hạn chảy nằm trong khoảng từ 7 đến 10% và môđun uốn nằm trong khoảng từ 1200 đến 1800MPa.

11. Hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó hỗn hợp này có độ bền chống rạn nứt do ứng suất môi trường được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 1693-B trong 10% Igepal ít nhất là 72 giờ.

12. Quy trình tạo ra hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 11 bao gồm các bước:

- a) trùng hợp etylen với sự có mặt của chất xúc tác trùng hợp trong thiết bị phản ứng trùng hợp thứ nhất để tạo ra chất trung gian thứ nhất được cấu thành bởi thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp;
- b) chuyển chất trung gian thứ nhất này vào thiết bị phản ứng trùng hợp thứ hai;
- c) trùng hợp etylen và ít nhất một comonome được chọn từ các alpha-olefin có 4 tới 8 nguyên tử cacbon với sự có mặt của chất trung gian thứ nhất để tạo ra nhựa nền được cấu thành bởi thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử thấp và thành phần polyme etylen trọng lượng phân tử cao;
- d) hóa hợp nhựa nền này để thu được hỗn hợp polyetylen.

13. Sản phẩm làm bằng hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 11.

14. Sản phẩm theo điểm 13, trong đó sản phẩm này là màng mỏng hoặc sản phẩm đúc thổi.

15. Sản phẩm theo điểm 13 hoặc 14, trong đó sản phẩm này là màng thổi, màng đúc hoặc cấu thành ít nhất một lớp của màng dạng lớp.

16. Sản phẩm theo điểm 13 hoặc 14, trong đó sản phẩm này là màng mỏng có ít nhất một đặc tính trong số các đặc tính sau:

- Môđun kéo cả theo hướng máy lẫn theo hướng vuông góc với hướng máy ít nhất là 1000MPa;
- Độ giãn dài khi đứt theo hướng máy ít nhất là 400%;
- Độ bền xé rách Elmendorf theo hướng vuông góc với hướng máy ít nhất là 6,5N;

- Năng lượng kháng xuyên ít nhất là 0,50J;
- Tốc độ truyền dẫn hơi nước ở độ ẩm tương đối 100% không cao hơn mức 10g/m²/ngày;
- Độ thấm khí oxy không cao hơn mức 3100cm³/m²/ngày; và
- không có quá 35gel/m² có đường kính nằm trong khoảng 301-600μm và không có quá 140gel/m² có đường kính nằm trong khoảng 100-300μm.

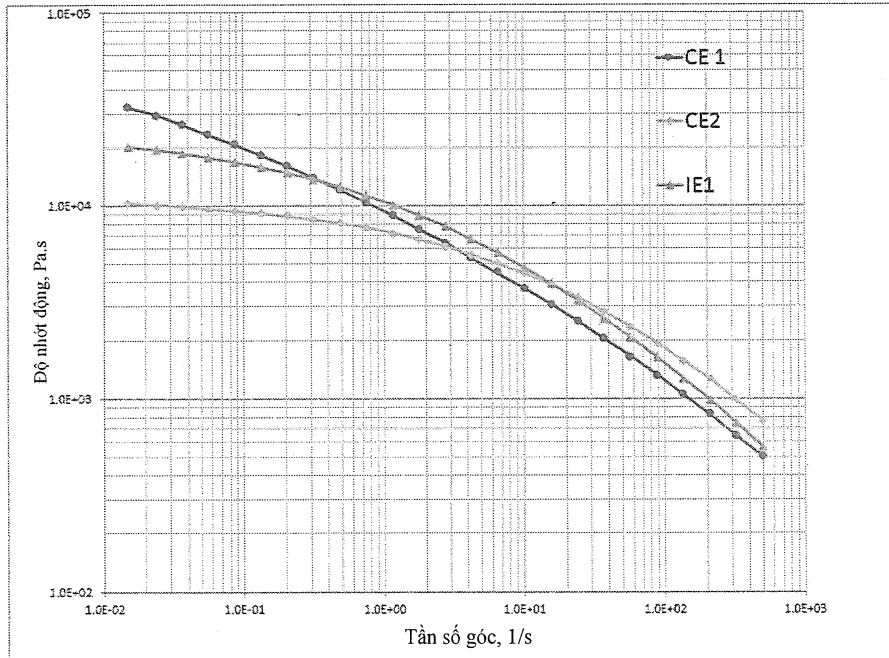


Fig.1

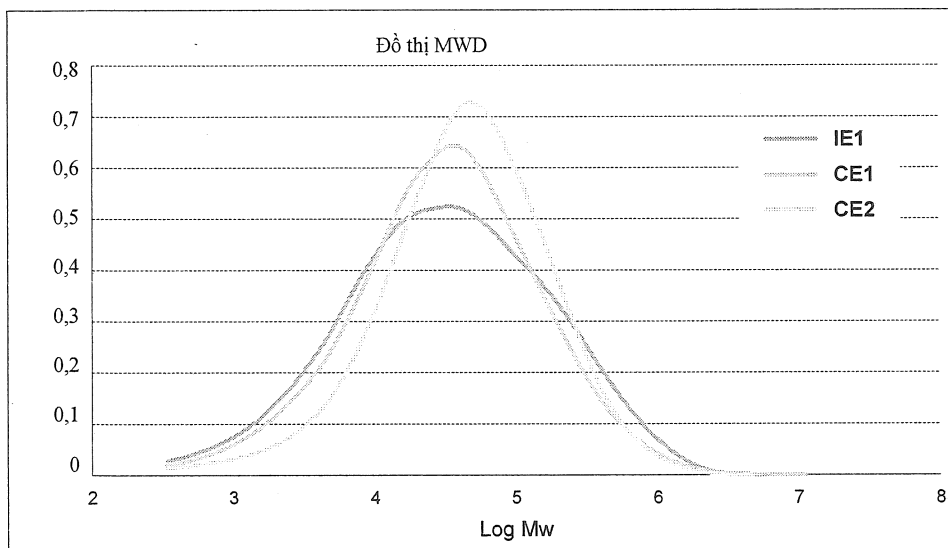


Fig.2