



(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)



1-0043400

(51)^{2021.01} C08L 23/08; C08L 23/16; C08J 7/00

(13) B

(21) 1-2022-06942

(22) 19/03/2021

(86) PCT/JP2021/011347 19/03/2021

(87) WO 2021/193422 30/09/2021

(30) 2020-058435 27/03/2020 JP

(45) 25/02/2025 443

(43) 26/12/2022 417A

(73) PRIME POLYMER CO., LTD. (JP)

5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 1057122, Japan

(72) TANAKA Yuya (JP); WAGA Yoshitaka (JP); ENDO Nagisa (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) SẢN PHẨM ĐÚC PHUN DÙNG TRONG Y TẾ

(21) 1-2022-06942

(57) Sáng chế đề cập đến sản phẩm đúc phun để dùng trong y tế thu được bằng cách sử dụng chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen-etylen y tế bao gồm 88 đến 95 phần khối lượng chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) chứa lượng lớn hơn 90% khối lượng và bằng đến nhỏ hơn 97% khối lượng của copolyme propylen-etylen (a) có hàm lượng etylen từ 1 đến 5% khối lượng, và tốc độ dòng nóng chảy (sau đây, được viết tắt là MFR) theo JIS K7210 (230°C, tải trọng 2,16kg) từ 10 đến 100 g/10 phút, và lượng bằng đến lớn hơn 3% khối lượng và nhỏ hơn 10% khối lượng của copolyme propylen-etylen (b) có hàm lượng etylen từ 15 đến 22% khối lượng và MFR từ 1 đến 50 g/10 phút, (với điều kiện lượng tổng cộng của (a) và (b) là 100% khối lượng), 5 đến 12 phần khối lượng của chất đàn hồi (B) là copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin, đây là copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin có tỷ trọng từ 0,880 đến 0,920 g/cm³ (với điều kiện lượng tổng cộng của (A) và (B) là 100 phần khối lượng); và 0,01 đến 0,20 phần khối lượng chất ổn định bền thời tiết, và sản phẩm đúc phun này được tiệt trùng bằng tia γ hoặc chùm electron.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến sản phẩm đúc phun dùng trong y tế sử dụng chế phẩm nhựa polypropylen trong suốt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các polyme trên cơ sở propylen có khả năng gia công đúc, đặc tính cơ học, và đặc tính ngăn khí tuyệt vời, và do đó được đúc bằng các phương pháp khác nhau. Các sản phẩm đúc này được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng, như đồ chứa thực phẩm, nắp, dụng cụ y tế, đồ chứa y tế, nhu yếu phẩm hàng ngày, các bộ phận của xe ô tô, các bộ phận điện, tấm, màng, và sợi.

Do chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen được sử dụng cho các ứng dụng như đồ chứa y tế được xử lý bằng các phương pháp tiệt trùng khác nhau ở giai đoạn cuối, nó cần có độ bền đối với các quá trình xử lý này. Các phương pháp tiệt trùng thường được thực hiện bao gồm tiệt trùng bằng hơi nước cao áp, tiệt trùng bằng khí etylen oxit, và tiệt trùng bằng bức xạ. Phương pháp tiệt trùng bằng bức xạ bao gồm tiệt trùng bằng cách chiếu tia gamma và tiệt trùng bằng chùm electron, đặc biệt là chiếu tia tử ngoại.

Các tài liệu sáng chế 1 và 2 là đã biết đối với các chế phẩm nhựa propylen-etylen để dùng trong y tế này.

Tài liệu sáng chế 1 mô tả chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế chứa copolyme propylen-etylen (A) bởi hệ chất xúc tác Ziegler có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3% trọng lượng và tốc độ dòng nóng chảy (melt flow rate, MFR) theo JIS K7210 (230°C, tải trọng 2,16kg) nằm trong khoảng từ 10 đến 300 g/ 10 phút, và copolyme propylen-etylen (B) bởi hệ chất xúc tác Ziegler có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 5 đến 20% trọng lượng và MFR nằm trong khoảng từ 1 đến 50 g/10 phút, trong đó tỷ lệ trọng lượng của copolyme propylen-etylen (A) với copolyme propylen-etylen (B) nằm trong khoảng từ 90:10 đến 60:40, và hàm lượng etylen của chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế nằm trong

khoảng từ 2 đến 8% trọng lượng và MFR nằm trong khoảng từ 20 đến 100 g/10 phút (điểm yêu cầu bảo hộ 1 của sáng chế). Tỷ lệ trọng lượng của (A): (B) trong các ví dụ nằm trong khoảng từ 67:33 đến 74:26, và hàm lượng của (B) là tương đối lớn.

Tài liệu sáng chế 2 mô tả chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế chứa 51 đến 99 phần trọng lượng chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen-etylen (A), chế phẩm này bao gồm 90 đến 60% trọng lượng copolyme propylen-etylen (a) có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3% trọng lượng, và tốc độ dòng nóng chảy (MFR) theo JIS K7210 (230°C, tải trọng 2,16kg) nằm trong khoảng từ 10 đến 300 g/10 phút, và 10 đến 40% trọng lượng copolyme propylen-etylen (b) có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 5 đến 20% trọng lượng và MFR nằm trong khoảng từ 1 đến 50 g/10 phút, và chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) có tổng hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 2 đến 8% trọng lượng và MFR nằm trong khoảng từ 10 đến 100 g/10 phút (tuy nhiên, lượng tổng cộng của (a) và (b) là 100% trọng lượng), và 1 đến 49 phần trọng lượng của chất đàn hồi (B) (tuy nhiên, lượng tổng cộng của (a) và (b) là 100 phần trọng lượng) (điểm yêu cầu bảo hộ 1 của sáng chế). Tỷ lệ (a):(b) trong chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) trong các ví dụ nằm trong khoảng từ 67:33 đến 72:28, và hàm lượng của (b) là tương đối lớn.

Các tài liệu đã biết

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP 2015-44979 A (JP 6390231 B)

Tài liệu sáng chế 2: JP 2015-193791 A (JP 6497090 B)

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế

Thông thường, sự cân bằng giữa độ trong suốt và độ bền va đập của chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen được đảm bảo bằng cách trộn một lượng lớn thành phần cao su được polyme hóa hoặc polyetylen (PE). Tuy nhiên, có vấn đề là độ cứng của chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen thu được giảm đi khi trộn một lượng

lớn các thành phần trộn này. Ngoài ra, sự giảm độ cứng gây ra sự giảm năng suất, cụ thể là sự giảm khả năng đúc tốc độ cao trong quá trình đúc phun.

Mặt khác, chế phẩm có sự cân bằng tốt của độ trong suốt, độ bền va đập và độ cứng bằng cách giảm lượng thành phần cao su được polyme hóa hoặc PE là chưa được biết. Cụ thể, rất cần có các chế phẩm nhựa thích hợp cho các ứng dụng y tế, có độ bền va đập tốt và rửa giải thấp sau khi tiệt trùng bằng bức xạ.

Theo sáng chế, bằng cách tối ưu hóa thành phần của chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen và thành phần cao su được polyme hóa hoặc PE được trộn, các mục tiêu độ bền va đập và độ trong suốt có thể đạt được, và độ cứng và năng suất có thể được cải thiện. Mục đích của sáng chế là đề xuất sản phẩm đúc phun để dùng trong y tế sử dụng chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen được cải thiện.

Cách giải quyết vấn đề

Sáng chế bao gồm các khía cạnh [1] đến [3] sau đây:

[1] Sản phẩm đúc phun để dùng trong y tế đã được tiệt trùng bằng tia γ hoặc chùm electron, trong đó sản phẩm đúc phun này thu được bằng cách sử dụng chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen-etylen y tế bao gồm 88 đến 95 phần khối lượng chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) chứa lượng lớn hơn 90% khối lượng và bằng đến nhỏ hơn 97% khối lượng của copolyme propylen-etylen (a) có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 1 đến 5% khối lượng, và tốc độ dòng nóng chảy (sau đây, được viết tắt là MFR) theo JIS K7210 (230°C, tải trọng 2,16kg) là 10 đến 100 g/10 phút, và lượng bằng đến lớn hơn 3% khối lượng và nhỏ hơn 10% khối lượng của copolyme propylen-etylen (b) có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 15 đến 22% khối lượng và MFR bằng 1 đến 50 g/10 phút, (với điều kiện lượng tổng cộng của (a) và (b) là 100% khối lượng), và 5 đến 12 phần khối lượng của chất đàn hồi (B) là copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin, đây là copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,880 đến 0,920 g/cm³ (với điều kiện lượng tổng cộng của (A) và (B) là 100 phần khối lượng); và 0,01 đến 0,20 phần khối lượng chất ổn định bền thời tiết.

[2] Sản phẩm đúc phun để dùng trong y tế theo mục [1], trong đó chất đàn hồi

(B) là copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin được polyme hóa bằng cách sử dụng chất xúc tác metaloxen và có MFR nằm trong khoảng từ 1 đến 100 g/10 phút theo JIS K7210 (190°C, tải trọng 2,16kg).

[3] Sản phẩm đúc phun để dùng trong y tế theo mục [1] hoặc [2], trong đó chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen-etylen y tế còn bao gồm chất tạo mầm tinh thể.

Hiệu quả của sáng chế

Sáng chế có thể tạo ra chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen-etylen có thể đạt được các mục tiêu độ bền va đập và độ trong suốt và cải thiện độ cứng và năng suất ngay cả khi hàm lượng của copolyme propylen-etylen (b) là thấp hơn so với giải pháp đã biết. Ngoài ra, chế phẩm nhựa này là thích hợp để làm sản phẩm đúc phun dùng trong y tế trong đó quá trình tiệt trùng bằng bức xạ được thực hiện.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, các phương án của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết, nhưng các mô tả này là các ví dụ của các phương án của sáng chế, và sáng chế không bị giới hạn ở các nội dung này.

Copolyme propylen-etylen (a)

Copolyme propylen-etylen (a) được sử dụng trong sáng chế thỏa mãn các dấu hiệu 1a và 2a sau đây:

Dấu hiệu 1a: MFR

MFR của copolyme propylen-etylen (a) được sử dụng trong sáng chế cần nằm trong khoảng từ 10 đến 100 g/10 phút, tốt hơn là 20 đến 60 g/10 phút, tốt hơn nữa là 20 đến 40 g/10 phút. Khi MFR bằng hoặc lớn hơn giới hạn dưới của khoảng này, khả năng gia công đúc được cải thiện do sự cải thiện độ lỏng. Cụ thể, ngay cả khi sản phẩm đúc có độ dày thành bằng hoặc nhỏ hơn 2,5mm được đúc, sự định hướng đúc khó được áp dụng, và khi lực va đập được tác dụng vào sản phẩm đúc, có thể ngăn vết nứt xuất hiện theo hướng đúc. Mặt khác, khi copolyme (a) có MFR bằng hoặc nhỏ hơn giới hạn trên, năng suất của chế phẩm nhựa là tốt và được ưu tiên về mặt kinh tế, và độ bền va đập của sản phẩm đúc sau khi tiệt trùng

bằng bức xạ là tốt.

Phương pháp điều chỉnh giá trị MFR là đã biết rõ, và nó có thể được điều chỉnh dễ dàng bằng cách điều chỉnh nhiệt độ và áp suất là các điều kiện polyme hóa và kiểm soát lượng hydro được bổ sung ở thời điểm polyme hóa bằng chất chuyển mạch như hydro.

Theo sáng chế, MFR của nhựa trên cơ sở propylen được xác định theo phương pháp A và điều kiện M (230°C, tải trọng 2,16kg) của JIS K7210: 1999 "Plastic-Test method for melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics", và đơn vị của nó là g/10 phút. Ngoài ra, phương pháp A để điều chỉnh MFR bằng cách kiểm soát tính lưu biến (control rheology, CR) của MFR bằng cách sử dụng chất điều chỉnh trọng lượng phân tử nói chung là đã biết, nhưng theo sáng chế, tốt hơn là điều chỉnh MFR chỉ bằng điều kiện polyme hóa mà không CR theo quan điểm ngăn nhựa khỏi bị cháy nhựa có nguồn gốc từ chất đàn hồi ở thời điểm đúc.

Dấu hiệu 2a: hàm lượng etylen

Hàm lượng etylen của copolyme propylen-etylen (a) được sử dụng trong sáng chế cần nằm trong khoảng từ 1 đến 5% khối lượng, tốt hơn là 1,5 đến 3,0% khối lượng. Khi hàm lượng này bằng hoặc lớn hơn giới hạn dưới của khoảng này, độ trong suốt của sản phẩm đúc là tốt và độ bền va đập sau khi tiết trùng bằng bức xạ là tốt.

Ngoài ra, khi hàm lượng này là không lớn hơn giá trị giới hạn trên của khoảng này, sự hóa rắn ở thời điểm đúc trở nên nhanh hơn do sự tăng nhiệt độ kết tinh, và khả năng gia công đúc trở nên tốt.

Hàm lượng etylen có thể được điều chỉnh bằng cách kiểm soát thành phần monome của propylen và etylen ở thời điểm polyme hóa.

Copolyme propylen-etylen (b)

Copolyme propylen-etylen (b) được sử dụng trong sáng chế thỏa mãn các dấu hiệu 1b và 2b sau đây:

Dấu hiệu 1b: MFR

MFR của copolyme propylen-etylen (b) được sử dụng trong sáng chế cần nằm trong khoảng từ 1 đến 50 g/10 phút, tốt hơn là 1 đến 30 g/10 phút, tốt hơn nữa là 1 đến 20 g/10 phút, tốt nhất là 1 đến 10 g/10 phút. Khi MFR là không nhỏ hơn giới hạn dưới của khoảng này, khả năng phân tán trong copolyme propylen-etylen (a) được cải thiện, và có thể ngăn sự tạo ra các mắt cá trong sản phẩm đúc. Ngoài ra, khi MFR không lớn hơn giá trị giới hạn trên, thành phần kết tinh thấp ít có khả năng thoát ra trên bề mặt, nên đặc tính hấp phụ được chất trở nên tốt và độ bền va đập sau khi tiết trùng bằng bức xạ trở nên tốt. Ngoài ra, mặc dù phương pháp điều chỉnh MFR bằng CR (control rheology) của MFR bằng cách sử dụng chất điều chỉnh trọng lượng phân tử nói chung là đã biết, theo sáng chế, tốt hơn là điều chỉnh MFR chỉ bằng điều kiện polyme hóa mà không dùng CR theo quan điểm ngăn nhựa khỏi bị cháy nhựa có nguồn gốc từ chất đàn hồi ở thời điểm đúc.

Dấu hiệu 2b: hàm lượng etylen

Hàm lượng etylen của copolyme propylen-etylen (b) được sử dụng trong sáng chế cần nằm trong khoảng từ 15 đến 22% khối lượng, tốt hơn là 15 đến 21% khối lượng, tốt hơn nữa là 15 đến 19% khối lượng, và còn tốt hơn là 17 đến 19% khối lượng. Khi hàm lượng là không nhỏ hơn giá trị giới hạn dưới của khoảng này, độ bền va đập của sản phẩm đúc sau khi tiết trùng bằng bức xạ được cải thiện. Khi giá trị này là không lớn hơn giá trị giới hạn trên, khả năng tương hợp với copolyme propylen-etylen (a) được cải thiện, nên độ trong suốt của sản phẩm đúc được cải thiện, cũng như copolyme propylen-etylen (b) hầu như không thoát ra trên bề mặt của sản phẩm đúc, nên độ dính và khả năng hấp phụ được chất được cải thiện.

Chế phẩm nhựa propylen-etylen (A)

Đối với tỷ lệ khối lượng của copolyme propylen-etylen (a) với copolyme propylen-etylen (b) được sử dụng trong sáng chế, cần chứa copolyme propylen-etylen (a) với lượng lớn hơn 90% khối lượng và bằng đến nhỏ hơn 97% khối lượng và copolyme propylen-etylen (b) với khoảng bằng hoặc lớn hơn 3% khối

lượng và nhỏ hơn 10% khối lượng. Tốt hơn nếu tỷ lệ khối lượng của copolyme propylen-etylen (a) nằm trong khoảng từ 91% khối lượng đến 95% khối lượng, và tỷ lệ khối lượng của copolyme propylen-etylen (b) nằm trong khoảng từ 5% khối lượng đến 9% khối lượng. Khi giới hạn dưới của tỷ lệ khối lượng của copolyme propylen-etylen (a) là lớn hơn 90% khối lượng, độ cứng của sản phẩm đúc và hệ số truyền ánh sáng trong nước được cải thiện, và khi giới hạn trên bằng hoặc nhỏ hơn 97% khối lượng, sản phẩm đúc có độ bền va đập tốt.

Tỷ lệ của copolyme propylen-etylen (a) và (b) trong chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) là các giá trị thu được từ sự cân bằng vật chất ở thời điểm polyme hóa trong trường hợp polyme hóa liên tục. Khi được sản xuất bằng cách trộn, nó là giá trị thu được từ mỗi tỷ lệ thành phần.

Ngoài ra, mỗi hàm lượng etylen là giá trị được xác định bằng cách sử dụng phương pháp ^{13}C -NMR.

Phương pháp điều chế copolyme propylen-etylen (a) và copolyme propylen-etylen (b) được sử dụng trong sáng chế là không bị giới hạn cụ thể, và có thể thu được bằng cách copolyme hóa propylen và etylen với sự có mặt của chất xúc tác chứa hợp chất metaloxen hoặc chất xúc tác Ziegler-Natta.

Liên quan đến phương pháp điều chế copolyme propylen-etylen (a) và copolyme propylen-etylen (b), phương pháp bất kỳ có thể được sử dụng miễn là các đặc tính nêu trên được thỏa mãn. Liên quan đến việc trộn copolyme propylen-etylen (a) và copolyme propylen-etylen (b), nó có thể được thực hiện bằng phương pháp bất kỳ miễn là các đặc tính nêu trên được thỏa mãn.

Chất đàn hồi (B)

Chế phẩm nhựa propylen-etylen theo sáng chế bao gồm chất đàn hồi (B) là copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,880 đến 0,920 g/cm³. Chất đàn hồi (B) tốt hơn là copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin được polyme hóa bằng cách sử dụng chất xúc tác metaloxen và có MFR nằm trong khoảng từ 1 đến 100 g/10 phút theo JIS K7210 (190°C, tải trọng 2,16kg). Chất đàn hồi (B) có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại của

chúng.

Tỷ lệ hàm lượng của chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) và chất đàn hồi (B) là 88 đến 95 phần khối lượng chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) và 5 đến 12 phần khối lượng chất đàn hồi (B). Chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) được phân tán trong một lượng nhỏ chất đàn hồi (B). Chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) tốt hơn là 90 đến 95 phần khối lượng, và chất đàn hồi (B) tốt hơn là 5 đến 10 phần khối lượng. Trong khoảng này, chế phẩm nhựa có khả năng đúc tốc độ cao và độ bền va đập tốt sau khi bức xạ.

Copolymer ngẫu nhiên etylen- α -olefin là chất đàn hồi copolymer ngẫu nhiên của etylen và α -olefin có số nguyên tử cacbon bằng hoặc lớn hơn 3 và bằng hoặc nhỏ hơn 20. Các ví dụ cụ thể về α -olefin có số nguyên tử cacbon bằng hoặc lớn hơn 3 và bằng hoặc nhỏ hơn 20 bao gồm propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-dexen, 1-dodexen, 1-tetradexen, 1-hexadexen, 1-eikosen và tương tự.

Các α -olefin này có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp. Trong số này, propylen, 1-buten, 1-hexen và 1-octen là được sử dụng đặc biệt ưu tiên. Ngoài ra, khi α -olefin được sử dụng kết hợp, tốt hơn là kết hợp propylen và 1-buten. Chi tiết về copolymer ngẫu nhiên etylen- α -olefin và copolymer ngẫu nhiên etylen-propylen-buten được mô tả dưới đây.

Copolymer ngẫu nhiên etylen- α -olefin

Trong số các chất đàn hồi (B) được sử dụng trong sáng chế, hình thái của vật liệu được thay đổi bằng cách chứa lượng cụ thể của copolymer ngẫu nhiên etylen- α -olefin, và độ bền va đập có thể được cải thiện hơn trong khi duy trì các đặc tính độ trong suốt, ít mùi, độ cứng và chất lượng thấp.

Copolymer ngẫu nhiên etylen- α -olefin này là copolymer ngẫu nhiên etylen- α -olefin có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,880 đến 0,920 g/cm³, tốt hơn là 0,880 đến 0,915 g/cm³. Ví dụ về các α -olefin bao gồm propan, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 3-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-dexen và tương tự.

Các ví dụ cụ thể về copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin bao gồm copolyme ngẫu nhiên etylen-propylen, copolyme ngẫu nhiên etylen-1-buten, copolyme ngẫu nhiên etylen-1-penten, copolyme ngẫu nhiên etylen-1-hexen, copolyme ngẫu nhiên etylen-4-metyl-1-penten, copolyme ngẫu nhiên etylen-3-metyl-1-penten, copolyme ngẫu nhiên etylen-1-hepten, copolyme ngẫu nhiên etylen-1-octen và copolyme ngẫu nhiên etylen-1-dexen.

Copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin có thể được sử dụng có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) nằm trong khoảng từ -130°C đến -20°C , nhưng T_g thường thấp hơn đáng kể so với của polyme trên cơ sở propylen, nên đã thử trộn copolyme này vào polyme trên cơ sở propylen để cải thiện độ bền va đập sau khi bức xạ trong khi duy trì độ trong suốt, nhưng các kết quả không vượt quá mong đợi. Tuy nhiên, việc sử dụng kết hợp chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) và chất đàn hồi (B) theo sáng chế có thể được mong đợi có tác dụng tốt.

Tỷ lệ dòng nóng chảy theo JIS K7210 (190°C , tải trọng 2,16kg) (sau đây nó có thể được viết tắt là MFR (190°C)) của copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 60 g/10 phút, tốt hơn nữa là 2 đến 40 g/10 phút. Trong khoảng này, trạng thái trộn của chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) tạo thành chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế và copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin (chất đàn hồi (B)) là tốt. Do đó, có thể thu được một cách ổn định chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế có độ trong suốt tuyệt vời và sự cân bằng tốt của các đặc tính vật lý.

Khi chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) và copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin được trộn lẫn, hiệu số MFR giữa chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) và copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin càng nhỏ, copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin càng có xu hướng tồn tại dưới dạng vùng phân tán nhỏ trong chế phẩm nhựa propylen-etylen (A), điều này là mong muốn do độ trong suốt được cải thiện.

Cụ thể, tỷ lệ MFR được biểu diễn bằng MFR (190°C) của copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin/ MFR của chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,2, tốt hơn nữa là 0,1 đến 1,0. Mong đợi rằng

khoảng này cũng là đáng kể để có được thích hợp các chức năng theo sáng chế để làm sản phẩm đúc dùng trong y tế, như độ trong suốt, mức độ nhiễm chất lạ, và ngăn mùi.

Tỷ trọng của copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,880 đến 0,920 g/cm³, tốt hơn nữa là 0,880 đến 0,915 g/cm³. Khi copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin được trộn với chế phẩm nhựa propylen-etylen (A), độ trong suốt có thể giảm đi. Tuy nhiên, nếu copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin có sự khác nhau về tỷ trọng nhỏ hơn so với chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) và tỷ lệ MFR được biểu diễn bằng MFR (190°C) của copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin / MFR của chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) gần bằng 0,5 được sử dụng, xu hướng giảm độ trong suốt có thể giảm đi và độ bền va đập có thể được cải thiện. Ở đây, tỷ trọng là giá trị được xác định theo JIS K7112.

Copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin này có thể được điều chế bằng cách sử dụng chất xúc tác để polyme hóa đều lập thể các olefin và polyme hóa với sự cùng tồn tại của etylen và α -olefin trong khi điều chỉnh trọng lượng phân tử. Cụ thể, copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin có thể được điều chế bằng cách cho etylen phản ứng với α -olefin như propylen, 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten và 1-octen, bằng cách sử dụng chất xúc tác như chất xúc tác Ziegler, chất xúc tác Phillips, hoặc chất xúc tác metaloxen làm chất xúc tác để polyme hóa đều lập thể các olefin, bằng phương pháp như phương pháp pha khí, phương pháp dung dịch, phương pháp áp suất cao, và phương pháp huyền phù đặc. Cụ thể, để làm giảm Mw/Mn và tỷ trọng, copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin cần được điều chế bằng cách sử dụng chất xúc tác metaloxen làm chất xúc tác để polyme hóa đều lập thể các olefin và theo phương pháp áp suất cao hoặc phương pháp dung dịch.

Ngoài ra, copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin được sử dụng chọn lọc trong chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế theo sáng chế được sử dụng một mình hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại miễn là hiệu quả của sáng chế không bị giảm đi.

Các copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin này là các sản phẩm có bán trên

thị trường như các sản phẩm NOVATEC™ LL và HARMOREX™ được sản xuất bởi Nippon Polyetylen Corporation, các sản phẩm KERNEL™, và TOUGHMER™ P và TOUGHMER™ A được sản xuất bởi Mitsui Chemicals Inc., các sản phẩm EVOLUE™ được sản xuất bởi Prime Polyme Co., Ltd., các sản phẩm SUMIKATHENE™ E, EP, và EXCELLEN™ GMH được sản xuất bởi Sumitomo Chemicals Co., Ltd. có thể được ví dụ.

Để làm copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin được polyme hóa bằng cách sử dụng chất xúc tác metaloxen, các sản phẩm HARMOREX™ và kernel được sản xuất bởi Nippon Polyetylen Corporation, EVOLUE™ được sản xuất bởi Prime Polyme Co., Ltd., và EXCELLEN™ FX được sản xuất bởi Sumitomo Chemical Co., Ltd., và tương tự có thể được ví dụ.

Trong chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen propylen-etylen y tế theo sáng chế, tỷ lệ hàm lượng khi copolyme etylen- α -olefin ngẫu nhiên làm chất đàn hồi (B) được trộn vào chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) là 88 đến 95 phần khối lượng chế phẩm nhựa trên cơ sở etylen (A), và 5 đến 12 phần khối lượng copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin, và tốt hơn là 90 đến 95 phần khối lượng chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) và 5 đến 10 phần khối lượng copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin. Trong khoảng này, chế phẩm nhựa có độ bền va đập tuyệt vời sau khi bức xạ.

Chất tạo mầm tinh thể

Khi chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế theo sáng chế chứa chất tạo mầm tinh thể, sản phẩm đúc có độ trong suốt tốt hơn có thể thu được. Chất tạo mầm tinh thể là không bị giới hạn cụ thể, nhưng chất tạo mầm tinh thể trên cơ sở sorbitol, chất tạo mầm tinh thể trên cơ sở phospho, chất tạo mầm tinh thể trên cơ sở muối kim loại của axit carboxylic, chất tạo mầm tinh thể polyme, hợp chất vô cơ và tương tự có thể được sử dụng. Để làm chất tạo mầm tinh thể, tốt hơn là sử dụng chất tạo mầm tinh thể trên cơ sở sorbitol, chất tạo mầm tinh thể trên cơ sở phospho, hoặc chất tạo mầm tinh thể polyme.

Để làm chất tạo mầm tinh thể trên cơ sở sorbitol, ví dụ, nonitol 1,2,3-

trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)metylen] (sản phẩm có bán trên thị trường chứa hợp chất này, nhãn hiệu hàng hóa "Mirrored NX8000, được sản xuất bởi Milliken ("NX8000" là chất hóa học nêu trên + chất làm trắng huỳnh quang + chất làm phai màu, "NX8000K" là "NX8000" không có chất làm trắng huỳnh quang, "NX8000J" là "NX8000" không có chất làm trắng huỳnh quang và chất làm phai màu (không có cả hai chất)), 1,3,2,4-dibenzyliden sorbitol, 1,3,2,4-di-(p-metylbenzyliden) sorbitol, 1,3-p-clobenzyliden-2,4-p-metylbenzyliden sorbitol có thể được sử dụng.

Ví dụ về chất tạo mầm tinh thể trên cơ sở phospho bao gồm natri-bis-(4-t-butylphenyl) phosphat, kali-bis-(4-t-butylphenyl) phosphat, và natri-2,2'-etyliden-bis-(4,6-di-t-butylphenyl) phosphat, natri-2,2'-metylen-bis-(4,6-di-t-butylphenyl) phosphat, bis(2,4,8,10-tetra-t-butyl-6-hydroxy-12H-dibenzo [d, g] [1,3,2] dioxaphosphocin-6-oxit) muối natri (nhãn hiệu hàng hóa "ADK STAB NA-11", được sản xuất bởi ADEKA CORPORATION), sản phẩm composit của muối bis(2,4,8,10-tetra-t-butyl-6-hydroxy-12H-dibenzo [d, g] [1,3,2] dioxaphosphocin-6-oxit) nhôm hydroxit làm thành phần chính (nhãn hiệu hàng hóa "ADK STAB NA-21", được sản xuất bởi ADEKA CORPORATION), lithi-2,2'-metylen-bis (4,6-di-t-butylphenyl) phosphat và axit 12-hydroxystearic. Composit chứa và chứa lithi làm thành phần thiết yếu (nhãn hiệu hàng hóa "ADK STAB NA-71", được sản xuất bởi ADEKA CORPORATION) hoặc tương tự có thể được sử dụng.

Để làm chất tạo mầm tinh thể muối kim loại của axit carboxylic, ví dụ, muối nhôm của axit p-t-butyl benzoic, nhôm adipat, và natri benzoat có thể được sử dụng.

Các polyme α -olefin mạch nhánh tốt hơn là được sử dụng làm chất tạo mầm tinh thể polyme.

Ví dụ về polyme α -olefin mạch nhánh bao gồm các polyme đồng nhất, hoặc polyme của 3-metyl-1-buten, 3-metyl-1-penten, 3-etyl-1-penten, 4-metyl-1-penten, 4-metyl-1-hexen, 4,4-dimetyl-1-hexen, 4,4-dimetyl-1-penten, 4-etyl-1-

hexen, 3-etyl-1-hexen, hoặc copolyme của chúng và ngoài ra copolyme của chúng với các α -olefin khác. Polyme của 3-metyl-1-buten là được đặc biệt ưu tiên theo quan điểm độ trong suốt tốt, độ bền va đập ở nhiệt độ thấp, độ cứng, và hiệu quả kinh tế.

Để làm hợp chất vô cơ, ví dụ, bột talc, mica, và canxi cacbonat có thể được sử dụng.

Như được mô tả ở trên, một số chất tạo mầm tinh thể được sử dụng trong sáng chế có thể thu được dễ dàng dưới dạng sản phẩm thương mại.

Trong số các chất tạo mầm tinh thể này, nonitol 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)metylen] và/hoặc muối bis(2,4,8,10-tetra-t-butyl-6-hydroxy-12H-dibenzo [d, g] [1,3,2] dioxaphosphocin-6-oxit) nhôm hydroxit là được ưu tiên sử dụng theo quan điểm độ trong suốt, độ bền va đập ở nhiệt độ thấp, độ cứng và ít mùi.

Ngoài ra, các chất tạo mầm tinh thể này có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại.

Chất ổn định bền thời tiết

Chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế theo sáng chế chứa chất ổn định bền thời tiết.

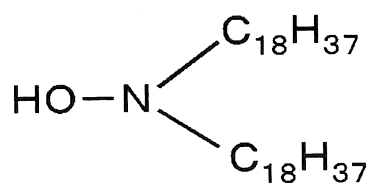
Các ví dụ cụ thể về chất ổn định bền thời tiết bao gồm các chất chống oxy hóa trên cơ sở phospho như bis(2,6-di-t-butyl-4-metylphenyl) pentaerythritol-di-phosphit, di-stearyl-pentaerythritol-di-phosphit, và bis(2,4-di-t-butylphenyl) pentaerythritol-di-phosphit, tris (2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, tetrakis(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-di-phosphonit, tetrakis(2,4-di-t-butyl-5-metylphenyl)-4,4'-biphenylen-di-phosphonit; n-hexadexyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoat, 2,4-di-t-butylphenyl-3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxybenzoat, bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)sevacat, sản phẩm ngưng tụ etanol của dimetyl-2- (4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidyl) succinat; chất ổn định trên cơ sở amin không tự do như poly{[6-[(1,1,3,3-tetrametylbutyl)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl] [(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)imino] hexametylen[(2,2,6,6-tetrametyl-4-

piperidyl)imino]}}, và sản phẩm ngưng tụ N,N'-bis(3-aminopropyl)etylendiamin-2,4-bis[N-butyl-N-(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)amino]-6-clo-1,3,5-triazin; chất chống oxy hóa trên cơ sở phenol như 2,6-di-t-butyl-p-cresol, tetrakis[metylen(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydroxinamat)]metan, 1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzen, và tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)isoxyanurat; chất chống oxy hóa trên cơ sở thio như di-stearyl- β , β' -thio-di. Các ví dụ về chúng bao gồm propionat, di-myristyl- β , β' -thio-di-propionat, di-lauryl- β , β' -thio-di-propionat.

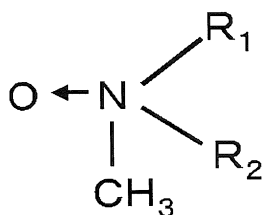
Bất ngờ là, chất ổn định bền thời tiết có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp nhiều loại trong số chúng, chế phẩm nhựa propylen-etylen theo sáng chế tốt hơn là được trộn với các chất chống oxy hóa trên cơ sở phospho hoặc chất ổn định trên cơ sở amin không tự do theo quan điểm thay đổi màu sau khi tiệt trùng do nó được sử dụng cho sản phẩm đúc phun để dùng trong y tế cần được tiệt trùng bằng bức xạ. Trong số các chất chống oxy hóa trên cơ sở phospho, tris(2,4-di-t-butylphenyl) phosphit là được đặc biệt ưu tiên do nó có sự cân bằng tốt giữa tác dụng ngăn chặn sự hư hỏng của nhựa và sự biến màu trong quá trình tiệt trùng bằng bức xạ. Trong số các chất ổn định trên cơ sở amin không tự do, chất ổn định trên cơ sở amin không tự do có trọng lượng phân tử cao là được ưu tiên theo quan điểm rửa giải thấp, và sản phẩm ngưng tụ etanol của dimetyl-2-(4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidyl) succinat là được đặc biệt ưu tiên do nó có sự cân bằng tốt của tác dụng ngăn chặn sự hư hỏng của nhựa trong quá trình tiệt trùng bằng bức xạ, độ ổn định trong thời gian dài của sản phẩm đúc sau khi tiệt trùng, và sự biến màu, và rửa giải thấp. Hơn nữa, trong số các chất ổn định trên cơ sở amin không tự do, độ bazơ của hợp chất này là yếu và gần trung tính, nên nó có tác dụng không đáng kể đến chất lỏng chứa trong đó và là được ưu tiên. Tốt nhất là sử dụng chất chống oxy hóa trên cơ sở phospho và chất chống oxy hóa trên cơ sở amin không tự do kết hợp theo quan điểm ngăn chặn sự hư hỏng của nhựa trong quá trình tiệt trùng bằng bức xạ và duy trì độ ổn định trong thời gian dài của sản phẩm đúc sau khi tiệt trùng.

Ngoài ra, trong chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế theo sáng chế, chất

chống oxy hóa trên cơ sở amin được thể hiện bằng các công thức (3) và (4) sau đây không có sự biến màu khi xử lý bức xạ, và có độ bền chống biến màu do khí NO_x tốt, chất chống oxy hóa trên cơ sở lacton như 5,7-di-t-butyl-3-(3,4-di-methyl-phenyl)-3H-benzofuran-2-on, và chất chống oxy hóa trên cơ sở vitamin E như công thức chung (5) sau đây có thể được trộn miễn là hiệu quả theo sáng chế có thể thu được.



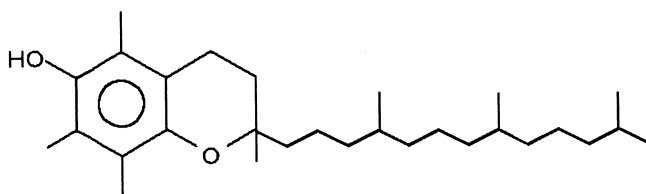
. (3)



(trong công thức này, R₁ và R₂ là nhóm

. . . (4)

C₁₄-C₂₂ alkyl)



. (5)

Lượng trộn của chất ổn định bền thời tiết nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,20 khối lượng so với 100 phần khối lượng của chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế. Lượng này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,10 phần khối lượng. Khi lượng này là bằng hoặc lớn hơn 0,01 phần khối lượng, tác dụng làm chất ổn định bền thời tiết đạt được đủ, và khi lượng này là bằng hoặc nhỏ hơn 0,20 phần khối lượng, không có ảnh hưởng bất lợi đến độ trong suốt và tương tự.

Các chất phụ gia khác

Ngoài ra, chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế theo sáng chế có thể chứa các chất khác như các chất ức chế hư hại đồng đã biết, chất hấp thụ tử ngoại, chất chống nhiễm tĩnh điện, chất ưa nước, chất trượt, chất chống tạo khối, chất chống sương mù, chất màu, chất độn, nhựa dầu mỏ, chất kháng khuẩn và tương tự trong khoảng không làm giảm tính năng của nó.

Phương pháp điều chế chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế

Chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế theo sáng chế được điều chế bằng cách trộn lượng được xác định trước của các thành phần trộn khác nhau như copolyme propylen-etylen (a), copolyme propylen-etylen (b), chất đàn hồi (B), chất tạo mầm tinh thể, chất trung hòa, chất làm trơn, chất chống oxy hóa, và các chất phụ gia khác nêu trên, bằng cách sử dụng thiết bị trộn thông thường như máy trộn Henshell (nhãn hiệu hàng hóa), máy siêu trộn, máy trộn kiểu dải xoắn, máy trộn đảo, máy trộn Banbury. Hỗn hợp tạo ra có thể được tạo thành chế phẩm dạng hạt bằng cách ngào trộn nóng chảy và tạo hạt bằng cách sử dụng máy ép đùn một trục vít, máy ép đùn hai trục vít, máy trộn Banbury, máy trộn chất dẻo, máy cán, hoặc tương tự, ở nhiệt độ ngào trộn nóng chảy nằm trong khoảng từ 150 đến 300°C, tốt hơn là 180 đến 250°C.

Sản phẩm đúc

Sản phẩm đúc theo sáng chế là sản phẩm đúc phun để dùng trong y tế thu được bằng cách đúc chế phẩm nhựa propylen-etylen y tế nêu trên bằng máy đúc phun đã biết.

Do chế phẩm nhựa theo sáng chế có khả năng gia công đúc tuyệt vời ở thời điểm đúc phun, sản phẩm đúc phun có độ chính xác cao có thể thu được trong chu trình đúc ngắn. Sản phẩm đúc phun thu được được sử dụng cho nhiều ứng dụng y tế khác nhau, và các sản phẩm đúc cụ thể bao gồm các dụng cụ và đồ chứa y tế (các dụng cụ dùng một lần như bơm tiêm dùng một lần và các bộ phận của chúng, ống thông / ống, túi truyền, túi đựng máu, ống thu máu chân không, vải không dệt dùng cho phẫu thuật, bộ phận lọc máu, mạch máu; các bộ phận của cơ

quan nhân tạo như phổi nhân tạo và hậu môn nhân tạo; máy thẩm tách máu, bơm tiêm nạp sẵn, chế phẩm dạng kit, đồ chứa thuốc, ống thử nghiệm, chỉ khâu, vật liệu nền của thuốc đắp, các bộ phận bằng vật liệu nha khoa, các bộ phận bằng vật liệu chỉnh hình, hộp đựng kính áp tròng, khuôn kính áp tròng, PTP, SP / gói nhỏ, lọ P, đồ chứa thuốc mắt, đồ chứa chất lỏng hóa học, đồ chứa bảo quản chất lỏng trong thời gian dài, v.v.), đồ chứa y tế (gói truyền), và nhu yếu phẩm hàng ngày (hộp đựng quần áo, xô thùng, chậu rửa, dụng cụ viết, v.v.).

Do sản phẩm đúc theo sáng chế là để dùng trong y tế, nó có thể thường được tiệt trùng, và ví dụ về phương pháp tiệt trùng bao gồm tiệt trùng bằng khí (EOG), tiệt trùng bằng hơi nước cao áp, và tiệt trùng bằng bức xạ (tia γ , chùm electron). Cụ thể, sản phẩm đúc thu được bằng cách sử dụng chế phẩm nhựa này là thích hợp để tiệt trùng bằng bức xạ và có độ bền va đập tuyệt vời ngay cả sau khi tiệt trùng bằng bức xạ. Liều tiệt trùng bằng bức xạ thích hợp cho sản phẩm đúc này tốt hơn là 1 kGy đến 100 kGy, và tốt hơn nữa là 10 kGy đến 60 kGy. Phụ thuộc vào sản phẩm, quá trình tiệt trùng có thể được thực hiện khi liều là cao hơn giới hạn dưới, và khi liều là thấp hơn giới hạn trên, sự cân bằng giữa độ tiệt trùng, độ bền va đập và rửa giải thấp sau khi tiệt trùng là tuyệt vời.

Ngoài ra, theo quan điểm độ trong suốt, sản phẩm đúc sử dụng chế phẩm nhựa này tốt hơn là có độ dày thành trung bình bằng hoặc nhỏ hơn 3,0mm, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 2,5mm, và còn tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 2,0mm, đặc biệt tốt hơn là 1,5mm, đặc biệt tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 1,2mm, và tốt nhất là bằng hoặc nhỏ hơn 1,0mm. Độ trong suốt đủ đạt được khi độ dày là không lớn hơn giới hạn trên này. Ngoài ra, độ dày thành trung bình của sản phẩm đúc ở đây có nghĩa là độ dày thành của phần rộng nhất theo tỷ lệ phần trăm của tổng diện tích bề mặt của sản phẩm đúc. Để làm ví dụ điển hình, trong bơm tiêm (bơm tiêm hoặc phần dạng ống được gọi là xy lanh), độ dày này để chỉ độ dày thành của phần hình trụ của hình trụ ngoài (xy lanh).

Ngoài ra, chế phẩm nhựa này có thể tạo ra sản phẩm đúc phun có sự cân bằng tốt giữa độ cứng và độ bền va đập của sản phẩm. Hơn nữa, chế phẩm nhựa này là thích hợp cho các bộ phận của máy thẩm tách máu nhân tạo do thỏa mãn

thử nghiệm kim loại nặng, thử nghiệm chì, thử nghiệm cadimi, và thử nghiệm rửa giải được mô tả trong tài liệu: Yakuhatsu No. 494 Dialysis Artificial Kidney Device Approval Criteria, IV Blood Circuit Quality and Test Method after radiation sterility. Đặc biệt, chế phẩm nhựa này là thích hợp cho vỏ và ống góp của máy thẩm tách máu, và các bộ phận liên quan. Ngoài ra, chế phẩm nhựa này là thích hợp cho các bộ phận của bơm tiêm để thỏa mãn 6 yêu cầu hóa học được mô tả trong JIS T3210: 2011 về bơm tiêm được tiệt trùng, và đặc biệt thích hợp cho bơm tiêm dùng một lần.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả cụ thể dựa vào các ví dụ, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

Trong phần sau đây, copolyme propylen-etylen (a) và (b) được mô tả là "thành phần PP (a)" và "thành phần PP (b)", và chế phẩm nhựa propylen-etylen có thể được mô tả là "polyme trên cơ sở propylen".

Ví dụ điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-1)

(1) Điều chế thành phần chất xúc tác rắn

95,2g magie clorua khan, 442ml decan và 390,6g rượu 2-etylhexylic được gia nhiệt và phản ứng ở 130°C trong 2 giờ để điều chế dung dịch đồng nhất. Sau đó, 21,3g anhydrit phtalic được bổ sung vào dung dịch này, và hỗn hợp được khuấy tiếp và trộn ở 130°C trong 1 giờ để hòa tan anhydrit phtalic.

Sau khi làm nguội dung dịch đồng nhất thu được này tới nhiệt độ trong phòng, 75ml dung dịch đồng nhất này được bổ sung nhỏ giọt lên 200ml titan tetrachlorua được duy trì ở -20°C trong 1 giờ. Sau khi nạp hết, nhiệt độ của dung dịch hỗn hợp này được tăng đến 110°C trong 4 giờ, 5,22g diisobutyl phtalat (DIBP) được bổ sung khi nhiệt độ đạt tới 110°C, và hỗn hợp được khuấy và duy trì ở nhiệt độ này trong 2 giờ.

Sau khi phản ứng trong 2 giờ kết thúc, phần chất rắn được thu hồi bằng cách lọc nóng, phần chất rắn này được tạo huyền phù lại trong 275ml titan

tetraclorua, và sau đó được gia nhiệt lại ở 110°C trong 2 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, phần chất rắn được thu hồi lại bằng cách lọc nóng và rửa kỹ bằng decan và hexan ở 110°C cho đến khi không còn hợp chất titan tự do được phát hiện trong dung dịch.

Ở đây, sự phát hiện hợp chất titan tự do được khẳng định bằng phương pháp sau đây. 10ml chất lỏng nổi bề mặt của thành phần chất xúc tác rắn nêu trên được thu hồi bằng bơm tiêm và được nạp vào bình Schlenk 100ml có nhánh mà bên trong đã được thay trước bằng nitơ. Tiếp theo, dung môi hexan được làm khô trong dòng nitơ và làm khô trong chân không trong 30 phút nữa. 40ml nước trao đổi ion và 10ml axit sulfuric 50% thể tích được nạp vào đó và khuấy trong 30 phút. Dung dịch nước này được chuyển qua giấy lọc vào bình đong dung tích 100ml, sau đó 1ml H_3PO_4 đặc làm chất che cho ion sắt (II) và 5ml dung dịch nước H_2O_2 3% để làm chất phản ứng hiện màu đối với titan được bổ sung, và thể tích được tăng thêm đến 100ml bằng nước được trao đổi ion. Bình đong này được lắc, và sau 20 phút, năng suất hấp thụ ở 420nm được quan sát bằng cách sử dụng UV để phát hiện titan tự do.

Quá trình rửa và loại bỏ titan tự do và phát hiện titan tự do được lặp lại cho đến khi hiện tượng hấp thụ không còn được quan sát. Thành phần chất xúc tác titan dạng rắn (A) được điều chế như được mô tả ở trên được bảo quản dưới dạng huyền phù đặc trong decan, và một phần thành phần chất xúc tác titan rắn (A) được làm khô để kiểm tra thành phần chất xúc tác. Thành phần của thành phần chất xúc tác titan rắn (A) thu được này là 2,3% khối lượng titan, 61% khối lượng clo, 19% khối lượng magie, và 12,5% khối lượng DIBP.

(2) Điều chế thành phần chất xúc tác để polyme hóa sơ bộ:

Sau khi bên trong của bình ba cổ có máy khuấy và thể tích bên trong 500ml được thay bằng khí nitơ, 400ml heptan đã loại nước, 19,2mmol trietyl nhôm, 3,8mmol dixyclopentyl dimetoxysilan, và 4g thành phần chất xúc tác titan rắn (A) nêu trên được nạp vào. Nhiệt độ bên trong của bình được duy trì ở 20°C, và propylen được đưa vào trong khi khuấy. Sau 1 giờ, quá trình khuấy được dừng lại,

và kết quả là thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) trong đó 2g propylen được polyme hóa cho 1g thành phần chất xúc tác titan rắn (A) đã thu được.

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế bằng nitơ, 6l heptan đã loại nước, 12,5mmol trietyl nhôm, và 0,6mmol dixyclopentyl dimetoxysilan được nạp vào. Sau khi thay nitơ trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme hóa là 1,4% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 1,8% khối lượng.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó, hydro được nạp ở 0,94 MPa-G, và tiếp đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (4,3 l/phút)/(1,1 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen/ etylen được thực hiện trong 50 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30 MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp. Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C. Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân

không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 7% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 7,0 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 18,0% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-2)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nitơ, 6l heptan đã loại nước, 12,5mmol trietyl nhôm, 0,6mmol dixyclopentyldimetoxy silan được nạp vào. Sau khi thay nitơ trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy hỗn hợp. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme hóa là 1,4% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần ở 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) nêu trên với lượng 0,10 mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 1,8% khối lượng.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó, hydro được nạp ở 0,90 MPa-G, và tiếp đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (4,2 l/phút) / (1,2 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen / etylen được thực hiện trong 50 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30

MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp. Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C. Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 7% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 3,0 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 19,0% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-3)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nitơ, 6l heptan đã loại nước, 12,5mmol trietyl nhôm, 0,6mmol dixyclopentyldimetoxy silan được bổ sung. Sau khi thay nitơ trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme hóa là 1,4% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10 mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 1,8% khối lượng.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó, hydro được nạp ở 0,92 MPa-G, và tiếp đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (4,0 l/phút) / (1,4 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen / etylen được thực hiện trong 50 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30 MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp. Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C. Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 7% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 5,0 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 21,0% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-4)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nitơ, 6l heptan đã loại nước, 12,5mmol trietyl nhôm, và 0,6mmol dixyclopentyldimetoxy silan được bổ sung. Sau khi thay nitơ trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme hóa là 1,8% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C

và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 2,3% khối lượng.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó, hydro được nạp ở 0,92 MPa-G, và sau đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (4,0 l/phút) / (1,4 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen / etylen được thực hiện trong 50 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30 MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp. Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C. Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 7% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 5,0 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 21,0% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-5)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nitơ, 6l heptan đã loại nước,

12,5mmol triethyl nhôm, và 0,6mmol dixyclopentyldimetoxyasilan được bổ sung. Sau khi thay nito trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme hóa là 2,3% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10 mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 3,0% khối lượng.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó, hydro được nạp ở 0,92 MPa-G, và sau đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (4,0 l/phút) / (1,4 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen / etylen được thực hiện trong 50 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30 MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp. Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C. Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 7% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 5,0 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 21,0% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-6)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nitơ, 6l heptan đã loại nước, 12,5mmol trietyl nhôm, và 0,6mmol dixyclopentyldimetoxysilan được bổ sung. Sau khi thay nitơ trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme hóa là 1,8% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10 mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 2,3% khối lượng.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó, hydro được nạp ở 0,92 MPa-G, và sau đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (4,0 l/phút) / (1,4 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen / etylen được thực hiện trong 40 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30 MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp. Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C. Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân

không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 5% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 5,0 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 21,0% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-7)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nitơ, 6l heptan đã loại nước, 12,5mmol trietyl nhôm, và 0,6mmol dixyclopentyldimetoxy silan được bổ sung. Sau khi thay nitơ trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme hóa là 1,4% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10 mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 1,8% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-8)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nitơ, 6l heptan đã loại nước,

12,5mmol triethyl nhôm, và 0,6mmol dixyclopentyldimetoxysilan được bổ sung. Sau khi thay nito trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme hóa là 1,4% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10 mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung, và propylen được bổ sung liên tục. Polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi được cung cấp vào nước.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 1,8% khối lượng.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó, hydro được nạp ở 0,94 MPa-G, và sau đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (3,8 l/phút) / (1,6 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen / etylen được thực hiện trong 50 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30 MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp. Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 7% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 7,0 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 24,5% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-9)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nitơ, 6l heptan đã loại nước, 12,5mmol trietyl nhôm, và 0,6mmol dixyclopentyldimetoxysilan được bổ sung. Sau khi thay nitơ trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme hóa là 1,8% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10 mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 2,3% khối lượng.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó, hydro 0,92 MPa-G được nạp, và sau đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (4,0 l/phút) / (1,4 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen / etylen được thực hiện trong 70 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30 MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp. Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C. Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân

không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 9% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 5,0 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 20,5% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-10)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nitơ, 6l heptan đã loại nước, 12,5mmol trietyl nhôm, và 0,6mmol dixyclopentyldimetoxy silan được bổ sung. Sau khi thay nitơ trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,45 MPa-G, và sau đó propylen được đưa vào kết hợp khuấy.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10 mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 180 g/10 phút.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó, hydro được nạp ở 0,92 MPa-G, và sau đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (3,7 l/phút) / (1,7 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen / etylen được thực hiện trong 60 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30 MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp.

Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C. Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 8% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 5,0 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 26,0% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-11)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nitơ, 6l heptan đã loại nước, 12,5mmol trietyl nhôm, và 0,6mmol dixyclopentyldimetoxyxilane được bổ sung. Sau khi thay nitơ trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme hóa là 1,4% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10 mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 1,8% khối lượng.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó,

hydro được nạp ở 0,92 MPa-G, và sau đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (4,2 l/phút) / (1,2 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen / etylen được thực hiện trong 100 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30 MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp. Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C. Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 12% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 5,0 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 19,0% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-12)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nitơ, 6l heptan đã loại nước, 12,5mmol trietyl nhôm, và 0,6mmol dixyclopentyldimetoxysilan được bổ sung. Sau khi thay nitơ trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme hóa là 1,7% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10 mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 2,2% khối lượng.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó, hydro 0,90 MPa-G được nạp, và sau đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (4,4 l/phút) / (1,0 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen / etylen được thực hiện trong 60 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30 MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp. Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C. Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 8% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 3,0 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 16,5% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-13)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nito, 6l heptan đã loại nước, 12,5mmol trietyl nhôm, và 0,6mmol dixyclopentyldimetoxysilan được bổ sung. Sau khi thay nito trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme

hóa là 1,4% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10 mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 1,8% khối lượng.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó, hydro được nạp ở 0,92 MPa-G, và sau đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (4,0 l/phút) / (1,4 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen / etylen được thực hiện trong 50 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30 MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp. Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C. Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 7% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 5,0 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 21,0% khối lượng.

Điều chế polyme trên cơ sở propylen (A-14)

Các bước (1) và (2) là giống như các bước của polyme trên cơ sở propylen (A-1).

(3-1) Polyme hóa-1 (polyme hóa [bước 1])

Nồi hấp bằng thép không gỉ có lắp máy khuấy và có thể tích bên trong bằng 10l được làm khô đủ, và sau khi thay thế nitơ, 6l heptan đã loại nước, 12,5mmol trietyl nhôm, và 0,6mmol dixyclopentyldimetoxysilan được bổ sung. Sau khi thay nitơ trong hệ thống bằng propylen, hydro được nạp ở 0,15 MPa-G, và sau đó propylen và etylen được đưa vào kết hợp với khuấy. Lượng đưa vào được điều chỉnh sao cho nồng độ etylen trong phần pha khí trong bình polyme hóa là 1,4% mol.

Sau khi bên trong của hệ này được ổn định ở nhiệt độ bên trong bằng 80°C và áp suất toàn phần 0,8 MPa-G, 20,8ml huyền phù đặc trong heptan chứa thành phần chất xúc tác polyme hóa sơ bộ (B) với lượng 0,10 mmol tính theo nguyên tử Ti được bổ sung. Quá trình polyme hóa được thực hiện ở 80°C trong 3 giờ trong khi propylen được cung cấp liên tục.

MFR của thành phần PP (a) là 45 g/10 phút, và hàm lượng etylen là 1,8% khối lượng.

(3-2) Polyme hóa-2 (polyme hóa [bước 2])

Sau khi quá trình polyme hóa thành phần PP (a) kết thúc (sau [bước 1] nêu trên), nhiệt độ bên trong được giảm xuống đến 30°C và được giảm áp. Sau đó, hydro được nạp ở 0,96 MPa-G, và sau đó khí hỗn hợp gồm propylen / etylen: (4,9 l/phút) / (0,5 l/phút) được đưa vào. Quá trình copolyme hóa propylen / etylen được thực hiện trong 50 phút ở nhiệt độ bên trong bằng 60°C và áp suất toàn phần 0,30 MPa-G (thay đổi phụ thuộc vào lượng khí được đưa vào).

Sau khi thời gian được xác định trước trôi qua, 50ml metanol được bổ sung để làm ngừng phản ứng, và nhiệt độ được giảm xuống và được giảm áp. Toàn bộ chất trong bình được chuyển sang bình lọc có lắp bộ lọc, gia nhiệt đến 60°C, và được tách rắn-lỏng. Ngoài ra, phần chất rắn được rửa hai lần bằng 6l heptan ở 60°C. Copolyme propylen / etylen thu được này được làm khô chân không.

Khi chỉ số của thành phần PP (b) tạo ra trong giai đoạn thứ hai được tính, lượng tạo ra là 7% khối lượng tính theo tổng trọng lượng, MFR là 8,0 g/10 phút,

và hàm lượng etylen là 9,0% khối lượng.

Chất đàn hồi (B)

Để làm chất đàn hồi (B), các copolyme etylen- α -olefin (B-1) đến (B-3) được sử dụng.

(B-1) Copolyme etylen- α -olefin trên cơ sở metaloxen:

Tỷ trọng (được xác định theo JIS K7112. Sau đây, nó có thể được viết tắt là tỷ trọng): 903 kg/m³,

MFR (190°C): 15 g/10 phút

(được sản xuất bởi Prime Polyme Co. Ltd., nhãn hiệu hàng hóa: SP00206)

(B-2) Copolyme etylen- α -olefin trên cơ sở metaloxen:

Tỷ trọng: 883 kg/m³,

MFR (190°C): 20 g/10 phút

(được sản xuất bởi Mitsui Chemicals, Inc, nhãn hiệu hàng hóa: A-2085S)

(B-3) Copolyme etylen- α -olefin trên cơ sở metaloxen:

Tỷ trọng: 913 kg/m³,

MFR (190°C): 4,0 g/10 phút

(được sản xuất bởi Prime Polyme Co. Ltd., nhãn hiệu hàng hóa: SP1540)

Tạo hạt / Đúc / Đánh giá

Tạo hạt / Đúc

(1) Tạo hạt:

Trong công thức được thể hiện trong bảng (các ví dụ/các ví dụ so sánh), polyme trên cơ sở propylen (A), chất đàn hồi (B), sản phẩm ngưng tụ dimetyl-2-(4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidyl) etanol ("TINUVIN 622" (nhãn hiệu

hàng hóa), được sản xuất bởi BASF) để làm chất ổn định bền thời tiết, và nonitol 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl) metylen] ("Mirrored NX8000J" (nhãn hiệu hàng hóa), được sản xuất bởi Milliken) hoặc (C-1): 2,2'-metylenbis(4,6-di-tert-butylphenyl) nhôm phosphat ("ADK STAB NA-21" (nhãn hiệu hàng hóa), được sản xuất bởi ADEKA CORPORATION) để làm chất tạo mầm tinh thể được trộn với lượng được xác định trước, và sau đó các chất phụ gia gồm 0,13 phần khối lượng chất chống oxy hóa trên cơ sở phospho: tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit ("Irgafos 168" (nhãn hiệu hàng hóa) được sản xuất bởi BASF) và 0,10 phần khối lượng chất trung hòa: canxi stearat (NITTO KASEI CO., LTD.) được khuấy và trộn thêm bằng máy trộn Henshell.

Hỗn hợp thu được được ngào trộn nóng chảy trong điều kiện sau đây bằng cách sử dụng máy ép đùn hai trục vít (TEM35BS) được sản xuất bởi TOSHIBA MACHINE CO., LTD. để thu được sợi.

- Kiểu máy: TEM35BS (máy ép đùn hai trục vít 35mm)
- tốc độ quay của trục vít: 300 vòng/phút
- lưới rây: # 200
- Nhiệt độ của nhựa: 230°C

Sợi thu được được cắt bằng máy tạo hạt sau khi được làm nguội bằng nước để thu được các hạt chế phẩm nhựa propylen.

(2) Đúc bơm tiêm loại 10ml

Bộ phận chứa được đúc bằng phương pháp sau đây bằng cách sử dụng các hạt chế phẩm nhựa propylen.

Các hạt chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen được đúc phun thành bơm tiêm loại 10ml có chiều cao 80mm, đường kính 16mm, và độ dày thành bên 1,0mm, bằng cách sử dụng máy đúc phun điện có lực kẹp khuôn 140 tấn (NEX140IV được sản xuất bởi NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO., LTD.), trong điều kiện nhiệt độ xy lanh: 230°C, nhiệt độ khuôn: 25°C, áp lực ban đầu khi phun: 130 MPa, tốc độ phun: 50 mm/giây, áp lực duy trì: 150 MPa, và thời gian

duy trì: 5,0 giây.

(3) Khả năng đúc tốc độ cao

Trong quá trình đúc liên tục trong điều kiện đúc nêu trên, thời gian chu trình nhỏ nhất cho phép đúc mà không có các vấn đề như không tháo được khuôn giữa 100 lần nạp, biến dạng bơm tiêm, và tổn thất theo hướng dòng chảy của bộ phận chứa do sự định hướng của nhựa chứa chất đàn hồi, được xác định.

Đánh giá đặc tính vật lý

(4) MFR

Tốc độ dòng nóng chảy MFR của các copolyme propylen-etylen (a) và (b) theo sáng chế và chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) được xác định theo JISK-7210-1999 (230°C, tải trọng 2,16kg), và MFR của chất đàn hồi (B) được xác định theo JISK-7210-1999 (190°C, tải trọng 2,16kg).

(5) Hàm lượng etylen (điều kiện đo ^{13}C -NMR)

Thiết bị đo: thiết bị cộng hưởng từ hạt nhân kiểu LA400 được sản xuất bởi JEOL Ltd.

Chế độ đo: khử ghép hoàn toàn hai mức (Bilevel Complete decoupling. BCM)

Tần số quan sát: 100,4 MHz

Khoảng quan sát: 17006,8 Hz

Chiều rộng xung: hạt nhân C 45° (7,8 μs)

Thời gian lặp lại xung: 5 giây

Ống đựng mẫu: ống đựng mẫu 5 mm ϕ

Tốc độ quay: 12 Hz

Tần số tích hợp: 20000 lần

Nhiệt độ đo: 125°C

Dung môi: 1,2,4-triclobenzen: 0,35ml / Benzen-d₆: 0,2ml

Lượng mẫu: khoảng 40mg

Từ phổ thu được bằng phép đo này, tỷ lệ phân bố mạch monome (phân bố bộ ba) được xác định theo tài liệu (1) sau đây, và tỷ lệ mol (% mol) của đơn vị cấu thành thu được từ etylen được xác định (sau đây được gọi là E (% mol)) và tỷ lệ mol (% mol) của đơn vị cấu thành thu được từ propylen (sau đây được gọi là P (% mol)) được tính. Hàm lượng (% khối lượng) của đơn vị cấu thành thu được từ etylen của copolyme propylen-etylen (sau đây được gọi E (% trọng lượng)) được tính bằng cách biến đổi E (% mol) và P (% mol) thu được thành % khối lượng theo công thức sau đây (công thức 1).

$$E (\% \text{ trọng lượng}) = E (\% \text{ mol}) \times 28 \times 100 / [P (\% \text{ mol}) \times 42 + E (\% \text{ mol}) \times 28]$$

(công thức 1)

Tài liệu (1): Kakugo, M.; Naito, Y.; Mizunuma, K.; Miyatake, T., Carbon-13 NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with delta-titan trichloride-diethylaluminum chloride. *Macromolecules* 1982, 15, (4), 1150-1152.

(6) Mô đun kéo:

Mẫu thử nghiệm được đúc bằng phương pháp đúc phun, và sau khi đúc, mẫu này được để trong phòng có nhiệt độ không đổi được điều chỉnh tới nhiệt độ trong phòng bằng $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ và độ ẩm tương đối $50 \pm 5\%$ trong 72 giờ, và sau đó mô đun kéo đã thu được theo JIS K 7161 (ISO178).

Mô đun kéo sau khi tiệt trùng bằng bức xạ đã thu được bằng cách đo như sau: sau khi đúc bơm tiêm loại 10ml, nó được để trong phòng có nhiệt độ không đổi được điều chỉnh tới nhiệt độ trong phòng bằng $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ và độ ẩm tương đối $50 \pm 5\%$ trong 72 giờ, tia γ có liều 25 kGy (liều trung bình) được chiếu trong điều kiện nhiệt độ trong phòng và trong môi trường không khí. Sau khi chiếu, điều kiện được điều chỉnh thêm trong phòng có nhiệt độ không đổi ở nhiệt độ trong phòng bằng $23^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ và độ ẩm tương đối $50 \pm 5\%$ trong 2 tuần, và sau đó phép đo được thực hiện.

(7) Độ bền va đập của bơm tiêm loại 10ml (Thử nghiệm thả rơi quả cân)

Trạng thái của bơm tiêm loại 10ml được điều chỉnh trong điều kiện 23°C trong 48 đến 72 giờ, và ngoài ra trạng thái này được điều chỉnh trong thời gian bằng hoặc lớn hơn 24 giờ trong môi trường 10°C.

Trong môi trường 10°C, thanh sắt (13,5 mmΦ, 120g) được thả rơi theo chiều thẳng đứng so với tâm của thân bơm tiêm, và chiều cao lớn nhất mà ở đó vết nứt không xuất hiện khi thả rơi 10 lần được xác định.

Trong thử nghiệm thả rơi vật nặng sau khi tiệt trùng bằng bức xạ, sau khi đúc bơm tiêm loại 10ml, sản phẩm được để trong phòng có nhiệt độ không đổi được điều chỉnh tới nhiệt độ trong phòng bằng $23 \pm 5^\circ\text{C}$ và độ ẩm tương đối $50 \pm 5\%$ trong 72 giờ, và sau đó tia γ có liều 25 kGy (liều trung bình) được chiếu trong điều kiện nhiệt độ trong phòng và trong môi trường không khí. Sau khi chiếu, trạng thái của bơm tiêm được điều chỉnh thêm trong phòng có nhiệt độ không đổi ở nhiệt độ trong phòng bằng $23^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ và độ ẩm tương đối $50 \pm 5\%$ trong 2 tuần, và sau đó phép đo được thực hiện.

(8) Độ trong suốt của bơm tiêm loại 10ml (hệ số truyền ánh sáng trong nước)

Theo thử nghiệm của Dược điển Nhật: 7.02 Plastic-made Drug Container Test Method 1.4 Transparency Test, thử nghiệm này được thực hiện bằng phương pháp sau đây:

Từ chiều cao của thân bộ phận chứa khoảng 40mm, cắt 5 miếng thành kích thước khoảng 0,9 x 4cm, và ngâm mỗi miếng trong ô đo phổ hấp thụ tử ngoại được nạp đầy nước, hệ số truyền của miếng mẫu được cắt ở bước sóng 450nm được xác định bằng cách sử dụng ô chỉ được nạp nước làm đối chứng và được xác định bằng phép đo hấp thụ nhìn thấy tử ngoại.

Hệ số truyền ánh sáng trong nước sau khi tiệt trùng bằng bức xạ được xác định sau khi đúc bơm tiêm loại 10ml, sản phẩm được để trong phòng có nhiệt độ không đổi được điều chỉnh tới nhiệt độ trong phòng bằng $23 \pm 5^\circ\text{C}$ và độ ẩm tương đối $50 \pm 5\%$ trong 72 giờ, và sau đó tia γ có liều 25 kGy (liều trung bình) được chiếu trong điều kiện nhiệt độ trong phòng và trong môi trường không khí. Sau khi chiếu, trạng thái của bơm tiêm được điều chỉnh thêm trong phòng có nhiệt độ

không đổi ở nhiệt độ trong phòng bằng $23^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ và độ ẩm tương đối $50 \pm 5\%$ trong 2 tuần, và sau đó phép đo được thực hiện.

(9) JIS T3210: 2011 -Bơm tiêm vô trùng 6. Các yêu cầu hóa học-

Theo tiêu chuẩn này, các yêu cầu hóa học được kiểm tra bằng phương pháp sau đây.

(a) Chuẩn bị tấm ép $100\text{mm} \times 120\text{mm} \times 1\text{mm}$

Vòng đệm để thu được tấm ép $100\text{ mm} \times 120\text{ mm} \times 1\text{ mmt}$ được đặt giữa các tấm nhôm $150\text{ mm} \times 150\text{ mm} \times 3\text{ mmt}$, và lượng hạt xác định được cho vào khung của vòng đệm này. Sau đó, bằng cách sử dụng máy ép gia nhiệt được gia nhiệt đến 230°C , các hạt được nóng chảy trong máy ép gia nhiệt mà không tác dụng áp lực trong 7 phút đầu tiên, và sau đó áp lực 100 kg/cm^2 được tác dụng trong 3 phút. Sau đó, mẫu được chuyển ngay sang máy ép làm nguội ở 30°C và áp lực 150 kg/cm^2 được tác dụng trong 2 phút để làm nguội mẫu. Sau đó, tấm ép được tháo khỏi tấm nhôm và vòng đệm và lấy ra.

(b) Chuẩn bị mẫu thử nghiệm cho thử nghiệm rửa giải

Tấm ép thu được trong mục (a) được chia đều thành bốn tấm bằng kéo, và bốn tấm $60\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 2\text{ mmt}$ đã thu được. Sau đó, bề mặt tấm và mặt được cắt được rửa bằng nước cất và làm khô ở nhiệt độ trong phòng để thu được mẫu thử nghiệm để thử nghiệm rửa giải.

(c) Tiệt trùng bằng bức xạ mẫu thử nghiệm

Sau khi chiếu mẫu thử nghiệm bằng tia γ -với liều 25 kGy (liều trung bình) trong điều kiện nhiệt độ trong phòng và môi trường không khí, trạng thái của mẫu thử nghiệm được điều chỉnh trong phòng có nhiệt độ không đổi có nhiệt độ trong phòng bằng $23^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ và độ ẩm tương đối $50 \pm 5\%$ trong 2 tuần.

(d) Điều chế dung dịch thử nghiệm

250ml nước cất được cho vào cốc có mỏ bằng thủy tinh dung tích 500ml được làm bằng bo silicat, cốc này được rửa bằng nước cất và làm khô ở nhiệt độ trong phòng. Bốn mẫu thử nghiệm ($60\text{mm} \times 50\text{mm} \times 2\text{mmt}$) đối với thử nghiệm

rửa giải thu được trong mục (c) được cho vào đó và ngâm trong nước. Lúc này, không bọt khí nào còn lại trên bề mặt của mẫu thử nghiệm. Sau đó, cốc được bịt kín bằng lá nhôm và duy trì ở 37°C trong 8 giờ trong bể có nhiệt độ không đổi, và sau đó mẫu thử nghiệm được lấy ra và được sử dụng làm dung dịch thử nghiệm.

(E) Thử độ pH, thử nghiệm kim loại rửa giải

Thử nghiệm được thực hiện theo phương pháp được mô tả trong JIS T3210: 2011. Nước cất được sử dụng làm dung dịch thử nghiệm trống, và kim loại rửa giải được phân tích bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử.

Tiêu chí của mỗi kết quả thử nghiệm là như sau. Độ thích hợp được đánh giá.

(i) ΔpH : hiệu số độ pH giữa dung dịch thử nghiệm và dung dịch thử nghiệm trống là bằng hoặc nhỏ hơn 1.

(ii) Tổng lượng của kim loại được rửa giải: chì, kẽm và sắt là bằng hoặc nhỏ hơn 5 mg/l và hàm lượng cadimi của dung dịch thử nghiệm là bằng hoặc nhỏ hơn 0,1 mg /l khi giá trị cadimi xác định được của dung dịch thử nghiệm được hiệu chỉnh bằng giá trị cadimi xác định được của dung dịch thử nghiệm trống.

(10) Tiêu chí chấp thuận thiết bị chạy thận nhân tạo theo Yakuhatsu No. 494, IV. Chất lượng mạch máu và phương pháp thử nghiệm

Hiện nay, "Tiêu chí chấp thuận thiết bị chạy thận nhân tạo theo Yakuhatsu No. 494" là "Hủy bỏ thông báo". Tuy nhiên, do thử nghiệm này là hướng dẫn để khẳng định độ an toàn hóa học trong ứng dụng này, thử nghiệm này được thực hiện.

Thử nghiệm kim loại nặng, thử nghiệm chì, và thử nghiệm cadimi (được gọi chung là thử nghiệm tro hóa) được thực hiện bằng cách sử dụng các hạt theo phương pháp thực hiện của các tiêu chí chấp thuận. Các hạt được sử dụng trong thử nghiệm được tiệt trùng bằng cách chiếu tia γ có liều 25 kGy (liều trung bình) 2 tuần trước thử nghiệm chính, và trạng thái được điều chỉnh trong phòng có nhiệt độ không đổi ở nhiệt độ trong phòng bằng $23^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ và độ ẩm tương đối $50 \pm$

5% trong 2 tuần.

Hơn nữa, thử nghiệm rửa giải được thực hiện theo thử nghiệm rửa giải được mô tả ở mục 'V. the quality and test method of the dialyzer, 5. the support and blood connection tube' trong tiêu chí chấp thuận này, bằng cách bổ sung 150ml nước vào 15g hạt, và sau đó thực hiện thử nghiệm chiết ở 70°C trong 1 giờ theo các phương pháp thực hiện của tiêu chí chấp thuận đối với mỗi thử nghiệm. Các hạt được sử dụng trong thử nghiệm được tiệt trùng bằng cách chiếu tia γ có liều 25 kGy (liều trung bình) ở 2 tuần trước thử nghiệm này, và trạng thái của các hạt được điều chỉnh trong phòng có nhiệt độ không đổi ở nhiệt độ trong phòng bằng $23^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ và độ ẩm tương đối $50 \pm 5\%$ trong 2 tuần.

Tiêu chí của mỗi kết quả thử nghiệm là như sau. Độ thích hợp được đánh giá.

4. Thử nghiệm kim loại nặng: bằng hoặc nhỏ hơn $10 \mu\text{g} / \text{g}$

5. Thử nghiệm chì: bằng hoặc nhỏ hơn $1 \mu\text{g} / \text{g}$

6. Thử nghiệm cadimi: bằng hoặc nhỏ hơn $1 \mu\text{g} / \text{g}$

8. Thử nghiệm rửa giải

(i) Hình thức bên ngoài: không màu và trong suốt, không có chất lạ

(ii) Đặc tính tạo bọt: biến mất trong vòng 3 phút

(iii) ΔpH : hiệu số so với mẫu trống bằng hoặc nhỏ hơn 1,5

(iv) Kẽm: dung dịch chuẩn ($0,5 \mu\text{g}/\text{g}$) hoặc nhỏ hơn

(v) Chất khử kali permanganat (KMnO_4): sự khác nhau về mức tiêu thụ kali permanganat so với dung dịch chuẩn là bằng hoặc nhỏ hơn 1,0ml.

(vi) Cặn bay hơi: bằng hoặc nhỏ hơn 1,0 mg

(vii) Phổ hấp thụ tử ngoại (UV) ở 220-350nm: bằng hoặc nhỏ hơn 0,1

*) Hiện nay, "tiêu chí chấp thuận thiết bị chạy thận nhân tạo theo Yakuhatsu No. 494" là "Hủy bỏ thông báo". Tuy nhiên, do thử nghiệm này là hướng dẫn để khẳng định độ an toàn hóa học trong ứng dụng này, thử nghiệm này được thực hiện.

Bảng 1

		Ví dụ						Ví dụ so sánh									
Đơn vị		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8		
Polyme trên cơ sở propylen (A)	Ví dụ điều chế	—	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	
	Lượng trộn	phần khối lượng	93	93	93	90	95	90	90	93	100	80	97	97	93	93	
		Copolymer	% khối lượng	93	93	93	93	93	95	100	93	91	92	88	92	93	93
		propylen-etylen	% khối lượng	1,8	1,8	1,8	2,3	3,0	2,3	1,8	1,8	2,3	0	1,8	2,2	1,8	1,8
	etylen (a)	MFR (230°C)	g/10 phút	45	45	45	45	45	45	45	45	180	45	45	45	45	
	Copolymer	Trọng lượng	% khối lượng	7	7	7	7	5	—	7	9	8	12	8	7	7	
	propylen-etylen (b)	Hàm lượng etylen	% khối lượng	18,0	19,0	21,0	21,0	21,0	—	24,5	20,5	26,0	19,0	16,5	21,0	9,0	
		MFR (230°C)	g/10 phút	7,0	3,0	5,0	5,0	5,0	—	7,0	5,0	5,0	5,0	3,0	5,0	8,0	
	Chất đàn hồi (B)	Ví dụ điều chế	—	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-1	B-1	—	B-3	B-1	B-2	B-1	B-1
		Lượng trộn	phần khối lượng	7	7	7	10	5	10	10	7	—	20	3	3	7	7
MFR (190°C)		g/10 phút	15	15	15	15	20	15	15	15	—	4	15	20	15	15	
Tỷ trọng		kg/m³	903	903	903	903	883	903	903	903	—	913	903	883	903	903	
Chất ổn định bền thời tiết		phần khối lượng	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	—	—	0,04	0,04	—	0,04	
Chất tạo màng tinh thể	Loại	—	NX8000J						NX8000J				NX8000J				
	Hàm lượng	phần khối lượng	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3	0,4	0,4	

Bảng 2

										Ví dụ						Ví dụ so sánh															
										Đơn vị		1	2	3	4	5	6														
Các đặc tính vật lý																															
Trước khi tiệt trùng bằng tia γ với liều 25 kGy	MFR		g/10 phút	26	30	27	28	28	30	42	34	27	60	22	25	29	32														
	Môđun kéo		MPa	1180	1250	1250	1230	1100	1250	1490	1380	1270	1250	1060	1210	1250	1300														
	Thử nghiệm thả rơi vật nặng (10°C)	Bơm tiêm loại 10ml	cm	150	150	100	150	150	150	20	40	5	150	100	10	150	10														
	Hệ số truyền ánh sáng trong nước	Bơm tiêm loại 10ml	%	70	70	70	70	71	70	67	66	50	45	67	62	70	70														
Sau khi tiệt trùng bằng tia γ với liều 25 kGy	Môđun kéo		MPa	1200	1270	1270	1250	1120	1270	1510	1400	1290	1270	1080	1230	1270	1320														
	Thử nghiệm thả rơi vật nặng (10°C)	Bơm tiêm loại 10ml	cm	20	10	10	10	10	10	< 5	10	< 5	< 5	10	< 5	< 5	< 5														
	Hệ số truyền ánh sáng trong nước	Bơm tiêm loại 10ml	%	70	70	70	70	71	70	67	66	50	45	67	62	70	70														
	Rửa giải sau khi tiệt trùng bằng tia γ với liều 25 kGy	Thích hợp	—	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có														
	Thích hợp	—	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có														
	Thích hợp	—	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có														
	Thích hợp	—	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có	Có														
Đánh giá khả năng đúc bơm tiêm loại 10ml																															
Khả năng đúc tốc độ cao				15	15	15	17	17	17	15	15	15	23	21	15	15	15														
* 1: JIS T3210: 2011 –Bơm tiêm vô trùng; 6. Các yêu cầu hóa học-																															
*2: Yakuhatsu No. 494: Tiêu chí chấp thuận thiết bị chạy thận nhân tạo, IV. chất lượng mạch máu và phương pháp thử nghiệm																															

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Sản phẩm đúc phun để dùng trong y tế thu được bằng cách sử dụng chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen-etylen y tế,

trong đó chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen-etylen y tế này chứa:

88 đến 95 phần khối lượng chế phẩm nhựa propylen-etylen (A) chứa lượng lớn hơn 90% khối lượng và bằng đến nhỏ hơn 97% khối lượng của copolyme propylen-etylen (a) có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 1 đến 5% khối lượng, và tốc độ dòng nóng chảy (sau đây, được viết tắt là MFR) theo JIS K7210 (230°C, tải trọng 2,16kg) nằm trong khoảng từ 10 đến 100 g/10 phút, và lượng bằng đến lớn hơn 3% khối lượng và nhỏ hơn 10% khối lượng của copolyme propylen-etylen (b) có hàm lượng etylen nằm trong khoảng từ 15 đến 22% khối lượng và MFR nằm trong khoảng từ 1 đến 50 g/10 phút, (với điều kiện lượng tổng cộng của (a) và (b) là 100% khối lượng),

5 đến 12 phần khối lượng của chất đàn hồi (B) là copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin, đây là copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,880 đến 0,920 g/cm³ (với điều kiện lượng tổng cộng của (A) và (B) là 100 phần khối lượng); và

0,01 đến 0,20 phần khối lượng chất ổn định bền thời tiết, và

trong đó sản phẩm đúc phun này được tiệt trùng bằng tia γ hoặc chùm electron.

2. Sản phẩm đúc phun để dùng trong y tế theo điểm 1, trong đó chất đàn hồi (B) là copolyme ngẫu nhiên etylen- α -olefin được polyme hóa bằng cách sử dụng chất xúc tác metaloxen và có MFR nằm trong khoảng từ 1 đến 100 g/10 phút theo JIS K7210 (190°C, tải trọng 2,16kg).

3. Sản phẩm đúc phun để dùng trong y tế theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chế phẩm nhựa trên cơ sở propylen-etylen y tế còn chứa chất tạo mầm tinh thể.