



(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)



1-0051990

(51)⁸ C08J 5/18

(13) B

(21) 1-2019-03381

(22) 30/11/2017

(86) PCT/EP2017/080936 30/11/2017

(87) WO2018/108542 21/06/2018

(30) 16204483.8 15/12/2016 EP

(45) 25/09/2025 450

(43) 25/12/2019 381A

(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) VAN HOUCKE, Daniel Marie Andre (BE); KALIAPPAN, Senthil Kumar (IN);
GADGOLI, Umesh Balkrishna (IN).

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

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT MÀNG KHÔNG ĐỊNH HƯỚNG VÀ MÀNG KHÔNG
ĐỊNH HƯỚNG

(21) 1-2019-03381

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất màng không định hướng có đặc tính cản oxy được cải thiện; và màng không định hướng được sản xuất bằng quy trình này. Màng không định hướng chứa hỗn hợp polyolefin chứa homopolyme hoặc copolyme propylen, nhựa hydrocacbon và tùy ý chất tạo mầm. Quy trình này bao gồm bước làm nguội màng được ép đùn ở nhiệt độ làm nguội nhất định cao hơn nhiệt độ làm nguội của màng có cùng thành phần với hàm lượng của tương đương nhau nhưng không chứa nhựa hydrocacbon. Màng không định hướng chứa polypropylen theo sáng chế có thể được sử dụng làm màng đúc để đóng gói thực phẩm nhạy cảm.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất màng không định hướng có đặc tính cản oxy được cải thiện; và màng không định hướng được sản xuất bằng quy trình. Màng không định hướng theo sáng chế chứa hỗn hợp polyolefin chứa homopolyme hoặc copolyme propylen, nhựa hydrocacbon và tùy ý chất tạo mầm. Quy trình này bao gồm bước làm nguội màng được ép đùn ở nhiệt độ làm nguội nhất định cao hơn nhiệt độ làm nguội của màng có cùng thành phần với hàm lượng của tương đương nhau nhưng không chứa nhựa hydrocacbon. Sáng chế cũng đề cập đến hỗn hợp polyolefin thích hợp để sản xuất màng không định hướng có đặc tính cản oxy được cải thiện.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết trong lĩnh vực này màng trên cơ sở hỗn hợp polyolefin được sử dụng rộng rãi cho một số ứng dụng. Một trong các ứng dụng này là bao bì thực phẩm. Một trong những nhiệm vụ chính liên quan đến vấn đề này là tạo ra được màng có đủ đặc tính cản oxy. Những gì là đủ trong vấn đề này phụ thuộc vào loại thực phẩm được đóng gói; vào thời gian bảo quản mong muốn vào các điều kiện môi trường như nhiệt độ và áp suất riêng phần oxy. Đặc biệt, đối với thực phẩm nhạy cảm, luôn cần cải thiện đặc tính cản oxy.

Ngoài ra, màng dùng cho bao bì thực phẩm phải trong suốt, hoặc tổng quát hơn, sẽ có các đặc tính quang học tốt để mang lại vẻ bề ngoài hấp dẫn. Điều này bao gồm khối mờ thấp, độ trong suốt cao và độ bóng cao theo cách đồng nhất.

Hơn nữa, các đặc tính cơ học phải đủ để cho phép xử lý dễ dàng màng và đồng thời để tránh thiệt hại không chủ ý cho màng. Cuối cùng, việc xử lý màng dễ dàng nên khả thi cho các ứng dụng công nghiệp.

Trong trường hợp màng trong suốt, nếu chiều dày của màng giảm, thì các đặc tính quang học sẽ được cải thiện, tức là độ đục nhỏ hơn và độ trong suốt cao hơn, tuy nhiên, đặc tính cơ học và đặc tính cản oxy thường giảm.

Thông thường, màng trong suốt để đóng gói thực phẩm có đặc tính cản oxy tốt là màng polypropylen định hướng hai chiều (hoặc thậm chí tốt hơn nếu - màng polyamit định hướng hai chiều và màng polyetyleneterephthalat định hướng hai chiều.

Cho đến nay, không có giải pháp nào dựa trên màng không định hướng trên cơ sở polypropylen như màng đúc có thể tiến gần đến các màng đó. Các phương pháp điển hình để cải thiện đặc tính cản oxy đã được xem xét nhưng không thể đưa ra được một giải pháp tương đương. Việc bổ sung chất tạo mầm chỉ có tác dụng hạn chế do việc tôi và độ mờ bị tăng lên. Chất khử oxy chỉ sử dụng hạn chế vì hơi ẩm cần phải có trong bao bì để có hiệu quả. Các hạt có kích thước nano rất khó phân tán ở quy mô công nghiệp và có vấn đề liên quan đến việc tiếp xúc với thực phẩm. Việc phối trộn với các polyme cản cũng không có kết quả hứa hẹn vì các polyme này thường phân cực và do đó khó phân tán trong polypropylen, ngay cả khi sử dụng chất ngẫu hợp. Điều này chuyển thành các thuộc tính quang học không chấp nhận được, nếu muốn độ trong suốt. Cuối cùng, việc bổ sung chất độn có hình dạng cụ thể có thể làm chậm quá trình truyền oxy qua màng do điều chế bề mặt riêng cao. Tuy nhiên, việc phân tán các chất độn này gặp khó khăn vì việc bổ sung nói chung phải diễn ra ở phần cuối của trục vít của máy ép đùn để duy trì hình dạng cụ thể. Hơn nữa, tính chất quang học thường bị suy giảm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo mục đích chính, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất màng không định hướng trên cơ sở polypropylen có đặc tính cản oxy được cải thiện.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất màng không định hướng, như màng đúc, được mô tả chi tiết dưới đây.

Do đó, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất màng không định hướng, trong đó màng này chứa hỗn hợp polyolefin chứa thành phần (A) và thành phần (B):

- (A) homopolyme hoặc copolyme propylen có tốc độ dòng nóng chảy nằm trong khoảng từ 0,5 đến 80g/10 phút được đo theo phương pháp ISO 1133; và
- (B) nguyên liệu nhựa hydrocacbon chứa nhựa hydrocacbon, trong đó nhựa hydrocacbon có nhiệt độ hóa mềm bằng 200°C hoặc nhỏ hơn (ASTM-E28), tốt hơn nếu

180°C hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa nếu 170°C hoặc nhỏ hơn,

trong đó quy trình này bao gồm các bước

(a) điều chế các thành phần để sản xuất màng chứa thành phần (A) và thành phần (B);

(b) phối trộn các thành phần trước hoặc trong quá trình trộn nóng chảy trong thiết bị ép đùn để sản xuất màng;

(c) ép đùn màng bằng thiết bị ép đùn;

(d) làm nguội màng thu được; và

(e) thu nhận màng thu được.

Tốt hơn nếu nhiệt độ hóa mềm của nhựa hydrocacbon trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon bằng 70°C hoặc cao hơn.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất màng không định hướng, trong đó màng này chứa hỗn hợp polyolefin chứa thành phần (A) và thành phần (B):

- (A) homopolyme hoặc copolyme propylen có tốc độ dòng nóng chảy nằm trong khoảng từ 0,5 đến 80g/10 phút được đo theo phương pháp ISO 1133; và

- (B) nguyên liệu nhựa hydrocacbon chứa nhựa hydrocacbon, trong đó nhựa hydrocacbon có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 500 đến 5000g/mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 700 đến 3000g/mol,

trong đó quy trình này bao gồm các bước

(a) điều chế các thành phần để sản xuất màng chứa thành phần (A) và thành phần (B);

(b) phối trộn các thành phần trước hoặc trong quá trình trộn nóng chảy trong thiết bị ép đùn để sản xuất màng;

(c) ép đùn màng bằng thiết bị ép đùn;

(d) làm nguội màng thu được; và

(e) thu nhận màng thu được.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất màng không định hướng, trong đó màng này chứa hỗn hợp polyolefin chứa thành phần (A) và thành phần (B):

- (A) homopolyme hoặc copolyme propylen có tốc độ dòng nóng chảy nằm trong khoảng từ 0,5 đến 80g/10 phút được đo theo phương pháp ISO 1133; và

- (B) nguyên liệu nhựa hydrocacbon chứa nhựa hydrocacbon, trong đó nhựa hydrocacbon có độ nhớt nóng chảy nằm trong khoảng từ 80 đến 400 mPa.s ở nhiệt độ 200°C, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 100 đến 400 mPa.s ở nhiệt độ 200°C, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 150 đến 400 mPa.s ở nhiệt độ 200°C,

trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(a) điều chế các thành phần để sản xuất màng chứa thành phần (A) và thành phần (B);

(b) phối trộn các thành phần trước hoặc trong quá trình trộn nóng chảy trong thiết bị ép đùn để sản xuất màng;

(c) ép đùn màng bằng thiết bị ép đùn;

(d) làm nguội màng thu được; và

(e) thu nhận màng thu được.

Tốt hơn nếu nhựa hydrocacbon chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B) theo khía cạnh thứ nhất hoặc khía cạnh thứ ba có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 500 đến 5000g/mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 700 đến 3000g/mol.

Tốt hơn nếu nhựa hydrocacbon chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B) theo khía cạnh thứ nhất hoặc khía cạnh thứ hai có độ nhớt nóng chảy nằm trong khoảng từ 80 đến 400 mPa.s ở nhiệt độ 200°C, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 100 đến 400 mPa.s ở nhiệt độ 200°C, còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 150 đến 400 mPa.s ở nhiệt độ 200°C.

Tốt hơn nếu nhựa hydrocacbon chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B) theo khía cạnh thứ nhất hoặc khía cạnh thứ ba có nhiệt độ hóa mềm bằng 200°C hoặc nhỏ hơn,

tốt hơn nữa nếu 180°C hoặc nhỏ hơn, còn tốt hơn nữa nếu 170°C hoặc nhỏ hơn. Nhiệt độ hóa mềm sẽ thường bằng 70°C hoặc cao hơn.

Tốt hơn nếu nhựa hydrocacbon chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B) theo khía cạnh thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 500 đến 5000g/mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 700 đến 3000g/mol; và có độ nhớt nóng chảy nằm trong khoảng từ 80 đến 400 mPa.s ở nhiệt độ 200°C , tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 100 đến 400 mPa.s ở nhiệt độ 200°C , còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 150 đến 400 mPa.s ở nhiệt độ 200°C .

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án ưu tiên và thuật ngữ có ý nghĩa đối với khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh thứ nhất, thứ hai và thứ ba của quy trình sản xuất màng không định hướng theo sáng chế được mô tả chi tiết dưới đây.

Thuật ngữ “hỗn hợp polyolefin” được sử dụng trong bản mô tả để chỉ “hỗn hợp polyme”.

Thuật ngữ “homopolyme hoặc copolyme propylen (A)” và “nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B)” tương ứng được sử dụng trong bản mô tả để chỉ thành phần (A) và thành phần (B).

Trong bước ép đùn (c), công đoạn ép đùn màng, công đoạn trộn nóng chảy hỗn hợp polyme được ép đùn qua khuôn có kích cỡ mong muốn để sản xuất màng thành phẩm, là đã biết trong lĩnh vực này.

Ngay sau khi ra khỏi khuôn ở bước ép đùn (c), màng đã được tạo khuôn được xử lý bằng bước làm nguội (d) để giảm nhiệt độ và hóa rắn màng.

Tốt hơn nếu, bước làm nguội của quy trình theo sáng chế bao gồm bước làm nguội màng được ép đùn ở nhiệt độ làm nguội nhất định, trong đó nhiệt độ làm nguội này cao hơn nhiệt độ làm nguội của màng có cùng thành phần với hàm lượng của tương đương nhau nhưng không chứa nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B).

Như được mô tả chi tiết hơn thông qua các ví dụ dưới đây, tổ hợp của thành phần (A) và thành phần (B) theo sáng chế có thể tạo ra được sự cải thiện đáng kể đặc tính cản oxy của màng không định hướng so với màng không định hướng không bao gồm thành

phần (B). Đặc tính cản oxy cải thiện này quan sát được trong việc giảm đáng kể tốc độ truyền oxy (OTR) của màng không định hướng. Tốt hơn nữa, OTR được giảm ít nhất 30% và có thể được giảm lên đến khoảng 50%.

Tốt hơn nữa, độ giòn của màng không định hướng cũng được tăng cường và thậm chí có thể tăng gấp đôi. Độ giòn cải thiện này được chỉ ra bằng độ bền kéo căng tương ứng. Do đó, sáng chế đề cập đến các đặc tính cho màng không định hướng như màng đúc gần với các đặc tính của màng định hướng như BOPP.

Bước làm nguội thường được thực hiện khá nhanh, tức là ở nhiệt độ làm nguội khá thấp, vì nếu không thì các màng thu được bị mờ. Điều bất ngờ theo sáng chế là có thể quy trình này được vận hành với nhiệt độ làm nguội tương đối cao hơn nhưng vẫn thu được các màng có đặc tính quang học tốt.

Tốt hơn nữa, tổ hợp của thành phần (A) và thành phần (B) theo sáng chế có thể tạo ra màng không định hướng có đặc tính quang học rất tốt, ví dụ về một, nhiều hơn hoặc tất cả, tốt nhất nếu tất cả, giảm độ mờ, tăng độ bóng và độ trong suốt. Sự có mặt của thành phần (B) cũng có thể vận hành quy trình sản xuất màng không định hướng với nhiệt độ làm nguội cao hơn mà không làm giảm đặc tính quang học, ví dụ, để sản xuất màng đúc có nhiệt độ cuộn lạnh tương đối cao. Tốt hơn nữa, do tùy chọn nhiệt độ làm nguội cao hơn, sự có mặt của thành phần (B) cho phép bổ sung chất tạo mầm và nhờ đó cải thiện tiếp đặc tính cản oxy của màng không định hướng, tức là làm giảm tiếp tốc độ truyền oxy, thông qua các chất tạo mầm ảnh hưởng đến độ kết tinh. Cuối cùng, sự có mặt của thành phần (B) tốt hơn nếu làm giảm áp suất nóng chảy trong quy trình tạo màng góp phần vào quy trình tạo màng khả thi về mặt công nghiệp về khả năng xử lý, nghĩa là lựa chọn để đạt được sản lượng cao hơn, nếu muốn.

Do đó, hỗn hợp polyolefin goài ra có thể bao gồm chất tạo mầm (C), trong bản mô tả này còn được gọi là thành phần (C).

Màng không định hướng cũng thường được gọi là màng không có định hướng.

Một khác biệt giữa không định hướng và màng định hướng (ví dụ, xem Polypropylene Handbook, Nello Pasquini, 2nd edition, Hanser). Màng định hướng thường là màng định hướng một chiều hoặc hai chiều, trong khi đó màng không định hướng là màng cán, thổi hoặc ống. Do đó, màng không có định hướng được kéo theo mục đích (có chủ đích) ở trạng thái rắn hoặc trạng thái gần như rắn theo hướng máy và/hoặc

hướng ngang như được thực hiện bởi màng định hướng, tức là màng không có định hướng trong bản mô tả ngày có nghĩa là màng không được dự định có định hướng. Do đó, màng không có định hướng không phải là màng định hướng một chiều hoặc hai chiều như đã biết đối với người có hiểu biết trong lĩnh vực này.

Màng không định hướng bao gồm màng đúc, màng tôi dạng ống; và màng thổi. Màng đúc được đặc biệt ưu tiên.

Theo phương án được ưu tiên cụ thể theo sáng chế, màng không định hướng là màng đúc và bước (d) là bước làm nguội màng được ép đùn được thực hiện bằng trục lăn tôi có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 90°C, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 20°C đến 80°C, còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 20°C đến 70°C, còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 20°C đến 60°C.

Theo một số phương án thực hiện, nhiệt độ trục lăn tôi có thể nằm trong khoảng từ 40°C đến 90°C, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 40°C đến 80°C, còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 40°C đến 70°C, còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 40°C đến 60°C.

Theo một số phương án thực hiện, nhiệt độ trục lăn tôi có thể là nằm trong khoảng từ 50°C đến 90°C, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 50°C đến 80°C, còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 50°C đến 70°C, còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 50°C đến 60°C.

Quy trình tạo màng đúc là đã biết trong lĩnh vực này.

Theo phương án ưu tiên, màng không định hướng màng thổi và bước (d) là bước làm nguội màng được ép đùn được thực hiện bằng không khí.

Theo phương án ưu tiên, màng không định hướng là màng tôi dạng ống và bước (d) là bước làm nguội màng được ép đùn được thực hiện bằng nước.

Quy trình sản xuất màng thổi bằng không khí làm nguội và quy trình sản xuất màng tôi dạng ống bằng nước làm nguội là đã biết trong lĩnh vực này.

Tốt hơn nếu màng không định hướng theo sáng chế được chọn từ nhóm bao gồm màng đúc, màng tôi dạng ống; và màng thổi, bao gồm, tốt hơn nữa nếu chứa ít nhất 80% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 95% khối lượng, như cấu thành từ, hỗn hợp polyolefin chứa thành phần (A) và thành phần (B) được xác định chi tiết hơn dưới đây.

Quy trình theo sáng chế cũng được sử dụng để sản xuất màng một lớp và màng nhiều lớp.

Chiều dày của màng không quan trọng nhưng sẽ thường nằm trong khoảng từ 20 μ m đến 200 μ m.

Trong trường hợp màng một lớp được tạo ra, màng một lớp này chứa ít nhất 80% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 95% khối lượng, tốt hơn nếu màng một lớp này cấu thành từ hỗn hợp polyolefin chứa thành phần (A) và thành phần (B).

Trong trường hợp màng một lớp được tạo ra, tốt hơn nếu màng một lớp này chứa nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B) ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 40% khối lượng, tốt hơn nữa bằng nằm trong khoảng từ 2% đến 40% khối lượng; và còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 5% đến 30% khối lượng, nằm trong khoảng từ 7% đến 30% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 10% đến 30% khối lượng, tính trên 100% khối lượng của màng một lớp.

Tốt hơn nếu chiều dày của màng một lớp theo sáng chế nằm trong khoảng từ 20 μ m đến 200 μ m, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 20 μ m đến 100 μ m.

Trong trường hợp màng nhiều lớp được tạo ra, màng nhiều lớp này chứa ít nhất một lớp chứa hỗn hợp polyolefin chứa thành phần (A) và thành phần (B). Các lớp của màng nhiều lớp chứa hỗn hợp polyolefin có thể là lớp bất kỳ, ví dụ, lớp lõi hoặc lớp bên ngoài. Chiều dày của lớp của màng nhiều lớp, lớp tương ứng chứa hỗn hợp polyolefin chứa thành phần (A) và thành phần (B), có thể thay đổi nằm trong khoảng từ 1 μ m đến 200 μ m, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1 μ m đến 190 μ m, phụ thuộc vào chức năng của lớp, tức là liệu chức năng của lớp, ví dụ, là lớp bên ngoài (lớp bọc) hoặc là lớp lõi; và được chọn theo đó, là đã biết đối với người có hiểu biết trong lĩnh vực này. Ví dụ, lớp bên ngoài có thể có chiều dày nằm trong khoảng từ 2 μ m đến 3 μ m; và chiều dày của lớp lõi có thể nằm trong khoảng từ 20 μ m đến 200 μ m, ví dụ nằm trong khoảng từ 20 μ m đến 100 μ m.

Ít nhất một lớp của màng nhiều lớp chứa ít nhất 80% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 95% khối lượng, tốt hơn nếu cấu thành từ hỗn hợp polyme chứa thành phần (A) và thành phần (B).

Hỗn hợp polyolefin theo sáng chế được chi tiết hơn trong phần mô tả dưới đây.

Như nêu trên, hỗn hợp polyolefin chứa thành phần (A), tức là homopolyme hoặc copolyme propylen (A), thành phần (B), tức là nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B); và tùy ý chất tạo mầm (C). Ngoài ra, hỗn hợp polyolefin có thể chứa các polyme (D) bổ sung khác với thành phần (A), tức là homopolyme hoặc copolyme propylen (A); và khác với nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B).

Thành phần (A): Homopolyme hoặc copolyme propylen (A)

Tốt hơn nếu tốc độ dòng nóng chảy của thành phần (A), tức là tốc độ dòng nóng chảy của homopolyme hoặc copolyme propylen (A) nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20g/10 phút, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 20g/10 phút.

Trong trường hợp thành phần (A) là copolyme propylen, một hoặc nhiều, ví dụ, hai, ba, hoặc nhiều comonome có thể có mặt. Vì vậy, thuật ngữ “copolyme” được sử dụng trong bản mô tả này để chỉ terpolyme và cả copolyme trên cơ sở nhiều hơn ba monome để polyme hóa khác.

Tốt hơn nếu comonome của thành phần copolyme propylen (A) được chọn từ etylen, C₄-C₈- α -olefin và hỗn hợp chứa chúng, tốt hơn nếu từ etylen, buten, hexen và/hoặc octen.

Tốt hơn nếu hàm lượng của comonome trong thành phần copolyme propylen (A) nhỏ hơn 7,5% mol trên cơ sở copolyme propylen. Hàm lượng của comonome sẽ thường ít nhất bằng 0,5% mol trên cơ sở copolyme propylen.

Tốt nhất nếu, thành phần (A) là homopolyme propylen.

Thuật ngữ “homopolyme” được sử dụng trong bản mô tả để chỉ polypropylen chứa về cơ bản, tức ít nhất bằng 99,5% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 99,8% khối lượng, đơn vị propylen. Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, chỉ có đơn vị propylen trong homopolyme propylen có thể dò được. Hàm lượng của comonome có thể được xác định bằng quang phổ ¹³C NMR.

Liên quan đến vấn đề này, đặc biệt được ưu tiên là thành phần homopolyme propylen (A) có độ đẳng cấu bộ năm (mmmm) bằng 98,0% mol hoặc cao hơn. Một cách độc lập hoặc ngoài ra, đặc biệt được ưu tiên là homopolyme propylen có nhiệt độ nóng chảy (T_m) ít nhất bằng 150,0°C. Một cách độc lập hoặc ngoài ra, đặc biệt được ưu tiên là homopolyme propylen có hàm lượng của chất hòa tan lạnh xylen (XCS) là bằng hoặc nhỏ

hơn 1,5% khối lượng. Theo phương án được ưu tiên đặc biệt homopolyme propylen có tất cả ba đặc tính được ưu tiên đặc biệt trên đây.

Tốt hơn nữa nếu, thành phần homopolyme propylen (A) có độ đẳng cấu bộ năm (mmmm) thậm chí cao hơn, tức là bằng hoặc cao hơn 98,5% mol, tốt hơn nữa nếu là bằng hoặc cao hơn 99,0% mol. Độ đẳng cấu bộ năm (mmmm) sẽ nhất thiết phải bằng hoặc nhỏ hơn 100,0% mol và sẽ thường là bằng hoặc nhỏ hơn 99,8% mol.

Tốt hơn nữa nếu, thành phần (A), tốt hơn nếu homopolyme propylen, có nhiệt độ nóng chảy ít nhất bằng 153,0°C, tốt hơn nữa nếu ít nhất bằng 163,0°C. Giới hạn trên của nhiệt độ nóng chảy thường bằng 175°C hoặc nhỏ hơn.

Tốt hơn nữa nếu, thành phần (A), tốt hơn nếu homopolyme propylen, có môđun uốn ít nhất bằng 1.400 MPa, tốt hơn nữa nếu ít nhất 2000 MPa. Môđun uốn thường là bằng hoặc nhỏ hơn 4000 MPa, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 2000 đến 3000 MPa.

Tốt hơn nữa nếu, thành phần (A), tốt hơn nếu homopolyme propylen, có nhiệt độ hóa mềm Vicat ít nhất bằng 140°C, tốt hơn nữa nếu ít nhất 145°C, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 150°C. Nhiệt độ hóa mềm Vicat thường là bằng hoặc nhỏ hơn 170°C.

Lượng thành phần (A), tức là của homopolyme hoặc copolyme propylen, tốt hơn nếu 60-99% khối lượng, tốt hơn nữa nếu 60-98% khối lượng; và còn tốt hơn nữa nếu 70-95% khối lượng, 70-93% khối lượng, hoặc 70-90% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp polyolefin (100% khối lượng).

Thành phần (A), tức là homopolyme hoặc copolyme propylen (A), có thể là sản phẩm sẵn có trên thị trường hoặc có thể được tạo ra, ví dụ, bằng quy trình polyme hóa thông thường và các điều kiện quy trình bằng cách sử dụng, ví dụ, hệ xúc tác thông thường, như chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc chất xúc tác một vị trí, bao gồm chất xúc tác metanloxe, tốt hơn nếu chất xúc tác Ziegler-Natta, có nghĩa đã biết rõ và đã được mô tả rõ trong tài liệu.

Thành phần (A), tức là homopolyme hoặc copolyme propylen (A), theo sáng chế có thể được điều chế trong quy trình nhiều bước liên tục theo cách thông thường. Tốt hơn nếu quy trình này bao gồm ít nhất hai bước polyme hóa. Quy trình nhiều bước được ưu tiên là quy trình “pha vòng-khí”, như được phát triển bởi Borealis (được gọi là công nghệ BORSTAR®) được mô tả, ví dụ, trong tài liệu sáng chế, như trong EP 0 887 379,

WO92/12182, WO2004/000899, WO2004/111095, WO99/24478, WO99/24479 hoặc WO00/68315.

Thành phần (B): Nguyên liệu nhựa hydrocacbon chứa nhựa hydrocacbon

Thành phần (B) được mô tả chi tiết hơn trong phần mô tả dưới đây.

Liên quan đến khối lượng phân tử trung bình khối, độ nhớt nóng chảy và nhiệt độ hóa mềm lần lượt của nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, đề cập đến các thông tin đã được điều chế trên đây.

Thuật ngữ “nhựa” được định nghĩa đối với thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, có nghĩa đã biết trong lĩnh vực này.

Tốt hơn nếu nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, của hỗn hợp polyolefin được mô tả nêu trên ở dạng vô định hình.

Tốt hơn nếu nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh nằm trong khoảng từ 0°C đến 100°C, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 40°C đến 90°C.

Nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, có thể thu được từ nguồn tự nhiên, tức là từ tự nhiên, như sản phẩm chưng cất của quy trình phân đoạn nguyên liệu vô cơ hoặc sản phẩm chưng cất hoặc phân chiết của chất hữu cơ, như thực vật, nguyên liệu, hoặc thu được bằng cách tổng hợp.

Theo một phương án, nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, bao gồm nhựa béo, nhựa thơm, nhựa copolyme béo/thơm, hoặc hỗn hợp chứa chúng. Nhựa béo bao gồm nhựa béo mạch thẳng, có thể được phân nhánh hoặc không được phân nhánh; và nhựa vòng béo.

Theo một phương án, nhựa béo chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, bao gồm nhựa trên cơ sở monome C₅ và/hoặc nhựa trên cơ sở đixyclopentadien monome. Do đó, nhựa trên cơ sở monome C₅ là sản phẩm polyme hóa của monome C₅; và nhựa trên cơ sở monome đixyclopentadien là sản phẩm polyme hóa của đixyclopentadien monome. Tốt hơn nếu, theo phương án này, nhựa trên cơ sở monome C₅ và/hoặc nhựa trên cơ sở monome đixyclopentadien là thành phần chính (lớn hơn 50% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều hơn 60% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều hơn 80%

khối lượng, trên cơ sở nhựa trên cơ sở monome C_5 và/hoặc nhựa trên cơ sở monome dicyclopentadien của thành phần (B).

Monome C_5 có thể bao gồm, ví dụ, monome 1-penten, isopren, xyclopentadien, hoặc 1,3-pentadien, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án khác theo sáng chế, nhựa béo chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, chứa hỗn hợp chứa alkan, như hỗn hợp chứa pentan.

Theo một phương án khác, nhựa thơm chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, bao gồm nhựa trên cơ sở monome C_9 , như nhựa inden, nhựa coumaron, nhựa styren hoặc nhựa phenol, như nhựa alkyl-phenol và nhựa terpen-phenol; và hỗn hợp chứa chúng. Do đó, nhựa trên cơ sở monome C_9 là sản phẩm polyme hóa của monome C_9 . Tốt hơn nếu, theo phương án này, nhựa trên cơ sở monome C_9 là thành phần chính (lớn hơn 50% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều hơn 60% khối lượng, tốt hơn nếu nhiều hơn 80% khối lượng, trên cơ sở nhựa thơm chứa trong thành phần (B)).

Monome C_9 có thể bao gồm, ví dụ, monome inden, vinyl-toluen, alpha-methylstyren hoặc beta-methylstyren.

Nhựa thơm chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, thường là trên cơ sở nhiều hơn một trong các đơn vị monome trên đây; và có thể là, ví dụ, nhựa coumaron-inden, nhựa coumaron-inden được cải biến phenol, nhựa alkyl-phenol hoặc nhựa terpen-phenol.

Theo một phương án ưu tiên, nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, bao gồm, tốt hơn nữa nếu nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, cấu thành từ polyme có nguồn gốc từ quá trình polyme hóa các đơn vị terpen, các đơn vị sesquiterpen, các đơn vị diterpen và/hoặc hỗn hợp chứa chúng. Các đơn vị như vậy có thể là đơn vị béo hoặc no, như đơn vị một vòng hoặc hai vòng; hoặc hỗn hợp chứa chúng. Ví dụ tiêu biểu về phương án này là nhựa polyterpen có nguồn gốc từ quá trình polyme hóa xúc tác monotерpen pinen (β -pinen) hai vòng. Nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, của phương án này có thể thu được từ tự nhiên, như thực vật, hoặc được tạo ra bằng phản ứng tổng hợp.

Do đó, theo một phương án ưu tiên hơn nữa theo sáng chế, nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, bao gồm nhựa thông, như cô-lô-phan (dạng rắn của nhựa thông). Nhựa thông thường là hỗn hợp chứa chủ yếu là terpen và dẫn xuất của chúng. Như nêu trên, nhựa thông có thể có nguồn gốc từ thực vật hoặc có nguồn gốc tổng hợp, tức là nhựa thông của phương án này có thể thu được từ thực vật hoặc được tạo ra bằng phản ứng tổng hợp. Theo phương án này, nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, tốt hơn nếu cấu thành từ nhựa thông.

Theo một phương án khác, nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, bao gồm nhựa hydrocacbon được hydro hóa một phần hoặc hoàn toàn có nguồn gốc từ nhựa hydrocacbon bất kỳ trên đây.

Tốt hơn nữa, nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, bao gồm, tốt hơn nếu cấu thành từ, nhựa hydrocacbon được hydro hóa một phần hoặc hoàn toàn có nguồn gốc từ nhựa hydrocacbon bất kỳ trên đây.

Nhựa hydrocacbon được đặc biệt ưu tiên của thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, là nhựa béo trên cơ sở monome C_5 được hydro hóa hoàn toàn.

Nhựa hydrocacbon được đặc biệt ưu tiên hơn nữa của thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, là nhựa thơm trên cơ sở monome C_9 .

Nhựa hydrocacbon chứa trong thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, có thể là dạng nhựa hydrocacbon như vậy (là như vậy) hoặc dưới dạng lô nguyên liệu chính, trong đó nhựa hydrocacbon được trộn với chất mang.

Thành phần (B), tức là nguyên liệu nhựa hydrocacbon, có thể tùy ý bao gồm các hợp phần khác nữa như chất ổn định như được điều chế bởi nhà điều chế, là đã biết trong lĩnh vực này. Chất mang của lô nguyên liệu chính tùy ý là nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B) thường là polyme, ví dụ, polyolefin, như polypropylen, tương hợp với thành phần (A).

Lượng thành phần (B), tức là chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon, tốt hơn nếu 1-40% khối lượng, tốt hơn nữa bằng nằm trong khoảng từ 2% đến 40% khối lượng;

và còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 5% đến 30% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 7% đến 30% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 10% đến 30% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp polyolefin (100% khối lượng).

Thuật ngữ “nhựa hydrocacbon” có nghĩa tương tự như được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B) thường là nguyên liệu có bán trên thị trường, ví dụ dưới dạng lô nguyên liệu chính như nêu trên. Cần hiểu rằng trong trường hợp lô nguyên liệu chính tùy ý hoặc các thành phần khác tùy ý có mặt trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B), hàm lượng của chất mang và/hoặc các thành phần khác được tính toán theo hàm lượng của nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B) trên cơ sở hỗn hợp polyme (100% khối lượng).

Chất tạo mầm (C)

Như nêu trên, thành phần tùy ý bổ sung của hỗn hợp polyolefin trong quy trình theo sáng chế là chất tạo mầm (C).

Chất tạo mầm (C) theo sáng chế là hợp chất hoặc hỗn hợp được bổ sung vào để làm tăng tốc độ kết tinh bên trong polyme rắn và dẫn đến làm tăng độ kết tinh củapolyme rắn (thường tạo ra kích cỡ tinh thể nhỏ hơn).

Chất tạo mầm (C) tùy ý có thể là chất tạo mầm bất kỳ đã biết trong lĩnh vực này. Như đã biết trong lĩnh vực này, chất tạo mầm có thể là chất tạo mầm alpha và chất tạo mầm beta.

Chất tạo mầm (C) tùy ý có thể được bổ sung trong bước điều chế hỗn hợp polyme, hoặc tốt hơn nếu có thể có mặt trong thành phần (A) trước khi trộn thành phần (A) và thành phần (B) trong bước điều chế hỗn hợp polyme. Tốt hơn nếu, chất tạo mầm (C) được bổ sung vào homopolyme hoặc copolyme propylen (A), tốt hơn nếu homopolyme propylen, trong bước polyme hópolyme (A).

Hàm lượng của chất tạo mầm (C) tùy ý có thể thay đổi phụ thuộc vào tác dụng tạo mầm mong muốn; và có thể được chọn bởi người có hiểu biết trong lĩnh vực này. Trong trường hợp chất tạo mầm (C) được bổ sung riêng vào thành phần (A) hoặc hỗn hợp chứa thành phần (A) và thành phần (B), thì chất tạo mầm (C) có thể được bổ sung dưới dạng tinh khiết, dưới dạng nguyên liệu có bán trên thị trường hoặc dưới dạng lô nguyên liệu

chính. Trong trường hợp của nguyên liệu tùy ý hoặc lô nguyên liệu chính, thành phần và/hoặc chất mang bổ sung bất kỳ được tính toán theo hàm lượng của chất tạo mầm (C).

Tốt hơn nếu hàm lượng của chất tạo mầm (C) tùy ý không lớn hơn 10000ppm, tốt hơn nữa nếu không lớn hơn 6000ppm, còn tốt hơn nữa nếu không lớn hơn 5000ppm tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp polyolefin (100% khối lượng), tức là trên cơ sở toàn bộ các thành phần được trộn với nhau. Thông thường, hàm lượng của chất tạo mầm (C) tùy ý ít nhất bằng 0,01ppm tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp polyolefin (100% khối lượng), tức là trên cơ sở toàn bộ các thành phần được trộn với nhau.

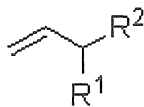
Theo một phương án ưu tiên, chất tạo mầm (C) tùy ý có mặt ít nhất trong thành phần (A). Theo phương án này, tốt hơn nếu chất tạo mầm (C) được bổ sung vào homopolyme hoặc copolyme propylen (A), tốt hơn nữa nếu bổ sung vào homopolyme propylen (A), trong bước polyme hópolyme (A). Theo phương án này, tốt hơn nếu hàm lượng của chất tạo mầm (C) trong thành phần (A) không lớn hơn 500ppm, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,025 đến 200ppm; và tốt nhất nếu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 100ppm, trên cơ sở the combined weight of homopolyme hoặc copolyme propylen (A) và chất tạo mầm (C).

Theo một phương án ưu tiên, chất tạo mầm (C) tùy ý là chất tạo mầm alpha.

Tốt hơn nếu chất tạo mầm alpha (C) tùy ý được chọn từ nhóm bao gồm (i) muối monocarboxylat và muối polycarboxylat; và (ii) đibenzylidensorbitol (ví dụ 1,3 : 2,4 đibenzylidensorbitol) dẫn xuất đibenzylidensorbitol được thế bằng C_1 - C_8 alkyl; và (iii) muối của dieste của axit phosphoric; và (iv) polyme vinylxycloalkan và/hoặc polyme vinylalkan; và (v) hỗn hợp chứa chúng.

Theo phương án được ưu tiên đặc biệt, chất tạo mầm alpha (C) tùy ý là chất tạo mầm alpha dạng polyme, tốt hơn nữa nếu chứa, còn tốt hơn nữa nếu cấu thành từ polyme vinylxycloalkan và/hoặc polyme vinylalkan (iv) (tùy ý cũng được gọi là polyme của hợp chất vinyl hoặc hợp chất vinyl được polyme hóa), còn tốt hơn nữa nếu polyme vinylxycloalkan.

Liên quan đến vấn đề này, tốt hơn nữa nếu chất tạo mầm (C) tùy ý bao gồm, tốt hơn nữa nếu cấu thành từ, polyme vinylxycloalkan và/hoặc polyme vinylalkan (iv), trong đó vinylalkan có công thức sau,



trong đó R^1 và R^2 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 alkyl hoặc R^1 và R^2 cùng nhau tạo thành vòng no có 5 hoặc 6 cạnh, nhờ đó vòng này có thể được thế và/hoặc được tạo cầu liên kết với một hoặc nhiều C_1 alkyl hoặc C_2 alkyl; và tốt hơn nữa nếu hợp chất vinyl được chọn từ nhóm bao gồm vinyl xyclopentan, vinyl xyclohexan, vinyl-2-metyl-xyclohexan, vinyl norbonan, 3-metyl-1-buten; và hỗn hợp chứa chúng.

Tốt hơn nếu chất tạo mầm alpha (C) tùy ý có thể được chọn từ polyme của các hợp chất vinyl có công thức nêu trên nhưng trong đó R^1 và R^2 không cùng nhau tạo thành vòng no có 5 hoặc 6 cạnh, nhưng tạo thành vòng không no hoặc vòng thơm có 5 hoặc 6 cạnh, nhờ đó vòng này có thể được thế và/hoặc được tạo cầu liên kết với một hoặc nhiều C_1 alkyl hoặc C_2 alkyl; và tốt hơn nữa nếu hợp chất vinyl được chọn từ nhóm bao gồm styren, p-metyl-styren; và hỗn hợp chứa chúng.

Hỗn hợp chứa polyme vinylxycloalkan và/hoặc polyme vinylalkan và styren và/hoặc p-metyl-styren bất kỳ nêu trên cũng được ưu tiên.

Tốt nhất nếu chất tạo mầm alpha (C) tùy ý bao gồm, tốt hơn nữa nếu cấu thành từ, polyme vinylxyclohexan.

Tốt hơn nữa nếu polyme tương ứng của hợp chất vinyl tùy ý được bổ sung vào homopolyme hoặc copolyme propylen (A) trong bước polyme hóa chúng bằng cách sử dụng phương pháp BNT. Phương pháp BNT được mô tả trong WO99/24478, WO99/24479 và WO00/68315. Theo phương pháp này, hệ xúc tác, tốt hơn nếu hệ tiền xúc tác Ziegler-Natta, có thể được cải biến bằng cách polyme hóa hợp chất vinyl với sự có mặt của hệ xúc tác, bao gồm hệ tiền xúc tác Ziegler-Natta đặc hiệu, chất cho từ bên ngoài và chất đồng xúc tác. Hợp chất vinyl được mô tả nêu trên. Hợp chất vinyl được polyme hóa đóng vai trò là chất tạo mầm alpha (C). Tốt hơn nếu tỷ lệ khối lượng của hợp chất vinyl và thành phần chất xúc tác dạng rắn trong bước cải biến chất xúc tác lên đến 5 (5:1), tốt hơn nữa nếu lên đến 3 (3:1), như nằm trong khoảng từ 0,5 (1:2) đến 2 (2:1).

Theo một phương án ưu tiên khác, chất tạo mầm (C) tùy ý là chất tạo mầm beta (C). Thuật ngữ “chất tạo mầm beta” được sử dụng trong bản mô tả để chỉ chất tạo mầm bất kỳ thích hợp để gây kết tinh polyme propylen trong bước cải biến cấu trúc tinh thể

hình lục giác hoặc hình lục giác giả. Hỗn hợp chứa các chất tạo mầm này có thể được sử dụng.

Các loại thích hợp của chất tạo mầm beta tùy ý (C) bao gồm hợp chất điamit dạng dẫn xuất axit dicarboxylic từ C₅-C₈-xycloalkyl monoamin hoặc C₆-C₁₂ monoamin thơm và axit dicarboxylic béo C₅-C₈, axit dicarboxylic béo mạch vòng C₅-C₈ hoặc axit dicarboxylic thơm C₆-C₁₂, ví dụ hợp chất N,N'-đi-C₅-C₈-xycloalkyl-2,6-naphtalen dicarboxamit.

Hợp nữa, chất tạo mầm beta tùy ý thích hợp (C) bao gồm hợp chất quinacridon, hoặc hợp chất quinacridonquinon. Hợp nữa, chất tạo mầm beta tùy ý thích hợp (C) bao gồm muối axit dicarboxylic của kim loại thuộc nhóm IIa trong Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, đã biết trong lĩnh vực này:.

Các chất tạo mầm này có bán trên thị trường và được mô tả trong “*Plastic Additives Handbook*”, 5th edition, 2001 of Hans Zweifel.

Tốt hơn nếu hỗn hợp polyme chứa chất tạo mầm (C). Theo phương án này, tốt hơn nếu chất tạo mầm (C) có mặt ít nhất trong thành phần (A). Tốt hơn nếu chất tạo mầm (C) là chất tạo mầm alpha (C) như nêu trên, bao gồm các phân nhóm thích hợp và được ưu tiên của chúng, ví dụ chất tạo mầm alpha dạng polyme (C).

Tốt hơn nếu thành phần (A) và thành phần (B), tốt hơn nếu thành phần (A), thành phần (B) và thành phần (C), cùng nhau chiếm ít nhất 80% khối lượng, tốt hơn nữa nếu ít nhất 85% khối lượng, còn tốt hơn nữa nếu ít nhất 90% khối lượng, như ít nhất 95% khối lượng hoặc ít nhất 98% khối lượng của hỗn hợp polyolefin. Ngoài thành phần (A) và thành phần (B), tốt hơn nếu thành phần (A), thành phần (B) và thành phần (C), hỗn hợp polyolefin có thể bao gồm; và tốt hơn nếu bao gồm, chất phụ gia thông thường. Theo một phương án cụ thể, hỗn hợp polyolefin cấu thành từ thành phần (A) và thành phần (B), tốt hơn nếu thành phần (A), thành phần (B) và thành phần (C); và chất phụ gia. Cần hiểu rằng “chất phụ gia” không chứa nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B) hoặc chất tạo mầm (C), tức là thành phần (B) và thành phần (C) không được xem là “chất phụ gia”.

Tốt hơn nếu các chất phụ gia có mặt trong hỗn hợp polyme và có thể có mặt một phần hoặc toàn bộ trong thành phần (A), thành phần (B), tùy ý thành phần (C); và/hoặc được bổ sung một phần hoặc toàn bộ vào hỗn hợp polyme trong bước điều chế hỗn hợp này. Các chất phụ gia thích hợp được chọn từ nhóm bao gồm chất chống oxy hóa bậc một

như phenol được cản trở không gian và chất chống oxy hóa bậc hai như phosphit, chất ổn định tia cực tím như amin được cản trở không gian, chất khử axit, cacbon đen, chất màu, chất chống tĩnh điện như glyxerol monostearat, chất gây trượt như oleamit, chất dẻo hoá, chất chống xước, chất phân tán, chất trợ xử lý, chất làm trơn; và chất tương tự.

Các chất phụ gia này có bán trên thị trường và được mô tả trong tài liệu “*Plastic Additives Handbook*”, 6th edition 2009 of Hans Zweifel (pages 1141 đến 1190) và thường được sử dụng ở hàm lượng của thông thường.

Hơn nữa, chất phụ gia có thể được bổ sung dưới dạng tinh khiết hoặc nguyên liệu có bán trên thị trường, bao gồm lô nguyên liệu chính, trong đó chất phụ gia được kết hợp với chất mang. Chất mang bất kỳ của lô nguyên liệu chính tùy ý được tính toán theo hàm lượng của chất phụ gia trên cơ sở lượng hỗn hợp polyme (100% khối lượng).

Chất mang dạng polyme tùy ý chứa trong nhựa hydrocacbon (B), chất tạo mầm (C) tùy ý hoặc chất phụ gia tùy ý, khi cần, là chất mang polyme để đảm bảo phân bố đồng đều trong thiết bị ép đùn trong quy trình theo sáng chế. Chất mang dạng polyme tùy ý không chỉ giới hạn ở polyme cụ thể. Chất mang dạng polyme tùy ý có thể là homopolyme etylen, copolyme etylen thu được từ comonome etylen và comonome α -olefin như C₃ to C₈ α -olefin comonome, homopolyme propylen và/hoặc copolyme propylen thu được từ propylen và α -olefin comonome như comonome etylen và/hoặc comonome C₄ to C₈ α -olefin.

Polyme (D)

Hỗn hợp polyme có thể bao gồm các polyme bổ sung (D) khác với homopolyme hoặc copolyme propylen (A) và nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B). Trong trường hợp này, hàm lượng của các polyme bổ sung tùy ý (D) nhỏ hơn 15% khối lượng, tốt hơn nếu nhỏ hơn 10% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 9% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp polyolefin. Cần hiểu rằng chất mang polyme bất kỳ chứa trong nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B), chất tạo mầm (C) tùy ý hoặc chất phụ gia tùy ý không bao gồm các polyme bổ sung tùy ý (D) và không được tính toán theo hàm lượng của chúng.

Tốt hơn nữa, hỗn hợp polyolefin không chứa các polyme bổ sung (D), tức là tốt hơn nữa, quy trình theo sáng chế không bao gồm bước phối trộn các polyme bổ sung (D) khác với homopolyme hoặc copolyme propylen (A) và nhựa hydrocacbon của nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B).

Hỗn hợp polyolefin

Tốt hơn nếu hỗn hợp polyolefin theo sáng chế có tốc độ truyền oxy tương đối (được chuẩn hóa theo chiều dày màng bằng 1mm) nhỏ hơn $61\text{mL}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (màng có chiều dày bằng 1mm), tốt hơn nếu nhỏ hơn $60\text{mL}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (màng có chiều dày bằng 1mm), ví dụ nằm trong khoảng từ 20 đến $60\text{mL}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (màng có chiều dày bằng 1mm), được đo như được mô tả trong phần “Ví dụ thực hiện sáng chế”.

Tốt hơn nếu hỗn hợp polyolefin theo sáng chế có môđun kéo theo hướng máy (MD) ít nhất bằng 1000 MPa, tốt hơn nếu ít nhất bằng 1200 MPa, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1000 đến 4000 MPa, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1200 đến 3000 MPa, được đo từ mẫu màng như được mô tả trong phần “Ví dụ thực hiện sáng chế”.

Tốt hơn nếu hỗn hợp polyolefin theo sáng chế có môđun kéo theo hướng ngang (TD) ít nhất bằng 1000 MPa, tốt hơn nếu ít nhất bằng 1200 MPa, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1000 đến 4000 MPa, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1200 đến 3000 MPa, được đo từ mẫu màng như được mô tả trong phần “Ví dụ thực hiện sáng chế”.

Theo một số phương án, hỗn hợp polyolefin nêu trên không bao gồm một, hai, ba hoặc toàn bộ bốn hỗn hợp sau.

- hỗn hợp chứa polypolyme propylen có tốc độ dòng nóng chảy bằng $2,9\text{g}/10$ phút, nhựa hydrocacbon trên cơ sở đixyclopentadien có nhiệt độ hóa mềm bằng 140°C ở hàm lượng bằng 15% khối lượng; và chất tạo mầm ở hàm lượng bằng 180ppm.

- hỗn hợp chứa homopolyme propylen có tỷ trọng bằng $0,91\text{g}/\text{cm}^3$ và tốc độ dòng nóng chảy bằng $2,0\text{g}/10$ phút, nhựa hydrocacbon được hydro hóa hoàn toàn có nhiệt độ hóa mềm bằng 125°C ở hàm lượng bằng 15% khối lượng; và 1,3:2,4-đibenzyliden sorbitol ở hàm lượng bằng 3000ppm

- hỗn hợp chứa copolyme ngẫu nhiên của propylen etylen có tốc độ dòng nóng chảy bằng $7,2\text{g}/10$ phút ở nhiệt độ 230°C và tải trọng bằng 2,16kg, nhựa hydrocacbon ở hàm lượng bằng 0,3% khối lượng hoặc 1,0% khối lượng; và canxi stearat ở hàm lượng bằng 0,05% khối lượng

- hỗn hợp chứa polypropylen ở hàm lượng bằng 83,3% khối lượng, nhựa hydrocacbon ở hàm lượng bằng 14,7% khối lượng, chất tạo mầm ở hàm lượng bằng 0,08% khối lượng; và polyetylen có tỷ trọng thấp ở hàm lượng bằng 1,92% khối lượng.

Sáng chế cũng đề cập đến hỗn hợp polyolefin như nêu trên. Tức là, sáng chế cũng đề cập đến hỗn hợp polyolefin, trong đó hỗn hợp polyolefin này chứa thành phần (A), tức là homopolyme hoặc copolyme propylen (A), thành phần (B), tức là nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B); và tùy ý chất tạo mầm (C). Ngoài ra, hỗn hợp polyolefin này có thể chứa các polyme (D) bổ sung khác với thành phần (A), tức là homopolyme hoặc copolyme propylen (A) và khác với nguyên liệu nhựa hydrocacbon (B). Do đó, sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyolefin chứa thành phần (A) và thành phần (B) như mô tả nêu trên theo ba khía cạnh của quy trình theo sáng chế bao gồm toàn bộ các phương án ưu tiên của sáng chế. Liên quan đến vấn đề này, thuật ngữ “hỗn hợp polyolefin” hoặc “hỗn hợp polyme”, như được sử dụng nêu trên theo ba khía cạnh của quy trình theo sáng chế, phải được hiểu là “hỗn hợp polyolefin theo sáng chế”.

Màng không định hướng

Sáng chế cũng đề cập đến màng không định hướng được sản xuất bằng quy trình theo sáng chế như được mô tả nêu trên, tức là theo ba khía cạnh của quy trình theo sáng chế bao gồm toàn bộ các phương án ưu tiên của sáng chế.

Màng không định hướng có thể là màng một lớp hoặc màng nhiều lớp.

Tốt hơn nếu màng không định hướng theo sáng chế là màng trong suốt.

Tốt hơn nếu màng không định hướng theo sáng chế có đặc tính quang học tuyệt vời bao gồm độ đục được giảm, độ bóng được gia tăng và độ trong suốt được gia tăng (cường độ ánh sáng truyền qua màng).

Tốt hơn nếu màng không định hướng theo sáng chế là màng đúc, tốt hơn nếu màng đúc một lớp, được sản xuất bằng quy trình theo sáng chế như được mô tả nêu trên, tức là theo ba khía cạnh của quy trình theo sáng chế bao gồm toàn bộ các phương án ưu tiên của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn thông qua các ví dụ sau.

1. Định nghĩa/phương pháp đo

Các thuật ngữ và phương pháp đo dưới đây được áp dụng cho phần mô tả nêu trên của sáng chế cũng như các ví dụ dưới đây, trừ khi có chỉ dẫn khác.

Tốc độ dòng nóng chảy được đo ở nhiệt độ 230°C và tải trọng bằng 2,16kg theo phương pháp ISO 1133.

Độ đẳng cấu bộ năm (mmmm) được xác định bằng phổ ^{13}C NMR như được xác định dưới đây.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) được sử dụng để định lượng độ đồng đều lập thể (độ đẳng cấu) và độ đồng đều vùng của polyme.

Phổ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR được ghi ở trạng thái dung dịch bằng cách sử dụng thiết bị quang phổ Bruker Advance III 400 NMR tương ứng vận hành ở tần số bằng 400,15 MHz và 100,62 MHz đối với ^1H và ^{13}C . Toàn bộ các phổ được ghi bằng cách sử dụng đầu dò nhiệt độ được kéo dài 10mm được tối ưu hóa ^{13}C ở nhiệt độ 125°C bằng cách sử dụng khí nitơ đối với toàn bộ hơi khí.

Đối với homopolyme polypropylen, hợp chất (khoảng 200mg) được hoà tan trong 1,2-tetracloetan- d_2 (TCE- d_2). Để đảm bảo dung dịch đồng nhất, sau khi điều chế mẫu ban đầu trong bộ gia nhiệt, ống NMR được tiếp tục gia nhiệt trong lò quay trong ít nhất 1 giờ. Khi được đặt vào nam châm, ống này được quay ở tần số bằng 10 Hz. Thiết lập này được chọn chủ yếu cho độ phân giải cao cần thiết để định lượng phân bố độ đẳng cấu (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Kích thích xung đơn tiêu chuẩn được sử dụng utilising the NOE và bi-level WALTZ16 decoupling sơ đồ (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Tổng cộng 8192 (8k) trạng thái chuyển tiếp được thu nhận trên mỗi phổ.

Phổ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR được xử lý, tích hợp và các đặc tính phổ liên quan được xác định từ các tích phân bằng cách sử dụng các chương trình máy tính độc quyền.

Đối với homopolyme polypropylen, toàn bộ các độ dịch chuyển hóa học được chuẩn nội theo độ đẳng cấu bộ năm methyl (mmmm) ở hàm lượng bằng 21,85ppm.

Phân bố độ đẳng cấu được định lượng bằng cách tích hợp vùng methyl nằm giữa 23,6-19,7ppm hiệu chỉnh cho vị trí bất kỳ không liên quan đến các chuỗi lập thể quan tâm (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Cụ thể, ảnh hưởng của vùng lỗi và comonome đến định lượng phân bố độ đẳng cấu được hiệu chỉnh bằng cách trừ đi vùng lỗi cụ thể và comonome tích hợp từ các vùng tích hợp cụ thể của các chuỗi lập thể.

Độ đẳng cấu được xác định ở mức độ bộ năm và ghi dưới dạng tỷ lệ phần trăm của các chuỗi bộ năm đẳng cấu (mmmm) đối với toàn bộ các chuỗi bộ năm:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{tổng của toàn bộ các chuỗi bộ năm})$$

Sự có mặt của vùng lỗi 2,1 erythro được thể hiện bởi sự có mặt của hai vị trí methyl ở hàm lượng bằng 17,7ppm và 17,2ppm và được kiểm chứng bằng các vị trí đặc trưng khác.

Các tín hiệu đặc trưng tương đương với các loại vùng lỗi khác không được quan sát (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

Hàm lượng của vùng lỗi 2,1 erythro được định lượng bằng cách sử dụng trị số tích phân trung bình của hai vị trí methyl đặc trưng ở hàm lượng bằng 17,7ppm và 17,2ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

Hàm lượng của 1,2 propen bậc một được chèn vào được định lượng trên cơ sở vùng methyl và các vị trí không liên quan đến 1,2 propen bậc một được chèn vào được bao gồm trong vùng này và các vị trí chèn vào bậc một được loại trừ khỏi vùng này được hiệu chỉnh:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

Tổng hàm lượng của propen được định lượng là tổng hàm lượng của propen bậc một được chèn vào và toàn bộ các vùng lỗi có mặt khác:

$$P_{\text{total}} = P_{12} + P_{21e}$$

Tỷ lệ phần trăm mol của vùng lỗi 2,1 erythro được định lượng đối với toàn bộ các propen:

$$[21e] \% \text{ mol} = 100 * (P_{21e} / P_{\text{tổng}})$$

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) được sử dụng để định lượng hàm lượng của comonome của polyme.

Phổ $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR được ghi ở trạng thái dung dịch bằng cách sử dụng thiết bị quang phổ Bruker Advance III 400 NMR tương ứng vận hành ở tần số bằng 400,15 MHz và 100,62 MHz đối với ^1H và ^{13}C . Toàn bộ các phổ được ghi bằng cách sử dụng đầu dò nhiệt độ được kéo dài 10mm được tối ưu hóa ^{13}C ở nhiệt độ 125°C bằng cách sử dụng khí nitơ đối với toàn bộ hơi khí. Hợp chất (khoảng 200mg) được hoà tan trong 1,2-tetracloetan- d_2 (3mL, TCE- d_2) cùng với crom-(III)-axetylaxetonat ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) để thu được dung dịch chứa chất kéo dẫn (65mM) trong dung môi như được mô tả trong G. Singh, A. Kothari, V. Gupta, *Polyme Testing* 2009, 28(5), 475.

Để đảm bảo dung dịch đồng nhất, sau khi điều chế mẫu ban đầu trong bộ gia nhiệt, ống NMR tiếp tục được gia nhiệt trong lò quay trong ít nhất 1 giờ. Khi được đặt vào nam châm, ống này được quay ở tần số bằng 10 Hz. Thiết lập này được chọn chủ yếu cho độ phân giải và độ chính xác định lượng cao cần thiết để định lượng chính xác hàm lượng của etylen. Kích thích xung đơn tiêu chuẩn được sử dụng mà không NOE, bằng cách sử dụng góc nhọn được tối ưu, độ trễ lặp lại 1 giây và sơ đồ khử ghép cặp WALTZ16 hai cấp độ như được mô tả trong Z. Zhou, R. Kuemmerle, X. Qiu, D. Redwine, R. Cong, A. Taha, D. Baugh, B. Winniford, J. Mag. Reson. 187 (2007) 225 và V. Busico, P. Carbonniere, R. Cipullo, C. Pellecchia, J. Severn, G. Talarico, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128. Tổng cộng 6144 (6 k) trạng thái chuyển tiếp được thu nhận trên mỗi phổ. Phổ $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR được xử lý, tích hợp và các đặc tính phổ liên quan được xác định từ các tích phân. Toàn bộ các độ dịch chuyển hóa học được hiệu chuẩn gián tiếp theo nhóm metylen trung tâm của khối etylen (EEE) ở hàm lượng bằng 30,00ppm bằng cách sử dụng độ dịch chuyển hóa học của dung môi. Cách tiếp cận này cho phép hiệu chỉnh so sánh ngay cả khi đơn vị cấu trúc này không có mặt.

Đối với các tín hiệu đặc trưng tương ứng với vùng lỗi 2,1 erythro được quan sát (như được mô tả trong L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950; và W-J. Wang và S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157) cần hiệu chỉnh ảnh hưởng của các vùng lỗi đến các đặc tính được xác định. Các tín hiệu đặc trưng tương đương với các loại vùng lỗi khác không được quan sát.

Các tín hiệu đặc trưng tương ứng với etylen được tích hợp vào được quan sát (như được mô tả trong Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950) và phân đoạn comonome được tính toán là phân đoạn của etylen trong polyme đối với toàn bộ các monome trong polyme.

Phân đoạn comonome được định lượng bằng cách sử dụng phương pháp được mô tả trong W-J. Wang và S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157, bằng cách tích hợp nhiều tín hiệu trên toàn bộ vùng phổ trong phổ ^{13}C $\{^1\text{H}\}$. Phương pháp này được chọn do có độ chính xác cao và khả năng phát hiện sự có mặt của các vùng lỗi, khi cần. Các vùng tích hợp được điều chỉnh một chút để làm tăng khả năng áp dụng trên toàn bộ khoảng của hàm lượng của các comonome đã và chưa.

Tỷ lệ phần trăm mol của monome được tích hợp vào được tính toán từ phần mol.

Tỷ lệ phần trăm khối lượng của monome được tính toán từ phần mol.

Nhiệt độ hóa mềm Vicat: Nhiệt độ hóa mềm của các chất dẻo có thể được đo theo phương pháp tiêu chuẩn ISO 306:2013; trên mẫu thử nghiệm dạng tấm 240x240x4mm, thời gian chuẩn hóa bằng 96 giờ hoặc lâu hơn, tốc độ gia nhiệt bằng 50K/giờ, và tải trọng bằng 10N.

Nhiệt độ hóa mềm được đo theo phương pháp ASTM-E28.

Nhiệt độ nóng chảy (T_m), nhiệt độ kết tinh (T_{cr}); và độ kết tinh: Nhiệt độ nóng chảy of sử dụng polyme được đo theo phương pháp ASTM D3418. Nhiệt độ nóng chảy (T_m), nhiệt độ kết tinh (T_{cr}) được đo bằng thiết bị đo nhiệt lượng quét vi sai Mettler TA820 (DSC) trên các mẫu có khối lượng bằng 3 $\pm$ 0,5mg. Đồ thị kết tinh và đồ thị nóng chảy đều được xác định ở tốc độ làm nguội bằng 10°C/phút và tốc độ gia nhiệt quét vi sai nằm trong khoảng từ -10°C đến 200°C. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ kết tinh được xác định là pic thu nhiệt và pic tỏa nhiệt. Độ kết tinh được tính toán bằng cách so sánh với nhiệt nóng chảy polyme tinh thể hoàn toàn của cùng loại polyme, ví dụ polyetylen có nhiệt nóng chảy bằng 290J/g.

Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) được xác định bằng phân tích cơ học động theo phương pháp ISO 6721-7. Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) được xác định theo cơ chế xoắn trên các mẫu đúc áp lực (40x10x 1mm³) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ -100°C đến +150°C và tốc độ gia nhiệt bằng 2°C/phút và tần số bằng 1 Hz.

Môđun uốn: Môđun uốn được xác định theo phương pháp ISO 178. Các mẫu thử nghiệm có kích cỡ bằng $80 \times 10 \times 4,0\text{mm}^3$ (chiều dài x chiều rộng x chiều dày) được sản xuất bằng phương pháp đúc phun ép theo EN ISO 1873-2. Các mẫu thử nghiệm được điều hòa ở nhiệt độ 23°C và độ ẩm tương đối bằng 50%. Chiều dài của băng giữa các cơ cấu đỡ bằng 64mm, tốc độ thử nghiệm bằng 2 mm/phút và lực bằng 100N.

Hàm lượng của xylene hòa tan ở nhiệt độ thấp (XCS) được xác định ở nhiệt độ 25°C theo phương pháp ISO 16152; ấn phẩm thứ nhất; 2005-07-01.

Khối lượng phân tử trung bình số (M_n), khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) và độ phân tán polyme (M_w/M_n) được xác định bằng phương pháp sắc ký lọc gel (GPC) như mô tả dưới đây:

Khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) và độ phân tán polyme (M_w/M_n , trong đó M_n là khối lượng phân tử trung bình số và M_w là khối lượng phân tử trung bình khối) được đo bằng phương pháp ISO 16014-1:2003 và ISO 16014-4:2003. Thiết bị Waters Alliance GPCV 2000, được trang bị bộ phận phát hiện chỉ số khúc xạ và thiết bị đo độ nhớt trực tuyến được sử dụng với cột gel 3×TSK (GMHXL-HT) do TosohHaas sản xuất và dung môi là 1,2,4-triclobenzen (TCB, được làm ổn định bằng 2,6-đitertbutyl-4-metylphenol (200mg/L)) ở nhiệt độ bằng 145°C và tốc độ dòng không đổi bằng 1mL/phút. Dung dịch mẫu (216,5μL) được tiêm vào mỗi lần phân tích. Bộ cột được hiệu chuẩn bằng cách sử dụng tương đối hiệu chuẩn bằng 19 chất chuẩn polystyren có phân bố khối lượng phân tử hẹp ở hàm lượng của nằm trong khoảng từ 0,5kg/mol đến 11500kg/mol và tổ hợp của các chất chuẩn polypropylen có đặc tính cao. Toàn bộ các mẫu được điều chế bằng cách hoà tan polyme (5-10mg) trong 1,2,4-triclobenzen được làm ổn định tương tự như pha động (10mL) ở nhiệt độ 160°C và duy trì trong 3 giờ kết hợp lắc liên tục trước khi lấy mẫu để phân tích bằng thiết bị sắc ký lọc gel.

Độ nhớt nóng chảy được đo theo phương pháp ASTM D-3236.

Độ trong suốt, độ đục và độ rõ: Toàn bộ các thông số quang học được đo trên màng đúc có chiều dày bằng 40μm. Độ trong suốt, độ đục và độ rõ được xác định theo phương pháp ASTM D 1003.

Độ bóng được đo trên màng đúc có chiều dày bằng 40μm theo DIN 67530 ở góc bằng 60° .

Thử nghiệm độ kéo (môđun, độ bền và độ giãn do vỡ) được đo ở nhiệt độ 23°C theo phương pháp ISO 527-1 (với mẫu thử nghiệm loại 2, chiều rộng bằng 15mm ở tốc độ con trượt bằng 1mm/phút) và ISO 527-3 (với mẫu thử nghiệm loại 2, chiều rộng bằng 15mm ở tốc độ bằng 200mm/phút) bằng cách sử dụng màng đúc có chiều dày bằng 40µm.

Đặc tính cản oxy, tức là tốc độ truyền oxy, được xác định on màng đúc có chiều dày là 40µm. Mẫu thử nghiệm được gắn dưới dạng màng chắn được bịt kín một nửa giữa hai buồng ở áp suất khí quyển. Một buồng được sục từ từ bằng dòng hỗn hợp khí nitơ và hydro (2% H₂ trong N₂) ở nhiệt độ và độ ẩm tương đối xác định và buồng còn lại được sục bằng dòng khí oxy ở nhiệt độ và độ ẩm tương đối tương tự như dòng khí nitơ. Do thấm qua màng vào khí mang nitơ, nên khí oxy được vận chuyển đến bộ phận phát hiện chuẩn độ và tạo ra dòng điện, cường độ của dòng điện này tỷ lệ thuận với lượng oxy chảy vào bộ phận phát hiện tính trên một đơn vị thời gian. Tốc độ truyền oxy được đo theo phương pháp ASTM D 3985, ở nhiệt độ 23°C và độ ẩm tương đối bằng 0%, bằng cách sử dụng tốc độ dòng của khí N₂/H₂ và khí O₂ (99,999%) bằng 10cm³/phút và diện tích bề mặt màng bằng 1 cm².

2. Ví dụ

Các hợp chất sau được sử dụng trong các ví dụ theo sáng chế và ví dụ so sánh dưới đây.

HD915CF, là homopolyme propylen chứa chất tạo mầm ở hàm lượng bằng 200ppm hoặc nhỏ hơn, và có độ dòng nóng chảy bằng 8g/10 phút, nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 164°C đến 170°C, môđun uốn bằng 2100 MPa và nhiệt độ hóa mềm Vicat bằng 158°C.

HD601CF, là homopolyme propylen, và không chứa chất tạo mầm bất kỳ. HD601CF có tốc độ dòng nóng chảy bằng 8g/10 phút, nhiệt độ nóng chảy bằng 164°C, môđun uốn bằng 1450 MPa và nhiệt độ hóa mềm Vicat bằng 154°C.

HD915CF và HD601CF tương ứng do Borealis AG hoặc Borouge sản xuất.

Arkon P-125 là nhựa hydrocacbon được hydro hóa hoàn toàn do Arakawa Chemical Industries, Ltd., Japan sản xuất, và có nhiệt độ hóa mềm bằng 125°C (ASTM

E-28), khối lượng phân tử trung bình khối M_w bằng 1300g/mol và độ nhớt nóng chảy bằng 300 mPa.s ở nhiệt độ 200°C được đo theo phương pháp ASTM D-3236.

Constab MA930PP là lô nguyên liệu chính chứa 60% khối lượng của nhựa hydrocacbon được hydro hóa hoàn toàn do Constab Polyolefin Additives GmbH sản xuất. Nhựa hydrocacbon có nhiệt độ hóa mềm bằng 150°C (ASTM E-28), khối lượng phân tử trung bình khối M_w bằng 800g/mol và độ nhớt nóng chảy bằng 200 mPa.s ở nhiệt độ 200°C được đo theo phương pháp ASTM D-3236.

HPN20E là chất tạo mầm alpha do Milliken Chemical sản xuất.

Quy trình sản xuất các mẫu màng đúc.

Màng đúc có chiều dày khoảng 40µm được sản xuất bằng thiết bị Collin được trang bị trục lăn tôi có các nhiệt độ khác nhau từ homopolyme propylen sau khi phối trộn với nguyên liệu nhựa hydrocacbon và/hoặc chất tạo mầm alpha, khi cần.

Các màng một lớp được đúc ép đùn đồng thời (ba thiết bị ép đùn được cấp với cùng hỗn hợp theo tỷ lệ 1/2/1).

Tổng chiều dày: 40µm.

Công suất tổng cộng: 6kg/giờ.

Nhiệt độ nóng chảy: nằm trong không từ 210°C đến 220°C, phụ thuộc vào mẫu thử nghiệm.

Nhiệt độ trục lăn tôi phụ thuộc vào thử nghiệm, nằm trong khoảng từ 20°C đến 50°C như được thể hiện trong Bảng 1.

Áp suất nóng chảy được giảm trong các ví dụ theo sáng chế. Hàm lượng của thành phần (B) càng cao, thì áp suất nóng chảy càng được giảm.

Các màng đúc được sản xuất theo các ví dụ theo sáng chế và ví dụ so sánh và các đặc tính thu được của các màng đúc này được thể hiện trong Bảng 1 và Bảng 2.

Các ký hiệu viết tắt và đơn vị sau được sử dụng trong Bảng 1 và Bảng 2.

P1: polyme 1, HD601CF; P2: polyme 2, HD915CF; HR1: nguyên liệu nhựa hydrocacbon 1, Arkon P-125, hàm lượng của bằng 10% hoặc 20% khối lượng; HR2: nguyên liệu nhựa hydrocacbon 2, Constab MA930PP, hàm lượng của bằng 10% hoặc 20% khối lượng; NA: chất tạo mầm, HPN20E, hàm lượng của bằng 500ppm hoặc

1000ppm; CRT: nhiệt độ của trục lăn tô; TH: chiều dày của màng đúc; OTR: tốc độ truyền oxy, trị số trung bình của ba lần đo, SD: độ lệch chuẩn; các trị số được tính toán cho màng đúc có chiều dày bằng 40,0 μ m và các trị số được tính toán cho màng đúc có chiều dày bằng 1mm; HZ: độ đục; GL: độ bong; TM: môđun kéo; MD: hướng máy; TD: hướng ngang.

Bảng 1: Thành phần và đặc tính của màng đúc

	Hỗn hợp polyolefin			CRT /°C	TH / μ m	OTR /mL/m ² ·d màng có chiều dày bằng 1mm	HZ	GL	TM /MPa MD/TD
Ví dụ so sánh 1	P1			20	42,0	93	0,1	153	966/939
Ví dụ so sánh 2	P1			35	42,3	98			
Ví dụ so sánh 3	P1			50	43,3	94			
Ví dụ so sánh 4	P2			20	40,0	86			
Ví dụ so sánh 5	P2			35	40,5	85			
Ví dụ so sánh 6	P2			50	41,0	74	4,8	132	
Ví dụ so sánh 7	P1		NA 500	50	39,1	68			
Ví dụ so sánh 8	P1		NA 1000	50	39,3	72			
Ví dụ so sánh 9	P2		NA 500	50	39,9	64			
Ví dụ so sánh 10	P2		NA 1000	50	39,8	63	3,3	137	
Ví dụ 1	P2	HR1 10	NA 500	50	41,2	59			
Ví dụ 2	P2	HR1 10		50	38,2	59			
Ví dụ 3	P2	HR1 20		50	37,8	50	0,6	152	1670/1610
Ví dụ 4	P2	HR2 10		50	37,3	58			
Ví dụ 5	P2	HR2 20		50	41,6	48	1,3	144	1450/1420

Kết quả được thể hiện trên Bảng 1 cho thấy hiệu quả của sáng chế như được thể hiện bằng các ví dụ theo sáng chế. Trong các ví dụ theo sáng chế, tốc độ truyền oxy được giảm rất nhiều đến các trị số tương đương với các màng BOPP có cùng chiều dày. Tuy

nhien, các đặc tính quang học tốt được duy trì và các đặc tính cơ học (tức là môđun kéo) được cải thiện. Các màng này có thể được sử dụng để đóng gói nhiều thực phẩm nhạy cảm. Theo cách khác, chiều dày của các màng có thể được giảm hoặc không cần bước cán bổ sung đồng thời duy trì tốc độ truyền oxy tương đương.

Nhựa hydrocacbon có mặt cho phép xử lý màng đúc trên cơ sở polypropylen ở nhiệt độ cao hơn của trục lăn tôi, tức là không tạo ra các màng đục. Như được thể hiện từ ví dụ so sánh 1 đến ví dụ so sánh 3, trong đó chất tạo mầm bất kỳ không được bổ sung vào, thì mức độ gia tăng nhiệt độ trục lăn tôi không ảnh hưởng đến tốc độ truyền oxy, trong khi đó theo ví dụ so sánh 4 đến ví dụ so sánh 6, trong đó chất tạo mầm được bổ sung vào, có thấy có ảnh hưởng đến tốc độ truyền oxy trong trường hợp nhiệt độ trục lăn tôi cao hơn, tức là bằng 50°C. Tuy nhiên, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu rằng nhiệt độ của các trục lăn tôi cao hơn 30°C sẽ tạo ra các màng đục. Điều này được kiểm chứng bằng kết quả của ví dụ so sánh 6. Theo ví dụ so sánh 7 đến ví dụ so sánh 10, hàm lượng của chất tạo mầm được bổ sung vào cũng được giảm, tức là tương ứng làm tăng tốc độ truyền oxy (so sánh ví dụ so sánh 3 với ví dụ so sánh 7 và ví dụ so sánh 8), hoặc hoặc tiếp tục làm tăng tốc độ truyền oxy (so sánh ví dụ so sánh 6 với ví dụ so sánh 9 và ví dụ so sánh 10). Tuy nhiên, các màng đục được sản xuất như được kiểm chứng bằng kết quả của ví dụ so sánh 10.

Nhựa hydrocacbon được bổ sung vào tiếp tục làm tăng tốc độ truyền oxy (so sánh ví dụ so sánh 9 với ví dụ 1). Mức độ ảnh hưởng đến tốc độ truyền oxy được gia tăng theo hàm lượng của được gia tăng của nhựa hydrocacbon (so sánh ví dụ 2 với ví dụ 3 và ví dụ 4 với ví dụ 5). Các màng này có tốc độ truyền oxy được giảm rất nhiều thể hiện đặc tính quang học tuyệt vời và môđun kéo được gia tăng (xem ví dụ 3 và ví dụ 5). Các màng này cũng có khả năng xử lý tuyệt vời.

Các ví dụ và màng đúc tương tự như Bảng 1, cùng các thông tin bổ sung liên quan đến tốc độ truyền oxy được đo được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2: Thành phần và đặc tính của màng đúc

	Hỗn hợp polyolefin			TH / μm	OTR/ $\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$			
					Trị số trung bình	SD	40 μm	1mm
Ví dụ so sánh 1	P1			42,0	2214	182	2325	93

Ví dụ so sánh 2	P1			42,3	2313	305	2446	98
Ví dụ so sánh 3	P1			43,3	2175	272	2354	94
Ví dụ so sánh 4	P2			40,0	2154	72	2154	86
Ví dụ so sánh 5	P2			40,5	2110	93	2136	85
Ví dụ so sánh 6	P2			41,0	1813	43	1858	74
Ví dụ so sánh 7	P1		NA 500	39,1	1748	11	1709	68
Ví dụ so sánh 8	P1		NA 1000	39,3	1820	83	1788	72
Ví dụ so sánh 9	P2		NA 500	39,9	1598	28	1594	64
Ví dụ so sánh 10	P2		NA 1000	39,8	1586	6,4	1578	63
Ví dụ 1	P2	HR1 10	NA 500	41,2	1436	37	1479	59
Ví dụ 2	P2	HR1 10		38,2	1554	43	1484	59
Ví dụ 3	P2	HR1 20		37,8	1333	45	1260	50
Ví dụ 4	P2	HR2 10		37,3	1552	32	1447	58
Ví dụ 5	P2	HR2 20		41,6	1165	52	1212	48

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất màng không định hướng, trong đó màng này chứa hỗn hợp polyolefin chứa các thành phần (A), (B) và (C):

- (A) homopolyme hoặc copolyme propylen có tốc độ dòng nóng chảy MFR_2 nằm trong khoảng từ 0,5 đến 80g/10 phút được đo theo phương pháp ISO 1133,

- (B) nguyên liệu nhựa hydrocacbon chứa nhựa hydrocacbon với lượng nằm trong khoảng từ 7 đến 30% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp polyolefin, trong đó nhựa hydrocacbon, khác biệt ở chỗ,

điểm hóa mềm bằng 200°C hoặc nhỏ hơn được đo theo phương pháp ASTM E-28, hoặc

khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 500 đến 5000g/mol,

hoặc

độ nhớt nóng chảy nằm trong khoảng từ 80 đến 400mPa.s ở nhiệt độ 200°C được đo theo phương pháp ASTM D-3236,

hoặc bằng tổ hợp bất kỳ của các phương pháp này, và

- (C) chất tạo mầm,

trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(a) điều chế các thành phần để sản xuất màng chứa các thành phần (A), (B) và (C),

(b) phối trộn các thành phần trước hoặc trong quá trình trộn nóng chảy trong thiết bị ép đùn để sản xuất màng,

(c) ép đùn màng bằng thiết bị ép đùn,

(d) làm nguội màng thu được bằng trục lăn tời có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40 đến 90°C, và

(e) thu nhận màng thu được.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó việc làm nguội màng được ép đùn trong bước (d) được thực hiện bằng trục lăn tời có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 90°C.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất tạo mầm là chất tạo mầm alpha.

4. Quy trình theo điểm 3, trong đó chất tạo mầm (C) là chất tạo mầm alpha dạng polyme

hoặc chất tạo mầm (C) được chọn từ nhóm bao gồm polyme vinylxycloalkan, và polyme vinylalkan, và các hỗn hợp của chúng, hoặc chất tạo mầm (C) chứa polyme vinyl xyclohexan.

5. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thành phần (A) là copolyme propylen và comonome trong thành phần (A) là etylen và/hoặc C_4 – C_8 - α -olefin, và hàm lượng của comonome nhỏ hơn 7,5% mol trên cơ sở copolyme propylen.

6. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thành phần (A) là homopolyme propylen.

7. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó homopolyme hoặc copolyme propylen (A) có:

- nhiệt độ nóng chảy (T_m) ít nhất bằng $150,0^\circ\text{C}$ được đo bằng phương pháp đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC),

và/hoặc

- môđun uốn ít nhất bằng 1400 MPa được đo theo phương pháp ISO 178,

và/hoặc

- nhiệt độ hóa mềm Vicat ít nhất bằng 140°C được đo theo phương pháp ISO 306.

8. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hỗn hợp polyolefin không chứa hỗn hợp chứa homopolyme propylen có tỷ trọng bằng $0,91\text{g/cm}^3$ và tốc độ dòng nóng chảy bằng 2,0g/10 phút, nhựa hydrocacbon được hydro hóa hoàn toàn có điểm hóa mềm bằng 125°C ở hàm lượng bằng 15% khối lượng, và 1,3:2,4-dibenzyliden sorbitol ở hàm lượng bằng 3000 ppm.

9. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hỗn hợp polyolefin không chứa hỗn hợp chứa copolyme ngẫu nhiên của propylen etylen có tốc độ dòng nóng chảy bằng 7,2g/10 phút ở nhiệt độ 230°C và tải trọng bằng 2,16kg, nhựa hydrocacbon ở hàm lượng bằng 0,3% khối lượng hoặc 1,0% khối lượng, và canxi stearat ở hàm lượng bằng 0,05% khối lượng.

10. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hỗn hợp polyolefin không chứa hỗn hợp chứa polypropylen ở hàm lượng bằng 83,3% khối lượng, nhựa hydrocacbon ở hàm lượng bằng 14,7% khối lượng, chất tạo mầm ở hàm lượng bằng 0,08% khối lượng, và

polyetylen có tỷ trọng thấp ở hàm lượng bằng 1,92% khối lượng.

11. Màng không định hướng được sản xuất bằng quy trình theo điểm 1 hoặc 2.