



(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)



1-0023309

(51)⁷ C08L 23/08; C08F 210/02

(13) B

(21) 1-2012-01436

(22) 24/11/2010

(86) PCT/US2010/058114 24/11/2010

(87) WO2011/066469 03/06/2011

(30) 12/608,647 24/11/2009 US

(45) 27/04/2020 385

(43) 25/09/2012 294A

(73) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC. (US)

2040 Dow Center, Midland, MI 48674, United States of America

(72) OSWALD Thomas (GB); KONZE Wayde V. (US); DEMIRORS Mehmet (NL)

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

(54) NHỰA POLYETYLEN ĐA PHÂN TÁN, CHẾ PHẨM ÉP ĐÙN VÀ VẬT PHẨM
BAO GỒM CHẾ PHẨM ÉP ĐÙN NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen đa phân tán và chế phẩm ép đùn chứa polyetylen đa phân tán. Chế phẩm ép đùn này còn chứa polyetylen có tỷ trọng thấp, áp suất cao và tùy ý các chất phụ gia và/hoặc polyetylen khác. Sáng chế cũng đề cập đến vật phẩm ép đùn được làm từ chế phẩm ép đùn polyetylen này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến polyetylen đa phân tán, chế phẩm ép đùn polyetylen chứa polyetylen tỷ trọng thấp và polyetylen đa phân tán, và vật phẩm ép đùn được làm từ chế phẩm ép đùn polyetylen này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE - low density polyethylene) được tạo ra bằng cách polyme hoá ở áp suất cao etylen với chất khơi mào gốc tự do, cũng như polyetylen tỷ trọng cao (HDPE - high density polyethylene), polyetylen mạch thẳng tỷ trọng thấp (LLDPE - linear low density polyethylene) và polyetylen tỷ trọng cực thấp (ULDPE - ultra low density polyethylene) được tạo ra bằng cách polyme hóa etylen α -olefin bằng chất xúc tác Ziegler-Natta và/hoặc chất xúc tác chứa kim loại một vị trí ở áp suất từ thấp đến trung bình đã được sử dụng, ví dụ: (i) để ép đùn lớp nền phủ như bìa cứng, giấy, và/hoặc lớp nền polyme; (ii) để điều chế màng đúc ép đùn cho các ứng dụng như tã lót dùng một lần và bao gói thực phẩm; và (3) để điều chế sản phẩm ép đùn có biên dạng như dây dẫn và vỏ bọc cáp. Sau đây, nhựa HDPE, LLDPE và ULDPE truyền thống, bao gồm nhựa polyetylen mạch thẳng và polyetylen về cơ bản là mạch thẳng, được dùng chung để chỉ polyetylen mạch thẳng. Mặc dù LDPE thường có khả năng gia công ép đùn cực tốt và mức kéo giãn ép đùn cao, chế phẩm ép đùn LDPE vẫn không đủ độ bền chống lại tác động xấu và độ cứng trong nhiều ứng dụng.

Giới hạn tỷ trọng của nhựa LDPE nằm trong khoảng 0,915 đến 0,935g/cm³ cản trở việc sử dụng chúng ở dạng không thể trộn lẫn khi cần đặc tính hàn nhiệt thấp hơn, hoặc cho các ứng dụng cần tỷ trọng cao hơn như lớp phủ giấy chống dính, lớp phủ giấy ảnh cần có mô đun cao hơn. Đối với mục đích tạo lớp phủ ép đùn và đúc ép đùn, nỗ lực cải thiện các đặc tính này bằng cách tạo ra các hỗn hợp LDPE có trọng lượng phân tử cao (tức là có hệ số nóng chảy, I_2 , nhỏ hơn khoảng 2g/10 phút) không hiệu quả do các hỗn hợp này quá bền nóng chảy để kéo thành công ở tốc độ băng truyền cao. Trong khi các copolyme etylen có nhóm chức olefin như vinyl axetat có nhiệt độ hàn nhiệt thấp hơn, nhưng các tính chất hóa học của nhựa này không phù hợp để dùng cho nhiều mục đích sử dụng. Vẫn chưa có phương pháp điều chế LDPE có tỷ trọng lớn

hơn 0,935. Do đó, các ứng dụng đòi hỏi tỷ trọng cao hơn đều dựa vào các nhựa mạch thẳng, thường là loại được trộn với LDPE để cải thiện đặc tính tạo lớp phủ, nhưng cũng thường phải hy sinh các đặc tính vật lý mong muốn.

Trong khi các chế phẩm ép đùn HDPE, LLDPE và ULDPE cải thiện về đặc tính độ bền chống lại các tác động xấu, độ cứng và độ bền lớp chắn (chống, ví dụ, hơi ẩm và tính thấm dầu), nhưng các polyme etylen mạch thẳng này không thể được ép đùn hoặc kéo ở mức kéo giãn cao và đã biết chúng có khả năng gia công bằng ép đùn tương đối kém ở dạng mức co hẹp (neck-in) cao, cộng hưởng kéo và mức tải động cơ lớn.

Mức kéo giãn ép đùn tối đa của copolyme etylen α -olefin (nói cách khác là tốc độ băng truyền ép đùn thực tế) bị giới hạn bởi sự xuất hiện hiện tượng mất ổn định dòng nóng chảy được biết đến như cộng hưởng kéo chứ không phải bị giới hạn bởi các đứt gãy kéo nóng chảy vì bị "hóa cứng do biến dạng" xảy ra ở tốc độ băng truyền cao hơn và thường xảy ra với LDPE và các polyme etylen áp suất cao phân nhánh cao khác, ví dụ, các copolyme etylen-axit acrylic (EAA) và các copolyme etylen vinyl axetat (EVA), dưới đây được gọi là nhựa LDPE chức hóa.

Polyetylen mạch thẳng tỷ trọng thấp (LLDPE) thường là copolyme của etylen và α -olefin có từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là có từ 4 đến 8 nguyên tử cacbon (ví dụ, 1-buten, 1-octen, v.v.), có đủ lượng α -olefin để làm giảm tỷ trọng của copolyme đến giá trị nằm trong khoảng từ 0,915 đến 0,935 g/cm³ là khoảng tỷ trọng có thể dùng được cho LDPE. Nhựa LLDPE được cải thiện so với LDPE trong nhiều tính năng hoạt động như đặc tính độ bền chống lại các tác động xấu, đặc tính về độ cứng, đặc tính bịt kín, khoảng giá trị mô đun, độ bền lớp chắn (chống, ví dụ, hơi ẩm và tính thấm dầu). Tuy nhiên, nói chung, các polyme etylen mạch thẳng có mức co hẹp (neck-in) cao và cộng hưởng kéo không thể chấp nhận được dẫn đến khả năng gia công bằng ép đùn tương đối kém so với LDPE tinh khiết. Do đó, nhựa LLDPE thường không dùng được trong công nghiệp tạo lớp phủ ép đùn và phải được trộn với LDPE trong các ứng dụng thương mại để cải thiện khả năng gia công trong khi vẫn đảm bảo được lợi ích từ các đặc tính vật lý vượt trội của LLDPE. Tuy nhiên, việc bổ sung nhựa LDPE không gây tác động bất lợi cho đặc tính của LLDPE.

Một số hỗn hợp chứa LDPE trộn với nhựa polyetylen mạch thẳng đã được bộc lộ. Ví dụ, US 5582923 đề cập đến hỗn hợp chứa LDPE với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 20%, $I_2 < 6\text{g}/10$ phút, và tỷ trọng tuyến tính nằm trong khoảng từ 0,85 đến 0,94. Tương tự, US 5773155 và EP 0792318 đề cập đến polyetylen về cơ bản là mạch thẳng được trộn với LDPE với lượng lên đến 25%. WO 2005/023912 đề cập đến chế phẩm ép đùn chứa LDPE với lượng tối thiểu là 10% trong đó thành phần polyetylen về cơ bản là mạch thẳng có hệ số nóng chảy $> 20\text{g}/10$ phút. Các hỗn hợp được đề cập trong các tài liệu này có thể được trộn trong giai đoạn tạo viên tròn dạng bột của quy trình pha khí để sản xuất nhựa polyetylen mạch thẳng. Tuy nhiên, không phải tất cả các thiết bị sản xuất đều có khả năng gia công này. Nói chung, các hỗn hợp này không thể điều chế được trong quy trình dung dịch để sản xuất nhựa polyetylen mạch thẳng trước khi tạo viên tròn, bởi vì không thể nạp được lượng LDPE theo yêu cầu hoặc phải giảm tốc độ phản ứng tới mức không thể chấp nhận được. Do vậy, các hỗn hợp này phải được điều chế tiếp sau quá trình tạo viên tròn với chi phí lớn (ví dụ, chi phí liên quan đến việc làm nóng lại các polyme và chi phí vận chuyển).

Các nhà máy sản xuất polyetylen mạch thẳng bằng quy trình dung dịch thông thường được thiết kế với khả năng bổ sung nguyên liệu vào dòng polyme nóng chảy trước khi tạo viên tròn. Lượng tối đa có thể được bổ sung bằng cách bổ sung này thường nhỏ hơn 20% dòng polyme và thông thường hơn là $< 6\%$ dòng polyme. Khả năng bổ sung này thường được sử dụng để đưa thêm các chất phụ gia khác nhau vào polyme như chất chống oxy hóa, chất trượt và các chất tương tự.

Do vậy, cần có hỗn hợp polyetylen mạch thẳng có khoảng giá trị tỷ trọng rộng mà khi được trộn với nhựa LDPE thì thu được đặc tính tạo lớp phủ có thể chấp nhận được và trong đó hỗn hợp này chứa LDPE với lượng $< 20\%$ tổng trọng lượng nhựa và tốt hơn là $< 6\%$.

Một nhu cầu khác xuất phát từ mức khả dụng hạn chế của LDPE nổi hấp. Mặc dù LDPE nổi hấp thường được ưu tiên trong quá trình tạo lớp phủ ép đùn, nhưng mức khả dụng của LDPE lò hình ống lại lớn hơn so với LDPE nổi hấp. Tuy nhiên, LDPE lò hình ống thường tạo khối trong suốt quá trình tạo lớp phủ ép đùn. Ngoài ra, khi được trộn với polyetylen mạch thẳng, cần lượng LDPE lò hình ống lớn hơn so với LDPE nổi hấp để đạt được khả năng gia công có thể chấp nhận được, ví dụ, mức co hẹp (neck-in)

thấp và mức kéo giãn cao. Lượng LDPE lò hình ống cần để đạt được khả năng gia công bằng ép đùn có thể chấp nhận được thường chiếm ít nhất 25% tổng trọng lượng nhựa khi được trộn với nhựa polyetylen mạch thẳng đã biết. Lượng lớn LDPE lò hình ống như vậy tạo ra lượng khối đáng kể trong quá trình ép đùn và thường gây tích tụ sập trên các bộ phận khác nhau của thiết bị ép đùn như trục lăn, dẫn đến làm ngừng hoạt động của thiết bị ngoài ý muốn. Để khai thác mức khả dụng lớn hơn của polyetylen lò hình ống, mong muốn có hỗn hợp polyetylen mạch thẳng mà khi được trộn với LDPE lò hình ống với lượng nhỏ hơn 25% tổng trọng lượng nhựa thì có khả năng gia công bằng ép đùn có thể chấp nhận được.

Như mô tả sau đây, sáng chế gần như đáp ứng được nhu cầu về chế phẩm ép đùn polyme etylen có tốc độ băng truyền cao, độ bền cao với cộng hưởng kéo và mức co hẹp (neck-in) giảm đáng kể, chứa LDPE nội hấp với lượng < 20% tổng trọng lượng nhựa và tốt hơn là < 6%, và phương pháp điều chế các hỗn hợp này. Các phương án theo sáng chế còn đáp ứng nhu cầu về chế phẩm ép đùn polyme etylen có tính năng lớp phủ ép đùn có thể chấp nhận được chứa LDPE lò hình ống với lượng nằm trong khoảng từ 15% đến 20% tổng trọng lượng hỗn hợp nhựa. Thành phần nhựa polyetylen mạch thẳng theo các phương án theo sáng chế bao gồm thành phần có trọng lượng phân tử cao có mạch nhánh dài và thành phần có trọng lượng phân tử thấp và sau đây được dùng để chỉ polyetylen đa phân tán hoặc PE đa phân tán. Các hỗn hợp theo sáng chế có thể được sử dụng kết hợp với thiết bị sản xuất nhựa và thiết bị tạo lớp phủ ép đùn đã biết và các cải biến đối với thiết bị và các lợi ích kết hợp hoặc hiệp đồng theo sáng chế và các giải pháp đã biết cũng có thể được thực hiện.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một số phương án, sáng chế đề xuất nhựa polyetylen, khác biệt ở chỗ, có: (a) $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI}) > 1,05$ và $< 1,6$; (b) $M_2(\text{đo được})/M_z(\text{tính toán}) > 1,4$ và $< 3,0$ trong đó $M_z(\text{tính toán})$ được tính toán từ I_2 đo được theo công thức $M_z(\text{tính toán}) = 1,5 \cdot 10^{(5,077 - 0,284 \cdot \log_{10}(I_2))}$; (c) $I_2 > 8,0\text{g}/10$ phút và $< 15,0\text{g}/10$ phút; (d) $\text{CDF}(\text{phân đoạn RI}) > 0,01$ ở giá trị $\log_{10}(M_w)$ là 5,5; và (e) tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,860 đến 0,965 g/cm³.

Theo các phương án khác, sáng chế đề xuất chế phẩm ép đùn chứa PE đa phân tán với lượng nằm trong khoảng từ 80% đến 98% và LDPE với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 20%, khác biệt ở chỗ, PE đa phân tán có: (a) $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI}) > 1,05$ và $< 1,6$; (b) $M_z(\text{đo được})/M_z(\text{tính toán}) > 1,4$ và $< 3,0$; (c) $I_2 > 8,0\text{g}/10\text{ phút}$ và $< 15,0\text{g}/10\text{ phút}$; (d) $\text{CDF}(\text{phân đoạn RI}) > 0,01$ ở giá trị $\log_{10}(M_w)$ là 5,5; và (e) tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,860 đến 0,965 g/cm³; và khác biệt ở chỗ, LDPE có I_2 nhỏ hơn 10g/10 phút và lớn hơn 0,2g/10 phút, và $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI}) > 2,0$.

Theo các phương án cụ thể theo sáng chế, chế phẩm ép đùn chứa PE đa phân tán với lượng nằm trong khoảng từ 91% đến 97% và LDPE với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 9% và hơn nữa khác biệt ở chỗ, PE đa phân tán có: (a) $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI}) > 1,10$ và $< 1,20$; (b) $M_z(\text{đo được})/M_z(\text{tính toán}) > 1,5$ và $< 2,5$; (c) $I_2 > 9,0$ và $< 12,0$; (d) $\text{CDF}(\text{phân đoạn RI}) > 0,02$ ở giá trị $\log_{10}(M_w)$ là 5,5; và (e) mức phân bố trọng lượng phân tử (MWD) $> 3,0$ và $< 3,5$; và khác biệt ở chỗ, LDPE có I_2 nhỏ hơn 1,0g/10 phút và lớn hơn 0,3g/10 phút, và $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI}) > 3,2$.

Theo các phương án khác nữa, sáng chế đề xuất vật phẩm bao gồm ít nhất một lớp chế phẩm ép đùn polyme etylen, trong đó chế phẩm ép đùn này chứa PE đa phân tán với lượng nằm trong khoảng từ 80% đến 98% và LDPE với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 20%. Theo một số khía cạnh của sáng chế, hỗn hợp polyme etylen ở dạng sản phẩm ép đùn có biên dạng lớp phủ ép đùn trên lớp nền hoặc màng đúc ép đùn. Theo các khía cạnh khác của sáng chế, vật phẩm này là lớp phủ ép đùn trên lớp nền và lớp nền này là vải dệt hoặc vải không dệt. Theo các khía cạnh khác nữa, ít nhất một lớp hỗn hợp polyme etylen là lớp chất bịt kín, lớp kết dính, lớp chống lại các tác động xấu, hoặc bề mặt chống dính.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là bảng thể hiện các điều kiện vận hành của bình phản ứng sơ cấp được sử dụng để tạo ra một số phương án theo sáng chế, tức là Ví dụ theo sáng chế ("Inv. Ex." hoặc "IE") 1-8 và Ví dụ so sánh ("Comp. Ex." hoặc "CE") A-B.

Fig.2 là bảng thể hiện các điều kiện vận hành của bình phản ứng thứ cấp được sử dụng để tạo ra một số phương án theo sáng chế, tức là Ví dụ theo sáng chế ("Inv.

Ex." hoặc "IE") 1-8. Các Ví dụ so sánh (CE) A-B là nhựa của bình phản ứng đơn và không được thể hiện trong Fig. 2.

Fig.3 là đồ thị thể hiện sự phân bố trọng lượng phân tử đo được bằng GPC chứng minh mức phân bố trọng lượng phân tử (MWD) hai kiểu của hai PE đa phân tán có thể sử dụng trong các phương án của hỗn hợp theo sáng chế và IE 2 & 3 minh họa dữ liệu chưa xử lý được lập đồ thị dưới dạng "đáp ứng tán xạ ánh sáng (= Trọng lượng phân tử * Nồng độ) và thể tích rửa giải.

Fig.4 thể hiện dữ liệu chuẩn hóa của Fig. 3.

Fig.5 thể hiện đồ thị CDF (RI) đối với các Ví dụ theo sáng chế và Ví dụ so sánh được mô tả trong bản mô tả này. Trong phần chú thích của Fig. 5, thuật ngữ "CE" được sử dụng để chỉ Ví dụ so sánh và thuật ngữ "IE" được sử dụng để chỉ Ví dụ theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

1. Định nghĩa

Thuật ngữ "xoay hướng," được sử dụng trong bản mô tả này nghĩa là tốc độ mà lớp nền di chuyển, do đó làm kéo căng hoặc kéo dài sản phẩm ép đùn polyme nóng chảy.

Thuật ngữ "mức co hẹp (neck-in)," được sử dụng trong bản mô tả này là sự khác nhau giữa độ rộng của khuôn dập và độ rộng của sản phẩm ép đùn trên vật phẩm được gia công. Các trị số "mức co hẹp (neck-in) được nêu trong bản mô tả này được xác định ở tốc độ xoay hướng là 440 feet/phút (134,112 mét/phút) tạo ra độ dày lớp phủ 1 mil (0,254 milimet) ở tốc độ ép đùn khoảng 250 lbs/giờ (113,64 kg/giờ) bằng cách sử dụng đường kính 3,5 inơ, lớp phủ ép đùn có tỷ lệ chiều dài/chiều cao (L/D) là 30:1 việc được trang bị khuôn rộng 30 inơ được định khổ 24 inơ và có khe hở khuôn là 25 mil (6,35 milimet), ở nhiệt độ khoảng 600°F (315,56°C), trong khi "kéo" được xác định là tốc độ xoay hướng mà tại đó polyme nóng chảy rời ra khỏi khuôn dập hoặc tốc độ mà tại đó có độ không ổn định rất cao. Dữ liệu cũng được báo cáo ở tốc độ xoay hướng là 880 feet/phút (268,224 mét/phút) trong các điều kiện xử lý tương tự tạo ra độ dày lớp phủ là 0,5 mil (0,127 milimet).

Thuật ngữ "polyme" được sử dụng trong bản mô tả này dùng để chỉ hợp chất polyme được điều chế bằng cách polyme hóa các monome ở dạng giống nhau hoặc khác nhau. Do đó, thuật ngữ chung "polyme" bao hàm cả thuật ngữ "polyme đồng nhất", thường được sử dụng để chỉ các polyme được điều chế từ chỉ một dạng monome cũng như "copolyme" dùng để chỉ các polyme được điều chế từ hai hoặc nhiều monome khác nhau.

Thuật ngữ "LDPE," được sử dụng trong bản mô tả này, cũng có thể được dùng để chỉ "polyme etylen áp suất cao" hoặc "polyetylen phân nhánh cao" và được xác định là polyme được polyme đồng nhất hóa hoặc copolyme hóa một phần hoặc toàn bộ trong các nồi hấp hoặc bình phản ứng hình ống ở các áp suất trên 14500 psi (100 MPa) kết hợp sử dụng chất khơi mào gốc tự do như peroxit (xem, ví dụ, US 4599392).

Thuật ngữ "polyetylen chức hóa" nghĩa là polyetylen kết hợp ít nhất một nhóm chức trong cấu trúc polyme của nó. Ví dụ về các nhóm chức này có thể bao gồm, ví dụ, axit carboxylic một chức hoặc hai chức chưa bão hòa etylen, anhydrit của axit carboxylic một chức hoặc hai chức chưa bão hòa etylen, các muối của chúng và các este của chúng. Các nhóm chức như vậy có thể được ghép với polyme đồng nhất etylen hoặc copolyme etylen- α -olefin, hoặc nó có thể được copolyme hóa bằng etylen và comonome bổ sung tùy ý để tạo ra copolyme của etylen, comonome chức năng và tùy ý các comonome khác.

Thuật ngữ "phân nhánh mạch dài" hoặc "LCB," được sử dụng trong bản mô tả này nghĩa là mạch có chiều dài ít nhất là 6 nguyên tử cacbon, trên số lượng nguyên tử này thì chiều dài không thể phân biệt được bằng cách sử dụng quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C . Nhánh mạch dài có thể có chiều dài bằng chiều dài của polyme mạch chính mà nó được gắn vào.

Thuật ngữ "mức phân bố trọng lượng phân tử" hoặc "(MWD)" được sử dụng trong bản mô tả này, được xác định là tỷ lệ giữa trọng lượng phân tử trung bình khối và trọng lượng phân tử trung bình số (M_w/M_n). M_w và M_n được xác định theo các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này bằng cách sử dụng GPC thông thường.

Tỷ lệ $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{GPC})$ hoặc "Gr," được sử dụng trong bản mô tả này, được xác định trong đó $M_w(\text{tuyệt đối})$ là trọng lượng phân tử trung bình khối có nguồn

gốc từ vùng tán xạ ánh sáng ở góc nhỏ (như 15°) và khối polyme được phun và $M_w(\text{GPC})$ là trọng lượng phân tử trung bình khối thu được từ hiệu chỉnh GPC. Bộ dò tán xạ ánh sáng được hiệu chỉnh để thu được trọng lượng phân tử trung bình khối tương đương như thiết bị GPC đối với chuẩn polyme đồng nhất polyetylen mạch thẳng như NBS 1475.

2. Mô tả hỗn hợp

Theo các phương án thực hiện, chế phẩm ép đùn theo sáng chế là hỗn hợp của một hoặc nhiều nhựa polyetylen đa phân tán, mỗi nhựa này bao gồm thành phần có trọng lượng phân tử cao với mạch nhánh dài và ít nhất một nhựa polyetylen có trọng lượng phân tử thấp hơn, được trộn với một hoặc nhiều nhựa LDPE hoặc hỗn hợp của LDPE và một hoặc nhiều nhựa LDPE chức hóa, tùy ý với các polyme bổ sung như lượng nhỏ polypropylen chẳng hạn. Theo các phương án thực hiện, hỗn hợp theo sáng chế có thể chứa LDPE lên đến 20%, theo một phương án được ưu tiên hỗn hợp theo sáng chế chứa ít nhất một thành phần PE đa phân tán với lượng là 90% tổng trọng lượng hỗn hợp. Theo phương án thực hiện được ưu tiên khác, hỗn hợp chứa thành phần PE đa phân tán với lượng ít nhất là 94%, và theo một phương án ưu tiên hơn nữa, hỗn hợp chứa thành phần PE đa phân tán với lượng ít nhất là 96%.

Theo các phương án, hỗn hợp theo sáng chế còn chứa ít nhất một LDPE với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 20%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4% đến 10% tổng trọng lượng hỗn hợp. Cần phải hiểu rằng tổng trọng lượng PE đa phân tán và LDPE không nhất thiết phải bằng 100%.

Không bị giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tin rằng mức co hẹp (neck-in) thấp của hỗn hợp theo sáng chế, mặc dù có mức LDPE thấp, là do cấu trúc phân tử của thành phần PE đa phân tán của hỗn hợp. Không bị giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tin rằng thành phần PE đa phân tán có trọng lượng phân tử cao, phân nhánh cao dẫn đến sự cân bằng giữa khả năng gia công và khả năng có thể ép đùn thấy được trong các phương án của chế phẩm ép đùn polyetylen theo sáng chế.

3. LDPE

LDPE được ưu tiên để sử dụng trong sáng chế có tỷ trọng nằm trong khoảng từ $0,916 \text{ g/cm}^3$ đến $0,935 \text{ g/cm}^3$. Tất cả các giá trị riêng rẽ và giá trị phụ nằm trong

khoảng từ 0,916 đến 0,935 g/cm³ cũng nằm trong phạm vi của sáng chế và được mô tả trong bản mô tả này; ví dụ, tỷ trọng có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới là 0,916 g/cm³; 0,917 g/cm³, hoặc 0,918 g/cm³ đến giới hạn trên là 0,922 g/cm³, 0,927 g/cm³ hoặc 0,935 g/cm³. Ví dụ, LDPE có thể có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,917g/cm³ đến 0,922 g/cm³ hoặc theo cách khác là nằm trong khoảng từ 0,918 g/cm³ đến 0,934 g/cm³. LDPE được ưu tiên để sử dụng trong sáng chế có hệ số nóng chảy (I_2) nằm trong khoảng từ 0,2g/10 phút đến 10g/10 phút. Tất cả các giá trị riêng rẽ và giá trị phụ nằm trong khoảng từ 0,2g/10 phút đến 10g/10 phút cũng nằm trong phạm vi của sáng chế và được mô tả trong bản mô tả này; ví dụ, hệ số nóng chảy (I_2) có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới của hệ số nóng chảy (I_2) là 0,3 g/10 phút, 0,4g/10 phút, hoặc 0,5g/10 phút đến giới hạn trên là 1g/10 phút, 2g/10 phút, 3g/10 phút, hoặc 7g/10 phút. Ví dụ, LDPE có thể có hệ số nóng chảy (I_2) nằm trong khoảng từ 0,3g/10 phút đến 3g/10 phút; hoặc theo cách khác, LDPE có thể có hệ số nóng chảy (I_2) nằm trong khoảng từ 0,4g/10 phút đến 7g/10 phút. Theo một số phương án thực hiện, hệ số nóng chảy (I_2) của LDPE có thể lớn hơn 0,25g/10 phút, hoặc theo cách khác, lớn hơn 0,3g/10 phút. Theo một số phương án thực hiện, hệ số nóng chảy (I_2) của LDPE có thể nhỏ hơn 3g/10 phút, hoặc theo cách khác, nhỏ hơn 0,7g/10 phút. Mặc dù LDPE có $M_w/M_n > 5,0$ đo được bằng GPC thông thường có thể được sử dụng trong các phương án của hỗn hợp theo sáng chế, các phương án được ưu tiên của hỗn hợp chứa LDPE có M_w/M_n đo được bằng GPC thông thường lớn hơn 10. LDPE được ưu tiên cũng có thể có tỷ lệ $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{GPC})$ (hoặc giá trị GR) lớn hơn 2,0 với các giá trị Gr lớn hơn 3 hoặc 3,5 được ưu tiên sử dụng trong một số ứng dụng. Như đo được bằng GPC ba bộ dò, $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI})$ là $> 2,0$, tốt hơn nữa là $> 3,0$ và tốt nhất là $> 3,3$. LDPE được ưu tiên nhất có thể điều chế được trong quy trình nổi hấp trong điều kiện một pha được thiết kế để tác động đến mức phân nhánh mạch dài cao như được mô tả trong Công bố đơn quốc tế số WO 2005/023912, được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Hỗn hợp theo một số phương án theo sáng chế cũng có thể chứa hỗn hợp LDPE/LDPE trong đó một trong số các nhựa LDPE có hệ số nóng chảy cao hơn đáng kể và nhựa còn lại có hệ số nóng chảy thấp hơn và được phân nhánh cao hơn. Thành phần có hệ số nóng chảy cao hơn có thể thu được từ bình phản ứng hình ống, và thành

phần hỗn hợp có MI thấp hơn, phân nhánh cao hơn có thể được bổ sung trong bước ép đùn riêng rẽ hoặc bằng cách sử dụng bình phản ứng hình ống/nồi hấp song song cùng với các phương pháp đặc biệt để kiểm soát hệ số nóng chảy của mỗi bình phản ứng như thu hồi telome trong dòng tái chế hoặc bổ sung etylen mới vào bình phản ứng nồi hấp, hoặc các phương pháp khác bất kỳ đã biết trong lĩnh vực này để kiểm soát hệ số nóng chảy thu được trong mỗi bình phản ứng. Tốt hơn là, hệ số nóng chảy (I_2) của LDPE lò hình ống để sử dụng trong hỗn hợp theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,2g/10 phút đến 5,0g/10 phút, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,2g/10 phút đến 1,0g/10 phút và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,2g/10 phút đến 0,5g/10 phút. Nhựa LDPE nồi hấp hai pha cũng có thể được sử dụng, có hệ số nóng chảy (I_2) nằm trong khoảng từ 0,2g/10 phút đến 5,0g/10 phút và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,2g/10 phút đến 1,0g/10 phút và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,2g/10 phút đến 0,5g/10 phút.

Hỗn hợp polyene etylen áp suất cao thích hợp để sử dụng trong điều chế chế phẩm ép đùn theo sáng chế trong các phương án chứa polyetylen có tỷ trọng thấp (polyene đồng nhất), etylen được copolyene hóa bằng ít nhất một α -olefin, ví dụ, buten, và etylen được copolyene hóa bằng ít nhất một comonome chưa bão hòa α,β -etylen, ví dụ, axit acrylic, axit metacrylic, metyl acrylat và vinyl axetat. Một kỹ thuật thích hợp để điều chế hỗn hợp copolyene etylen áp suất cao hữu ích được mô tả trong US 4599392, được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Mặc dù tin rằng cả polyene đồng nhất lẫn copolyene áp suất cao etylen đều có thể sử dụng theo sáng chế, polyene đồng nhất polyetylen thường được ưu tiên.

4. PE đa phân tán

PE đa phân tán được sử dụng trong bản mô tả này bao gồm nhựa polyetylen mạch thẳng và nhựa polyetylen về cơ bản là mạch thẳng. PE đa phân tán được sử dụng trong các phương án theo sáng chế có thể có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,860 đến 0,965 g/cm³. Tất cả các giá trị riêng rẽ và giá trị phụ nằm trong khoảng từ 0,860 đến 0,965 g/cm³ cũng nằm trong phạm vi của sáng chế và được mô tả trong bản mô tả này; ví dụ, tỷ trọng có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới là 0,860 g/cm³, 0,875 g/cm³, 0,900 g/cm³, 0,905 g/cm³, hoặc 0,910 g/cm³ đến giới hạn trên là 0,965 g/cm³, 0,960

g/cm³, 0,950, 0,940, hoặc 0,930 g/cm³. Ví dụ, LDPE có thể có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,875g/cm³ đến 0,940 g/cm³ hoặc theo cách khác nằm trong khoảng từ 0,905 g/cm³ đến 0,965 g/cm³. PE đa phân tán có thể thu được nhờ pha khí, pha dung dịch hoặc quá trình polyme hoá huyền phù đặc hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng, bằng cách sử dụng dạng bình phản ứng duy nhất bất kỳ hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều bình phản ứng ở dạng bình phản ứng hoặc cấu hình bình phản ứng bất kỳ đã biết trong lĩnh vực này. PE đa phân tán được sử dụng theo các phương án được ưu tiên của chế phẩm ép đùn theo sáng chế được điều chế trong quy trình dung dịch vận hành dưới dạng bình phản ứng kép song song hoặc nối tiếp.

PE đa phân tán điều chế được nhờ dạng bình phản ứng kép chứa thành phần có hệ số nóng chảy (I_2) cao hơn (hoặc trọng lượng phân tử thấp) được điều chế trong bình phản ứng thứ nhất với thành phần có hệ số nóng chảy thấp hơn (I_2) (hoặc có trọng lượng phân tử cao) được điều chế trong bình phản ứng thứ hai, trong đó ($\log_{10}$ thành phần có hệ số nóng chảy cao hơn) - ($\log_{10}$ thành phần có hệ số nóng chảy thấp hơn) là lớn hơn hoặc bằng 2,0. Theo các phương án thực hiện, phần có trọng lượng phân tử cao chứa nhánh mạch dài. Thành phần có trọng lượng phân tử thấp trong PE đa phân tán của bình phản ứng kép có thể được điều chế bằng chất xúc tác phân tử như được mô tả trong bản mô tả này, hoặc chất xúc tác dị pha như chất xúc tác Zeigler Natta, trong khi phần có trọng lượng phân tử cao có thể được điều chế bằng chất xúc tác phân tử.

Tỷ trọng của PE đa phân tán chỉ bị giới hạn bởi các ngưỡng lý thuyết, và có thể được chọn theo ý muốn cho ứng dụng đã dự định. Copolyme được ưu tiên cho PE đa phân tán bao gồm C₃-C₂₀ alpha-olefin bất kỳ, mặc dù đối với nhiều ứng dụng thì 1-hexen và 1-octen được ưu tiên. Các dien đầu tận, bao gồm butadien và các dien có số nguyên tử cacbon cao hơn, cũng có thể được sử dụng để điều chế PE đa phân tán để sử dụng trong các phương án của hỗn hợp theo sáng chế. 1,9-decadien được sử dụng trong một số phương án được ưu tiên.

PE đa phân tán được sử dụng trong các phương án được ưu tiên của hỗn hợp theo sáng chế chứa thành phần có trọng lượng phân tử cao (HMW), trong đó thành phần HMW chứa nhánh mạch dài lớn.

Hệ số nóng chảy (I_2) được ưu tiên cho phân PE đa phân tán của hỗn hợp theo sáng chế nằm trong khoảng từ 5 đến 15g/10 phút. Tất cả các giá trị riêng rẽ và giá trị phụ nằm trong khoảng từ 5 đến 15g/10 phút cũng nằm trong phạm vi của sáng chế và được mô tả trong bản mô tả này; ví dụ, hệ số nóng chảy có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới là 5g/10 phút, 6g/10 phút, hoặc 7g/10 phút đến giới hạn trên là 10g/10 phút, 11g/10 phút, 13g/10 phút, hoặc 15g/10 phút. Ví dụ, PE đa phân tán có thể có hệ số nóng chảy (I_2) nằm trong khoảng từ 5 đến 13g/10 phút; hoặc theo cách khác, PE đa phân tán có thể có hệ số nóng chảy (I_2) nằm trong khoảng từ 7 đến 11g/10 phút. Tỷ lệ I_{10}/I_2 của PE đa phân tán có thể lớn hơn hoặc bằng 7,0. Theo các phương án thực hiện thay thế, tỷ lệ I_{10}/I_2 có thể lớn hơn hoặc bằng 8 trong khi theo các phương án thực hiện khác thì tỷ lệ I_{10}/I_2 có thể lớn hơn 10.

Nhựa PE đa phân tán chứa nhiều hơn một thành phần, thì tốt hơn là ít nhất một trong số các thành phần PE đa phân tán này là polyme có trọng lượng phân tử cao với mạch nhánh dài (thành phần HMW-LCB) trong các điều kiện ràng buộc của quy trình và với các điều kiện ràng buộc sau đối với tổng lượng nhựa PE đa phân tán:

- a. $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI}) > 1,05$ và $< 1,6$;
- b. $M_z(\text{đo được})/M_z(\text{tính toán}) > 1,4$ và $< 3,0$ trong đó M_z (tính toán) được tính toán từ I_2 đo được theo công thức $M_z(\text{tính toán}) = 1,5 * 10^{(5,077 - 0,284 * \log_{10}(I_2))}$;
- c. $I_2 > 8,0\text{g}/10$ phút và $< 15,0\text{g}/10$ phút; và
- d. $\text{CDF}(\text{phân đoạn RI}) > 0,01$ ở $\log_{10}(M_w)$ là 5,5.

Tốt hơn là, thành phần HMW-LCB của PE đa phân tán chứa trong khoảng từ 15% đến 35% tổng trọng lượng nhựa PE đa phân tán, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20% đến 30%, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 23% đến 27%. Thành phần HMW-LCB của PE đa phân tán được điều chế theo cách sao cho đưa được LCB nhiều nhất có thể vào trong quy trình dung dịch. Điều này dẫn đến việc phải vận hành quy trình dung dịch trong các điều kiện có lợi cho sự tạo thành macrome có đầu tận là vinyl (nhiệt độ phản ứng cao và/hoặc sử dụng chất xúc tác có lợi cho kiểu tạo đầu tận này) và có lợi cho sự kết hợp của các macrome này (nồng độ etylen thấp và/hoặc sử dụng chất xúc tác có lợi cho sự kết hợp của các macrome này). Ngoài ra, sử dụng dien làm comonome là hữu ích để làm tăng phân nhánh trong thành phần này. Chi tiết về quy

trình dung dịch sử dụng chất xúc tác có lợi cho phân nhánh mạch dài có thể được tìm thấy trong WO 2007136506.

Theo khía cạnh được ưu tiên khác theo sáng chế, PE đa phân tán chỉ chứa các thành phần I_2 thấp và cao và do đó chứa mức phân bố trọng lượng phân tử (MWD) hai kiểu đo được bằng GPC-LS. Các Fig. 3 và 4 minh họa mức phân bố trọng lượng phân tử (MWD) hai kiểu của nhựa PE đa phân tán được lấy làm ví dụ theo sáng chế. Do vậy, tốt hơn là hỗn hợp như vậy được điều chế trong quy trình bình phản ứng hai giai đoạn. Theo các phương án thực hiện thay thế của sáng chế, nhựa PE đa phân tán có thể được điều chế trong bình phản ứng duy nhất với hai hoặc nhiều chất xúc tác khác nhau, được chọn để thu được các nhựa có trọng lượng phân tử khác nhau nhiều trong cùng các điều kiện của bình phản ứng hoặc, theo phương án thay thế khác, được điều chế bằng cách trộn một hoặc nhiều thành phần có trọng lượng phân tử cao và một hoặc nhiều thành phần có trọng lượng phân tử thấp. Phương pháp điều chế sau không được ưu tiên vì nó làm mất lợi ích của việc trộn sau bình phản ứng. Mặc dù có thể sử dụng nhiều chất xúc tác trong một bình phản ứng, nhưng việc sử dụng này không được ưu tiên vì trọng lượng phân tử khác nhau đòi hỏi hai thành phần thu được một cách dễ dàng trong hai bình phản ứng riêng rẽ có các điều kiện có thể được kiểm soát để có thể có lợi cho việc thu được trọng lượng phân tử mong muốn. Trong trường hợp sản xuất, etylen và hydro được tái chế từ giai đoạn cuối của quy trình và được cấp vào bình phản ứng trong đó thành phần có trọng lượng phân tử cao được điều chế, tốt hơn là loại bỏ hydro bằng một số cách, bao gồm cho nó phản ứng có xúc tác với etylen sau khi tách khí ra khỏi hỗn hợp polyme/dung môi để tạo ra etan hoặc trước khi tách etylen và hydro ra khỏi hỗn hợp dung môi/alpha-olefin.

Tốt hơn là, các polyme có trọng lượng phân tử cao chứa LCB được điều chế bằng chất xúc tác phân tử tạo ra nhựa có mức phân bố trọng lượng phân tử (MWD) tối đa là 3,0 và có khả năng đưa vào LCB và cấu trúc trọng lượng phân tử cao như được mô tả trong các Công bố đơn yêu cầu cấp patent số WO2007/136497, WO2007/136506, WO2007/136495, WO2007/136496, 2007136494, được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn. Các thành phần có trọng lượng phân tử thấp có thể được điều chế bằng chất xúc tác đã biết bất kỳ trong lĩnh vực này để điều chế polyetylen mạch thẳng hoặc về cơ bản là mạch thẳng. Tuy nhiên, polyme có mức phân

bộ trọng lượng phân tử (MWD) $< 2,2$ được ưu tiên. Phân bố comonome đồng nhất, trong trường hợp của comonome etylen- α -olefin, được ưu tiên hơn nữa. Tất cả các mức hàm lượng comonome thông thường và có khả năng có thể được sử dụng trong các phương án khác nhau theo sáng chế và được chọn để phù hợp với các điều kiện bình phản ứng và chất xúc tác được chọn. Do vậy, các phương án khác nhau của PE đa phân tán được sử dụng trong chế phẩm ép đùn theo sáng chế có toàn bộ khoảng tỷ trọng của polyetylen là đã biết trong lĩnh vực này. Tỷ trọng cuối có thể thu được bằng cách kết hợp thích hợp bất kỳ các mức phân bố tỷ trọng trong số các thành phần. Thiết kế của hỗn hợp về tỷ trọng được quy định bởi các đặc tính cần cho ứng dụng cuối đã biết lĩnh vực kỹ thuật này.

Không bị giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tin rằng sự có mặt của LCB trong thành phần có trọng lượng phân tử thấp có rất ít tác dụng với tính năng của hỗn hợp theo sáng chế trong quá trình ép đùn (tức là tải động cơ, mức co hẹp (neck-in), mức kéo giãn, mất ổn định) và các đặc tính của sản phẩm ép đùn và mức LCB bất kỳ trong thành phần có trọng lượng phân tử thấp của PE đa phân tán trong phạm vi của sáng chế.

Do mức phân bố trọng lượng phân tử tương đối rộng của các polyme được xúc tác Zeigler-Natta và crom, tốt hơn là các thành phần có trọng lượng phân tử thấp của hỗn hợp theo sáng chế được điều chế có mức phân bố trọng lượng phân tử (MWD) $< 2,2$ bằng cách sử dụng chất xúc tác phân tử như chất xúc tác hình học cứng bức hoặc các chất xúc tác khác có khả năng tạo ra polyme này như được mô tả trong các patent Hoa Kỳ số 5272236; 5278272; 5582923; và 5733155, và như được mô tả trong các Công bố đơn yêu cầu cấp patent số WO 2007136497, WO 2007136506, WO 2007136495, WO 2007136496, và WO 2007136494. Đó là do lượng lớn phân tử có trọng lượng phân tử thấp có mặt khi phân bố trọng lượng phân tử rộng nhựa được sử dụng gây ra khối ở mức không thể chấp nhận được trong quá trình ép đùn và có thể chiết được hexan ở mức cao trong polyme ép đùn mà có thể là không thể chấp nhận được, đặc biệt là trong các ứng dụng có tiếp xúc với thực phẩm. Khi polyme được điều chế trong quy trình dung dịch ưu tiên là chất xúc tác được sử dụng để điều chế thành phần có trọng lượng phân tử cao có thể tạo ra sản phẩm có trọng lượng phân tử cao chứa mức LCB cao ở nhiệt độ bình phản ứng $> 190^{\circ}\text{C}$ và ở hiệu suất có thể chấp nhận

được. Các chất xúc tác như vậy và các phương pháp sử dụng đã được mô tả trong WO 2007136497, WO 2007136506, WO 2007136495, WO 2007136496, và WO 2007136494.

5. Chi tiết về phương pháp GPC được sử dụng trong bản mô tả này

Để xác định các mô men GPC được sử dụng để xác định đặc điểm hỗn hợp polyme, các công đoạn sau được sử dụng:

Hệ sắc ký bao gồm sắc phổ ở nhiệt độ cao 150°C Waters (Millford, MA) được trang bị bộ dò tán xạ ánh sáng laze 2 góc Precision Detector (Amherst, MA) Model 2040. Góc 15 độ của bộ dò tán xạ ánh sáng được sử dụng để tính toán trọng lượng phân tử. Việc thu thập dữ liệu được thực hiện bằng cách sử dụng phần mềm Viscotek (Houston, TX) TriSEC phiên bản Quản lý dữ liệu DM400 Viscotek kênh 3 và 4. Hệ này được trang bị thiết bị khử khí dung môi trực tuyến của Polymer Laboratories (Shropshire, UK).

Ngăn bằng chuyển được vận hành ở 140°C và ngăn của cột được vận hành ở 150°C. Các cột được sử dụng là 7 cột ALS hỗn hợp 20-micron của Polymer Laboratories. Dung môi được sử dụng là 1,2,4 triclobenzen. Các mẫu được điều chế ở nồng độ là 0,1 gam polyme trong 50 mililit dung môi. Dung môi sắc ký và dung môi điều chế mẫu chứa 200ppm butylat hóa hydroxytoluen (BHT). Cả hai nguồn dung môi này đều được phun nitơ. Các mẫu polyetylen được khuấy nhẹ ở 160°C trong 4 giờ. Thể tích phun được sử dụng là 200 microlit và tốc độ dòng là 1,0 mililit/phút.

Việc hiệu chỉnh bộ cột GPC được thực hiện theo 18 chuẩn polystyren có phân bố trọng lượng phân tử hẹp với trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 580 đến 8400000 được sắp xếp trong 5 hỗn hợp "pha trộn" với ít nhất nhóm mười phân tách giữa các trọng lượng phân tử riêng rẽ. Các chuẩn này được mua của Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Các chuẩn polystyren được điều chế ở 0,025 gam trong 50 mililit dung môi cho các trọng lượng phân tử bằng hoặc lớn hơn 1000000, và 0,05 gam trong 50 mililit dung môi cho các trọng lượng phân tử nhỏ hơn 1000000. Các chuẩn polystyren được hoà tan ở 80°C kết hợp lắc nhẹ trong 30 phút. Các hỗn hợp chuẩn hẹp được chạy đầu tiên và theo trình tự làm giảm thành phần có trọng lượng phân tử cao nhất để làm giảm tới mức tối thiểu sự suy biến. Trọng lượng phân tử đỉnh

chuẩn của polystyren được chuyển hóa thành trọng lượng phân tử của polyetylen bằng cách sử dụng phương trình sau (như được mô tả trong Williams và Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).:

$$M_{\text{polyetylen}} = A \times (M_{\text{polystyren}})^B$$

trong đó M là trọng lượng phân tử, A có giá trị bằng 0,41 và B bằng 1,0. Đa thức lenth thứ 4 được sử dụng để phù hợp với các điểm hiệu chỉnh đương lượng polyetylen tương ứng.

Việc đếm tổng số đĩa của bộ cột GPC được thực hiện bằng Eicosane (được điều chế ở 0,04 g trong 50 mililit TCB và được hòa tan trong 20 phút kết hợp lắc nhẹ.) Số đĩa và tính đối xứng được đo trên thể tích phun 200 microlit theo phương trình sau:

(1) Số đĩa = $5,54 \times (RV \text{ ở trị số cực đại của đỉnh} / (\text{độ rộng của đỉnh ở } 1/2 \text{ chiều cao}))^2$, trong đó RV là thể tích lưu giữ tính theo mililit và độ rộng của đỉnh tính theo mililit.

(2) Tính đối xứng = $(\text{độ rộng phía sau của đỉnh ở một phần mười chiều cao} - RV \text{ ở trị số cực đại của đỉnh}) / (RV \text{ ở trị số cực đại của đỉnh} - \text{độ rộng phía trước của đỉnh ở một phần mười chiều cao})$

trong đó RV là thể tích lưu giữ tính theo mililit và độ rộng của đỉnh tính theo mililit.

Phương pháp hệ để xác định độ lệch nhiều bộ dò được thực hiện theo cách đã được công bố bởi Balke, Mourey, và các đồng tác giả (Mourey and Balke, Chromatography Polym. Chpt. 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt. 13, (1992)), làm tối ưu hóa log MW bộ dò kép tạo ra từ polystyren 1683 rộng của Dow đến hiệu chỉnh cột chuẩn hẹp tạo ra từ đường cong hiệu chỉnh cột hẹp bằng cách sử dụng phần mềm nội bộ. Dữ liệu về trọng lượng phân tử thu được theo cách đã được công bố bởi Zimm (Zimm, B.H., J.Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) và Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). Toàn bộ nồng độ phun được sử dụng để xác định trọng lượng phân tử thu được từ vùng ngắm khúc xạ mẫu và hiệu chỉnh bộ dò chỉ số khúc xạ từ polyme đồng nhất polyetylen mạch thẳng là 115.000 trọng lượng phân tử. Nồng độ sắc ký được đảm bảo đủ thấp để loại bỏ hiệu ứng hệ số virian thứ hai (hiệu ứng nồng độ đối với trọng lượng phân tử).

Để theo dõi độ lệch theo thời gian, có thể chứa thành phần rửa giải (gây ra bởi các thay đổi về sắc phổ) và tốc độ dòng thành phần (gây ra bởi các thay đổi của bơm), đỉnh rửa giải hẹp muộn thường được sử dụng ở dạng "đỉnh đánh dấu". Do vậy, chất đánh dấu tốc độ dòng được thiết lập trên cơ sở sự không khớp đỉnh không khí giữa dung môi của hệ sắc ký được loại khí và mẫu rửa giải trên một trong số các hỗn hợp pha trộn polystyren. Chất đánh dấu tốc độ dòng này được sử dụng để hiệu chỉnh tuyến tính tốc độ dòng cho tất cả các mẫu bằng cách sắp hàng các đỉnh không khí. Sự thay đổi bất kỳ theo thời gian của đỉnh đánh dấu sau đó được cho rằng liên quan đến sự dịch chuyển tuyến tính về cả tốc độ dòng và độ dốc sắc ký.

Để tạo điều kiện thuận lợi độ chính xác cao nhất của phép đo thể tích lưu giữ (RV) của đỉnh đánh dấu dòng, cách điều chỉnh bình phương nhỏ nhất được sử dụng để làm phù hợp với đỉnh của sắc phổ nồng độ chất đánh dấu dòng với phương trình bậc hai. Tiếp theo, đạo hàm thứ nhất của phương trình bậc hai được sử dụng để tìm ra vị trí đỉnh thực. Sau khi hiệu chỉnh hệ này trên cơ sở đỉnh đánh dấu dòng, tốc độ dòng hiệu quả (đo được bằng độ dốc hiệu chỉnh) tính toán được theo Phương trình 1. Trong hệ SEC nhiệt độ cao, chất chống oxy hóa không khớp đỉnh hoặc đỉnh không khí (nếu pha động được loại khí đủ) có thể được sử dụng làm chất đánh dấu dòng hiệu quả. Các dấu hiệu cơ bản của một chất đánh dấu tốc độ dòng hiệu quả là như sau: chất đánh dấu dòng cần phải là đơn phân tán. Chất đánh dấu dòng phải rửa giải gần với tổng thể tích thấm của cột. Chất đánh dấu dòng phải không gây ảnh hưởng cho cửa sổ tích hợp sắc ký mẫu.

(3) Tốc độ dòng hiệu quả = Tốc độ dòng danh nghĩa * Chất đánh dấu dòng hiệu chỉnh/Chất đánh dấu dòng quan sát được

Bộ cột được ưu tiên có cỡ hạt 20 micron và độ xốp "hỗn hợp" để tách một cách thỏa đáng phân tử có trọng lượng phân tử cao nhất thích hợp với yêu cầu bảo hộ. Việc kiểm tra việc tách cột một cách thỏa đáng và tốc độ dịch chuyển thích hợp có thể được thực hiện bằng cách xem xét góc thấp (nhỏ hơn 20 độ) của bộ dò tán xạ ánh sáng trực tuyến trên chuẩn polyetylen có tỷ trọng thấp NBS 1476 áp suất cao. Sắc phổ tán xạ ánh sáng thích hợp phải xuất hiện hai kiểu (đỉnh MW rất cao và đỉnh trọng lượng phân tử vừa phải) với chiều cao đỉnh xấp xỉ tương đương. Cần được tách thỏa đáng bằng cách chứng minh chiều cao vùng lõm giữa hai đỉnh nhỏ hơn một nửa tổng chiều cao đỉnh

LS. Số đĩa cho hệ sắc ký (trên cơ sở eicosan như được mô tả trên đây) cần phải lớn hơn 32000 và tính đối xứng cần phải nằm trong khoảng giá trị từ 1,00 đến 1,12.

6. Điều chế chế phẩm ép đùn polyme

Hỗn hợp được ưu tiên để điều chế chế phẩm ép đùn polyme theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách thích hợp bất kỳ đã biết trong lĩnh vực này bao gồm trộn khô tang quay, nạp theo trọng lượng, trộn dung môi, trộn nóng chảy nhờ hợp chất hoặc ép đùn hỗ trợ, hoặc các cách tương tự cũng như kết hợp chúng. Chế phẩm ép đùn theo sáng chế cũng có thể được trộn với các vật liệu polyme khác như polypropylen, các copolyme etylen áp suất cao như etylvinylaxetat (EVA) và axit etylen acrylic và các vật liệu tương tự, copolyme etylen-styren, chùng nào cấu trúc phân tử và lưu biến cần thiết được chứng minh bằng nhiều bộ dò GPC được duy trì. Hỗn hợp theo sáng chế có thể được sử dụng để gia công vật phẩm và cấu trúc một lớp hoặc nhiều lớp, ví dụ, chất bịt kín, lớp kết dính hoặc lớp tà vẹt. Các vật liệu polyme khác có thể được trộn với hỗn hợp theo sáng chế để cải biến đặc tính gia công, độ bền màng, hàn nhiệt, hoặc sự bám dính đã biết trong lĩnh vực này.

Cả phần LDPE và PE đa phân tán của hỗn hợp được ưu tiên có thể được sử dụng ở dạng được cải biến hóa học và/hoặc vật lý để điều chế hỗn hợp theo sáng chế. Các cải biến này có thể được thực hiện bằng kỹ thuật đã biết bất kỳ như, ví dụ, bằng cách ionome hóa và ghép ép đùn.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng các chất phụ gia như chất chống oxy hóa (ví dụ, các phenolic chống lão hóa như Irganox® 1010 hoặc Irganox® 1076 do Ciba Geigy cung cấp), phosphit (ví dụ, Irgafos® 168 cũng do Ciba Geigy cung cấp), các chất phụ gia bám dính (ví dụ, PIB), Standostab PEPQ™ (do Sandoz cung cấp), chất màu, chất tạo màu, chất độn, và các chất tương tự cũng có thể chứa trong chế phẩm ép đùn polyme etylen theo sáng chế, đến mức mà chúng không gây ảnh hưởng cho mức hạ xuống cao và mức mức co hẹp (neck-in) gần như giảm. Tốt hơn là, các hỗn hợp này không chứa hoặc chỉ chứa lượng chất chống oxy hóa hạn chế vì các hợp chất này có thể gây ảnh hưởng cho sự bám dính với lớp nền này. Vật phẩm được gia công từ hỗn hợp theo sáng chế hoặc bằng cách sử dụng hỗn hợp theo sáng chế có thể còn chứa các chất phụ gia để tăng cường đặc tính chống dính và hệ số ma sát bao gồm,

nhưng không chỉ giới hạn ở, silic đioxit được xử lý và không được xử lý, bột talc, canxi cacbonat, và đất sét, cũng như các amit của axit béo bậc một, bậc hai và được thể, chất chống dính trực lẫn tôi, chất tạo lớp phủ silicon, v.v.. Các chất phụ gia khác cũng có thể được bổ sung để tăng cường đặc tính chống tạo mù của, ví dụ, màng đúc trong suốt được mô tả, ví dụ, bởi Niemann trong US 4486552, được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn. Các chất phụ gia khác nữa như các hợp chất amoni bậc bốn riêng rẽ hoặc kết hợp với etylen-axit acrylic (EAA) hoặc các polyme chức năng khác cũng có thể được bổ sung để tăng cường đặc tính chống tĩnh điện của lớp phủ, sản phẩm và màng theo sáng chế và cho phép, ví dụ, đóng gói hoặc gia công các hàng hóa nhạy điện. Các polyme chức năng khác như anhydrit maleic được ghép polyetylen cũng có thể được bổ sung để tăng cường sự bám dính, đặc biệt là lớp nền phân cực. Các ví dụ khác nữa về polyetylen chức hóa có thể tùy ý được bổ sung vào các phương án của chế phẩm ép đùn trong bản mô tả này bao gồm: các copolyme của etylen và axit carboxylic chưa bão hòa etylen như axit acrylic và axit metacrylic; các copolyme của etylen và các este của axit carboxylic như vinyl axetat; polyetylen được ghép với axit carboxylic chưa bão hòa hoặc anhydrit của axit carboxylic như anhydrit maleic. Các ví dụ cụ thể về các polyetylen chức hóa như vậy có thể bao gồm, copolyme etylen/vinyl axetat (EVA), copolyme etylen/axit acrylic (EAA), copolyme etylen/axit metacrylic (EMAA), các muối từ chúng (ionome), các polyetylen được ghép với anhydrit maleic (MAH) khác nhau như polyetylen áp suất cao được ghép MAH có tỷ trọng thấp, copolyme etylen α -olefin mạch nhánh mạch thẳng không đồng nhất (thường được dùng để chỉ polyetylen mạch thẳng có tỷ trọng thấp và polyetylen có tỷ trọng cực thấp), copolyme etylen α -olefin mạch nhánh mạch thẳng đồng nhất, copolyme etylen α -olefin về cơ bản là mạch thẳng, và HDPE.

Các cấu trúc nhiều lớp chứa hỗn hợp theo sáng chế có thể được gia công bằng các cách bất kỳ đã biết bao gồm ép đùn đồng thời, dát mỏng và các cách tương tự và kết hợp của chúng. Ngoài ra, hỗn hợp theo sáng chế có thể được sử dụng trong vận hành ép đùn đồng thời trong đó vật liệu hạ xuống cao hơn được sử dụng gần như "mang" một hoặc nhiều vật liệu hạ xuống thấp hơn. Cụ thể là, các hỗn hợp theo sáng chế rất phù hợp để mang vật liệu hạ xuống thấp hơn.

Chế phẩm ép đùn polyme etylen theo sáng chế, ở dạng cấu trúc một lớp hoặc nhiều lớp, có thể được sử dụng để tạo ra lớp phủ ép đùn, sản phẩm ép đùn và màng đúc ép đùn như đã biết thông thường trong lĩnh vực này. Khi hỗn hợp theo sáng chế được sử dụng cho mục đích tạo lớp phủ hoặc trong các cấu trúc nhiều lớp, lớp nền hoặc các lớp vật liệu liên kề có thể là phân cực hoặc không phân cực bao gồm, ví dụ, nhưng không chỉ giới hạn ở, sản phẩm giấy, kim loại, gốm, thủy tinh và các polyme khác, đặc biệt là các polyolefin khác, và kết hợp của chúng. Đối với việc tạo sản phẩm ép đùn, các vật phẩm khác nhau có khả năng được gia công bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, đệm lót trong tủ lạnh, dây và vỏ bọc cáp, lớp phủ dây, đường ống y tế và ống dẫn nước, trong đó các đặc tính vật lý của hỗn hợp là thích hợp cho mục đích này. Màng đúc ép đùn gia công từ hỗn hợp theo sáng chế hoặc bằng hỗn hợp theo sáng chế cũng có thể có khả năng được sử dụng trong bao gói thực phẩm và các ứng dụng bọc căng công nghiệp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau minh họa một số phương án cụ thể theo sáng chế, nhưng cần phải hiểu rằng sáng chế không giới hạn ở các phương án cụ thể được nêu.

Nhựa PE đa phân tán được sử dụng trong Ví dụ theo sáng chế ("Ví dụ theo sáng chế") 1-8 và các nhựa không theo sáng chế khác được sử dụng trong Ví dụ so sánh ("Ví dụ so sánh") A-C

Bảng 1 tóm tắt các giá trị I_2 , I_{10} và tỷ lệ I_{10}/I_2 của nhựa PE đa phân tán 1-8, được gia công trong dạng bình phản ứng kép với thành phần trọng lượng phân tử cao, phân nhánh mạch dài, và nhựa polyetylen mạch thẳng của Ví dụ so sánh A-C. Bảng 1 còn chỉ ra các chất xúc tác được sử dụng trong điều chế nhựa của Ví dụ theo sáng chế 1-8 cũng như polyme với lượng không đáng kể được điều chế bằng chất xúc tác có trọng lượng phân tử cao dưới dạng phần trăm của tổng trọng lượng polyme.

Điều chế các polyme:

Các copolyme etylen-octen được điều chế bằng cách sử dụng hai bình phản ứng dạng thùng được khuấy liên tục (CST) được nối song song. Mỗi bình phản ứng được nạp đầy bằng thủy lực và được cài đặt để vận hành trong các điều kiện trạng thái ổn định. Nhựa của Ví dụ theo sáng chế 1-8 được gia công trong bình phản ứng kép vận

hành kiểu song song, các điều kiện của bình được lập thành bảng trong các Fig.1 và 2. Mẫu bình phản ứng cơ bản được điều chế bằng cách cho các monome, dung môi, chất xúc tác, chất đồng xúc tác, và MMAO chảy vào bình phản ứng cơ bản theo các điều kiện quy trình được thể hiện trên Fig.1. Mẫu bình phản ứng thứ cấp được điều chế bằng cách cho chảy dòng riêng rẽ của các monome, dung môi, chất xúc tác, chất đồng xúc tác, và MMAO theo các điều kiện quy trình được thể hiện trên Fig.2. Các dòng trong bình phản ứng kép được kết hợp sau bình phản ứng và được trộn, khử bay hơi và tạo viên tròn cùng nhau. Các nhựa của Ví dụ so sánh A và B được gia công trong dạng bình phản ứng duy nhất bằng cách sử dụng đúng bình phản ứng cơ bản. Dung môi cho các phản ứng polyme hoá là hỗn hợp hydrocacbon (SBP 100/140) được mua từ Shell Chemical Company và được tinh chế qua tầng sàng phân tử 13-X trước khi sử dụng. Trừ khi có chỉ dẫn khác, tất cả các chất phản ứng được xử lý trong các điều kiện kỹ khí bằng cách sử dụng các phương pháp chuẩn để xử lý các vật liệu cực nhạy không khí và nước.

Các dung môi được loại khí và làm khô trên sàng phân tử trước khi sử dụng.

Bảng 1A

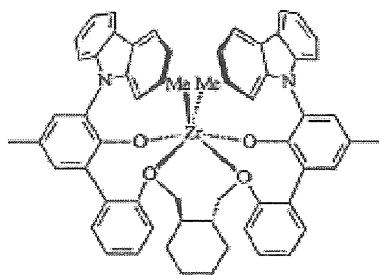
Ví dụ theo sáng chế 1-8	Chất xúc tác: HMW/LMW	% HMW (không đáng kể)	I ₂ (g/10 phút)	I ₁₀ (g/10 phút)	I ₁₀ /I ₂
1	A/B	25	14,3	126	8,8
2	A/C	25	11,7	123	10,5
3	A/C	35	11,2	146	13,1
4	D/C	25	12,7	125	9,9
5	D/C	35	11,4	141	12,4
6	E/C	25	12,1	191	15,8
7	E/C	35	10,7	258	24,1
8	A+DDE/C	25	13,8	101	7,3

Bảng 1B

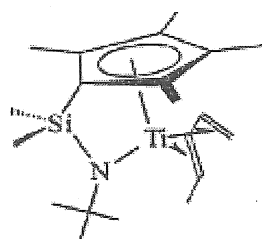
Ví dụ so sánh A-C	Chất xúc tác: HMW/LMW	% HMW (không đáng kể)	I ₂ (g/10 phút)	I ₁₀ (g/10 phút)	I ₁₀ /I ₂
A	A	*	11,2	86	7,7
B	D	*	19,9	132	6,6
C	—	--	12,0	67	5,6

* nhựa một thành phần

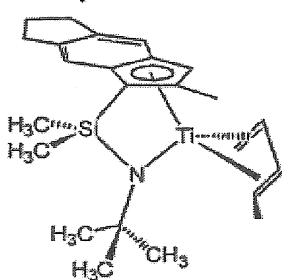
Đối với Ví dụ theo sáng chế 8, 1, 9-decadien (được thể hiện là +DDE trong bảng 1A) được nạp với tốc độ 11,8 g/giờ. Các chất xúc tác A, C-E được sử dụng để gia công nhựa Ví dụ theo sáng chế 1-8 và Ví dụ so sánh A-B trong các Bảng 1A và 1B như sau:



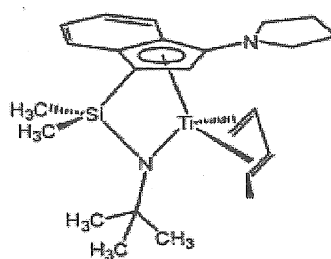
Chất xúc tác A



Chất xúc tác C



Chất xúc tác D



Chất xúc tác E

Chất xúc tác A có thể được điều chế bằng cách sử dụng quy trình đã được mô tả trong WO 2007136497 (và các tài liệu tham khảo trong đó). Chất xúc tác B là chất xúc tác dạng Ziegler không đồng nhất được điều chế về cơ bản theo US 4612300 (Ví dụ P) bằng cách bổ sung liên tục vào thể tích Isopar E, huyền phù đặc của magie clorua khan trong Isopar E, dung dịch EtAlCl₂ trong hexan, và dung dịch Ti(O-*i*Pr)₄ trong Isopar E, để thu được hỗn hợp chứa nồng độ magie là 0,17M và tỷ lệ của Mg/Al/Ti là 40/12/3. Sau đó, lượng nhỏ hỗn hợp này chứa 0,064mmol Ti được xử lý bằng dung dịch Et₃Al

loãng để tạo ra chất xúc tác hoạt tính với tỷ lệ Al/Ti cuối là 8/1. Chất xúc tác C có thể được điều chế bằng cách sử dụng quy trình đã được mô tả trong US 5512693. Chất xúc tác D có thể được điều chế bằng cách sử dụng quy trình đã được mô tả trong WO 9849212 và chất xúc tác E có thể được điều chế bằng cách sử dụng quy trình đã được mô tả trong WO 9806727. Chất đồng xúc tác là bis(được hydro hóa tallowalkyl)metylamoni tetrakis(pentaflorophenyl)borat có thể được điều chế bằng cách sử dụng quy trình đã được mô tả trong US 5919983. Nhựa của Ví dụ so sánh C là nhựa polyetylen đồng nhất thương phẩm mua từ ExxonMobil.

Hệ số nóng chảy (I_2) được đo ở 190°C trong điều kiện tải trọng là 2,16 kg theo ASTM D-1238-03. Hệ số nóng chảy (I_{10}) được đo ở 190°C trong điều kiện tải trọng là 10,0 kg theo ASTM D-1238-03.

Các Bảng 2A và 2B tóm tắt dữ liệu GPC đối với nhựa của Ví dụ theo sáng chế 1-8 và Ví dụ so sánh A-C được minh họa trong các Bảng 1 A và IB.

Bảng 2A

Ví dụ theo sáng chế 1-8	M_n	M_w	M_z	MWD	M_z/M_w	M_z (tính toán)	M_z/M_n (tính toán)	M_w (tuyệt đối)/ M_w (RI)
1	6,550	49,450	143,400	7,550	2,900	84168	1,704	1,14
2	21,430	64,490	200,500	3,009	3,109	89004	2,253	1,16
3	18,560	60,360	174,700	3,252	2,894	90158	1,938	1,17
4	16,990	60,660	199,000	3,570	3,281	87116	2,284	1,07
5	15,430	55,150	153,500	3,574	2,783	89796	1,709	1,16
6	13,470	61,270	226,700	4,549	3,700	88306	2,567	1,09
7	6,370	54,640	227,300	8,578	4,160	91358	2,488	1,06
8	9,370	47,770	138,700	5,098	2,903	84990	1,632	1,51

Bảng 2B

Ví dụ so sánh A-C	M_w	M_z	MWD	M_z/M_w	M_z (tính toán)	M_z/M_n (tính toán)	M_w (tuyệt đối)/ M_w (RI)
-------------------	-------	-------	-----	-----------	-------------------	-----------------------	-------------------------------

A	31,020	51,130	105,500	1,648	2,063	90204	1,170	1,23
B	21,680	48,590	80,700	2,241	1,661	76620	1,053	1,13
C	20,740	52,320	93,800	2,52	1,79	88490	1,06	1,06

Các Bảng 3A-3B tóm tắt một số thông số quan trọng đối với nhựa của Ví dụ theo sáng chế và nhựa của Ví dụ so sánh trong các Bảng 1A-1B.

Bảng 3A

Ví dụ theo sáng chế 1-8	$F = M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI})$	$Z = M_z/M_z(\text{tính toán})$	$R = \text{CDF}(\text{RI})$ phân đoạn ở $\log_{10}(M_w) = 5,5$	$I_2(\text{g}/10 \text{ phút})$
1	1,14	1,704	0,0158	14,3
2	1,16	2,253	0,0361	11,7
3	1,17	1,938	0,0266	11,2
4	1,07	2,284	0,0282	12,7
5	1,16	1,709	0,0188	11,4
6	1,09	2,567	0,0426	12,1
7	1,06	2,488	0,0361	10,7
8	1,51	1,632	0,0152	13,8

Bảng 3B

Ví dụ so sánh A-C	$F = M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI})$	$Z = M_z/M_z(\text{tính toán})$	$R = \text{CDF}(\text{RI})$ phân đoạn ở $\log_{10}(M_w) = 5,5$	$I_2(\text{g}/10 \text{ phút})$
A	1,23	1,170	0,0048	11,2
B	1,13	1,053	0,0008	11,0
C	1,06	1,06	0,0011	12,0

Mỗi nhựa PE đa phân tán của Ví dụ theo sáng chế 1-8 và nhựa của Ví dụ so sánh A-C được thể hiện trong các Bảng 1A-1B được sử dụng để điều chế hỗn hợp hỗn hợp ép đùn. Mỗi polyetylen của Ví dụ và Ví dụ so sánh được thể hiện trong các Bảng 1A-1B được trộn với 4% trọng lượng LDPE. Nhựa LDPE được sử dụng trong các Ví

dụ và Ví dụ so sánh về chế phẩm ép đùn được thể hiện trong các Bảng 4A-4B được mô tả, bao gồm quy trình gia công nhựa LDPE, trong Công bố đơn quốc tế số WO 2005/023912. Đặc biệt hơn, nhựa LDPE được sử dụng có thể mua từ The Dow Chemical Company như LDPE 662i, (có I_2 bằng 0,45g/10 phút, tỷ trọng bằng 0,919 g/cm³, và M_w (tuyệt đối)/ M_w (GPC) bằng 3,5). Mỗi chế phẩm ép đùn của Ví dụ theo sáng chế 1-8 và chế phẩm ép đùn của Ví dụ so sánh A-C trong các Bảng 4A-4B và 5A-5B được tạo ra bằng cách sử dụng các PE đa phân tán của Ví dụ theo sáng chế 1-8 và nhựa của Ví dụ so sánh A-C được đánh số tương ứng được minh họa trong các Bảng 1A-1B.

Bảng 4A-4B cung cấp các hệ số nóng chảy (I_2) của hỗn hợp chế phẩm ép đùn sau khi trộn khô nhưng trước khi ép đùn, chỉ khác là hỗn hợp của Ví dụ so sánh C (cả hỗn hợp được tính toán lẫn hỗn hợp đo được), I_2 được tính toán bằng cách sử dụng phương trình sau:

$$\text{Log}_{10}(\text{MI}) = f_{\text{LDPE}} \cdot \text{log}_{10}(I_2(\text{LDPE})) + f_{\text{tuyến tính}} \cdot \text{log}_{10}(I_2(\text{Tuyến tính}))$$

$\text{MI} = 10^{\text{log}(I_2)}$, trong đó f_{LDPE} là phần trọng lượng của LDPE và $f_{\text{tuyến tính}}$ là phần trọng lượng của nhựa mạch thẳng, và trong đó $f_{\text{LDPE}} + f_{\text{tuyến tính}} = 1,0$.

Bảng 4A

Ví dụ theo sáng chế 1-8	I_2 (g/10 phút) (tính toán)
1	12,5
2	10,3
3	9,85
4	11,1
5	10,0
6	10,6
7	9,43
8	12,0

Bảng 4B

Ví dụ so sánh A-C	I_2 (g/10 phút)(tính toán) - I_2 (gf/10 phút)(đo được)
-------------------	--

A	9,85
B	17,1
C	10,5-10,5

Các Bảng 5A-5B tóm tắt các đặc tính gia công của chế phẩm ép đùn của Ví dụ theo sáng chế 1-8 và chế phẩm ép đùn của Ví dụ so sánh A-C trong đó Amps, Melt T (nhiệt độ nóng chảy tính theo °C, HP (sức ngựa) và Press (áp suất) là các thông số vận hành của lớp phủ và trong đó DD là hạ tính theo ft/phút).

Bảng 5 A

Chế phẩm ép đùn của Ví dụ theo sáng chế 1-8	Mức co hẹp (neck-in) (inso) ở		DD	HP	Amps	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Áp suất (psi)
	440 fpm	880 fpm					
1	4,375	4,000	1500+	35	126	313	1135
2	3,625	3,500	1250	20	75	319	863
3	3,750	3,750	1275	22	78	318	766
4	3,500	3,375	1500+	28	101	315	1105
5	4,000	4,125	1500+	15	55	320	588
6	3,625	3,625	1500+	16	58	317	695
7	4,250	4,250	1500+	17	62	316	655
8	3,750	3,750	1500+	26	94	316	937

Bảng 5B

Chế phẩm ép đùn của Ví dụ so sánh A-C	Mức co hẹp (neck-in) (inso) ở		DD	HP	Amp	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Áp suất (psi)
	440fpm	880fpm					
A	4,250	4,000	1500+	34	121	317	1227
B	4,500	4,125	1500+	30	111	316	994
C	6,375	5,875	1500	40	143	323	1803

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Nhựa polyetylen đa phân tán chứa thành phần có trọng lượng phân tử cao, có mạch nhánh dài, trong đó nhựa polyetylen đa phân tán này khác biệt ở chỗ:

- a) $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI}) > 1,05$ và $< 1,6$;
- b) $M_z(\text{đo được})/M_z(\text{tính toán}) > 1,4$ và $< 3,0$, trong đó $M_z(\text{tính toán})$ được tính toán từ I_2 đo được theo công thức $M_z(\text{tính toán}) = 1,5 \cdot 10^{(5,077 - 0,284 \cdot \log_{10}(I_2))}$;
- c) $I_2 > 8,0\text{g}/10$ phút và $< 15,0\text{g}/10$ phút;
- d) $\text{CDF}(\text{phân đoạn RI}) > 0,01$ ở $\log_{10}(M_w)$ là 5,5; và
- e) tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,860 đến 0,965 g/cm³.

2. Chế phẩm ép đùn chứa polyetylen đa phân tán với lượng nằm trong khoảng từ 80% đến 98% và polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 20%, trong đó nhựa polyetylen đa phân tán chứa thành phần có trọng lượng phân tử cao, có mạch nhánh dài và trong đó nhựa polyetylen đa phân tán này khác biệt ở chỗ:

- a) $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI}) > 1,05$ và $< 1,6$;
- b) $M_z(\text{đo được})/M_z(\text{tính toán}) > 1,4$ và $< 3,0$ trong đó $M_z(\text{tính toán})$ được tính toán từ I_2 đo được theo công thức $M_z(\text{tính toán}) = 1,5 \cdot 10^{(5,077 - 0,284 \cdot \log_{10}(I_2))}$;
- c) $I_2 > 8,0\text{g}/10$ phút và $< 15,0\text{g}/10$ phút;
- d) $\text{CDF}(\text{phân đoạn RI}) > 0,01$ ở $\log_{10}(M_w)$ là 5,5; và
- e) tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,860 đến 0,965 g/cm³; và khác biệt ở chỗ, LDPE có I_2 nhỏ hơn 10g/10 phút và lớn hơn 0,2g/10 phút, và $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI}) > 2,0$.

3. Chế phẩm ép đùn theo điểm 2, trong đó chế phẩm này chứa polyetylen đa phân tán với lượng nằm trong khoảng từ 91% đến 97% và LDPE với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 9%, trong đó nhựa polyetylen đa phân tán chứa thành phần có trọng lượng phân tử cao, có mạch nhánh dài và trong đó nhựa polyetylen đa phân tán này khác biệt ở chỗ:

- a) $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI}) > 1,10$ và $< 1,20$;
- b) $M_z(\text{đo được})/M_z(\text{tính toán}) > 1,5$ và $< 2,5$;
- c) $I_2 > 9,0\text{g}/10$ phút và $< 12,0\text{g}/10$ phút;
- d) $\text{CDF}(\text{phân đoạn RI}) > 0,02$ ở $\log_{10}(M_w)$ là 5,5; và
- e) mức phân bố trọng lượng phân tử (MWD) $> 3,0$ và $< 3,5$; và

khác biệt ở chỗ, LDPE có I_2 nhỏ hơn 1,0g/10 phút và lớn hơn 0,3g/10 phút, và $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI})$ là $> 3,2$.

4. Vật phẩm bao gồm ít nhất một lớp chế phẩm ép đùn polyme etylen, trong đó chế phẩm ép đùn này chứa polyetylen đa phân tán với lượng nằm trong khoảng từ 80% đến 98% và LDPE với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 20%, trong đó nhựa polyetylen đa phân tán chứa thành phần có trọng lượng phân tử cao, có mạch nhánh dài và trong đó nhựa polyetylen đa phân tán này khác biệt ở chỗ:

- a) $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI}) > 1,05$ và $< 1,6$;
 - b) $M_z(\text{đo được})/M_z(\text{tính toán}) > 1,4$ và $< 3,0$ trong đó $M_z(\text{tính toán})$ được tính toán từ I_2 đo được theo công thức $M_z(\text{tính toán}) = 1,5 * 10^{(5,077 - 0,284 * \log_{10}(I_2))}$;
 - c) $I_2 > 8,0\text{g}/10\text{ phút}$ và $< 15,0\text{g}/10\text{ phút}$;
 - d) $\text{CDF}(\text{phân đoạn RI}) > 0,01$ ở $\log_{10}(M_w)$ là 5,5; và
 - e) tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,860 đến 0,965 g/cm³; và
- khác biệt ở chỗ, LDPE có I_2 nhỏ hơn 10g/10 phút và lớn hơn 0,2g/10 phút, và $M_w(\text{tuyệt đối})/M_w(\text{RI}) > 2,0$.

5. Vật phẩm theo điểm 4, trong đó vật phẩm này ở dạng sản phẩm ép đùn có biên dạng, lớp phủ ép đùn trên lớp nền hoặc màng đúc ép đùn.

6. Vật phẩm theo điểm 5, trong đó vật phẩm này là lớp phủ ép đùn trên lớp nền và lớp nền là vải dệt hoặc vải không dệt.

7. Vật phẩm theo điểm 4, trong đó ít nhất một lớp chế phẩm ép đùn polyme etylen là lớp chất bịt kín, lớp chất kết dính, lớp chống lại các tác động xấu, hoặc bề mặt chống dính.

8. Vật phẩm theo điểm 7, trong đó vật phẩm này là lớp chất bịt kín và tỷ trọng của polyetylen đa phân tán nhỏ hơn 0,915g/cm³.

9. Vật phẩm theo điểm 7, trong đó vật phẩm này là bề mặt chống dính và tỷ trọng của polyetylen đa phân tán lớn hơn 0,940g/cm³.

Điều kiện vận hành đối với bình phản ứng sơ cấp

IE 1-8 & CE A-B	Dung môi Kg/giờ	C ₂ H ₄ Kg/giờ	H ₂ Scm ^a	C ₈ H ₁₆ Kg/giờ	T °C	Nồng độ Cat. b Mmol/L	Tốc độ dòng Cat. g/giờ	Nồng độ Cocat. Mmol/L	Tốc độ dòng Cocat. g/giờ	Nồng độ MMAO	Tốc độ dòng MMAO g/giờ	Mức chuyển hóa C ₂ H ₄ (%)
1	9,5	1,51	20,0	0,42	185	0,146	20	0,146	25	5,84	25	90
2	9,3	1,24	3,0	0,93	175	0,146	47	0,146	57	5,84	130	90
3	12,0	1,94	15,0	0,85	185	0,146	62	0,146	76	5,84	100	90
4	11,0	1,25	1,0	0,80	125	0,302	85	0,302	102	5,84	25	90
5	12,0	2,00	30,0	0,70	135	0,302	85	0,302	100	5,84	25	90
6	11,0	1,25	2,5	1,75	135	0,227	52	0,227	43	5,84	35	90
7	12,5	1,99	22,5	1,35	136	0,227	31	0,227	37	5,84	35	90
8	12,0	1,65	75,0	0,53	185	0,146	52	0,146	62	5,84	150	92
A	32,0	6,09	310	2,10	185	0,146	70	0,146	85	5,84	150	89
B	33,3	5,50	327	1,45	135	0,302	227	0,302	272	5,84	50	90

a SCCM=cm³/phút chuẩn. b Nồng độ của chất xúc tác ("Cat.", chất đồng xúc tác ("Cocat.") và MMAO được biểu diễn ở dạng đơn vị mmol/l của kim loại tương ứng trong dung dịch được nạp

FIG. 1

Điều kiện vận hành đối với bình phản ứng thứ cấp

IE 1-8 & CE A-B	Dung môi Kg/giờ	C ₂ H ₄ Kg/giờ	H ₂ Scm ^a	C ₈ H ₁₆ Kg/giờ	T °C	Nồng độ Cat. b Mmol/L	Tốc độ dòng Cat. g/giờ	Nồng độ Cocat. Mmol/L	Tốc độ dòng Cocat. g/giờ	Nồng độ MMAO	Tốc độ dòng MMAO g/giờ	Mức chuyển hóa C ₂ H ₄ (%)
1	25,0	4,67	275	6,0	185	0,2	-	-	-	-	-	91
2	27,0	4,76	120	1,3	135	0,94	56	0,94	67	5,84	150	90
3	25,0	4,05	135	1,25	135	0,94	55	0,94	66	5,84	165	90
4	27,0	4,76	125	1,2	135	0,94	60	0,94	138	5,84	50	90
5	25,0	4,05	160	1,15	136	0,94	45	0,94	54	5,84	70	90
6	27,0	4,76	205	1,3	135	0,94	32	0,94	38	5,84	30	90
7	25,0	4,05	425	1,75	135	0,94	34	0,94	40	5,84	10	90
8	27,0	4,50	90	1,60	135	0,94	39	0,94	47	5,84	55	90
A	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
B	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

a SCCM=cm³/phút chuẩn. b Nồng độ của chất xúc tác ("Cat.", chất đồng xúc tác ("Cocat.") và MMAO được biểu diễn ở dạng đơn vị mmol/l của kim loại tương ứng trong dung dịch được nạp

FIG. 2

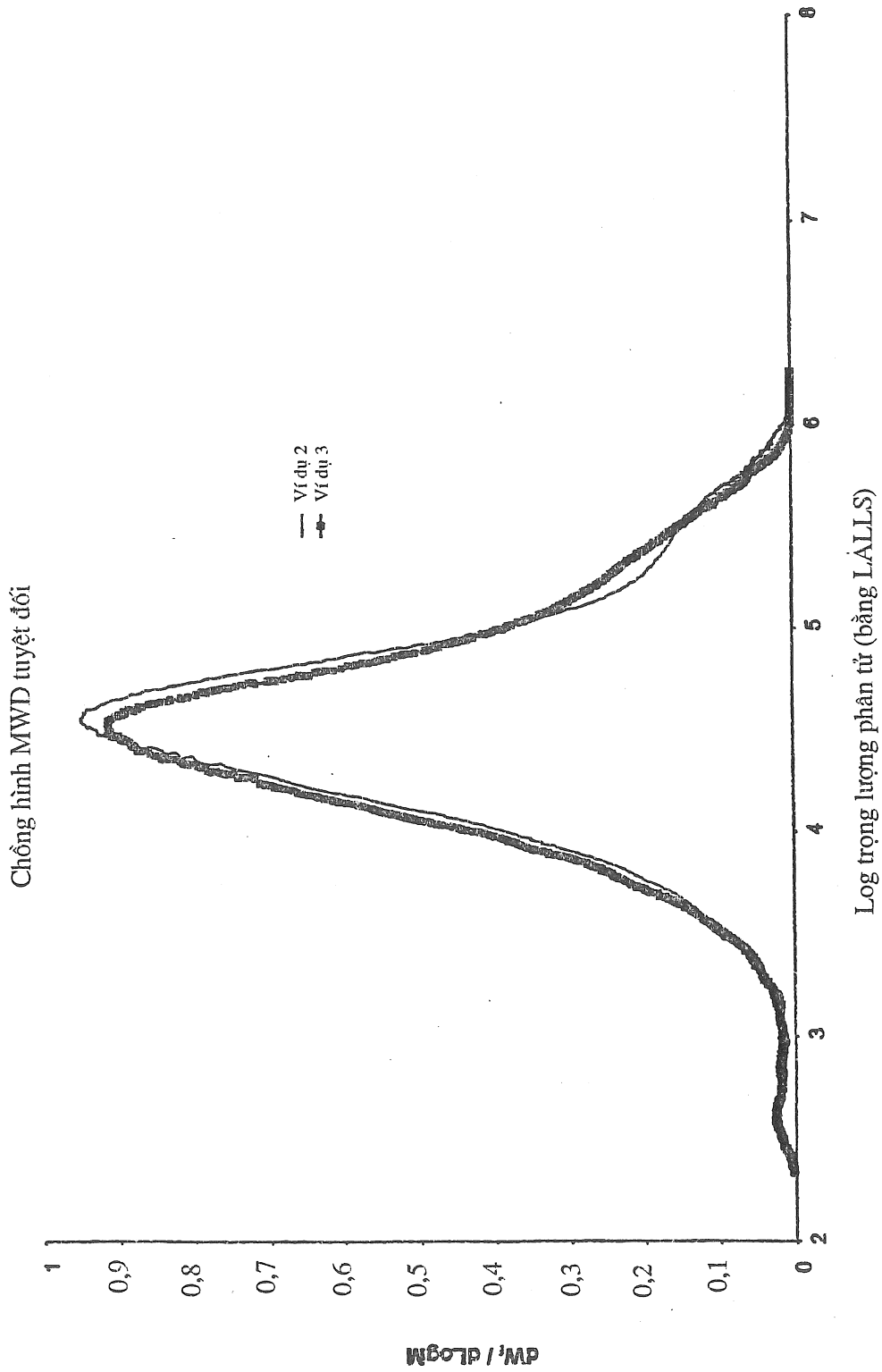


FIG. 3

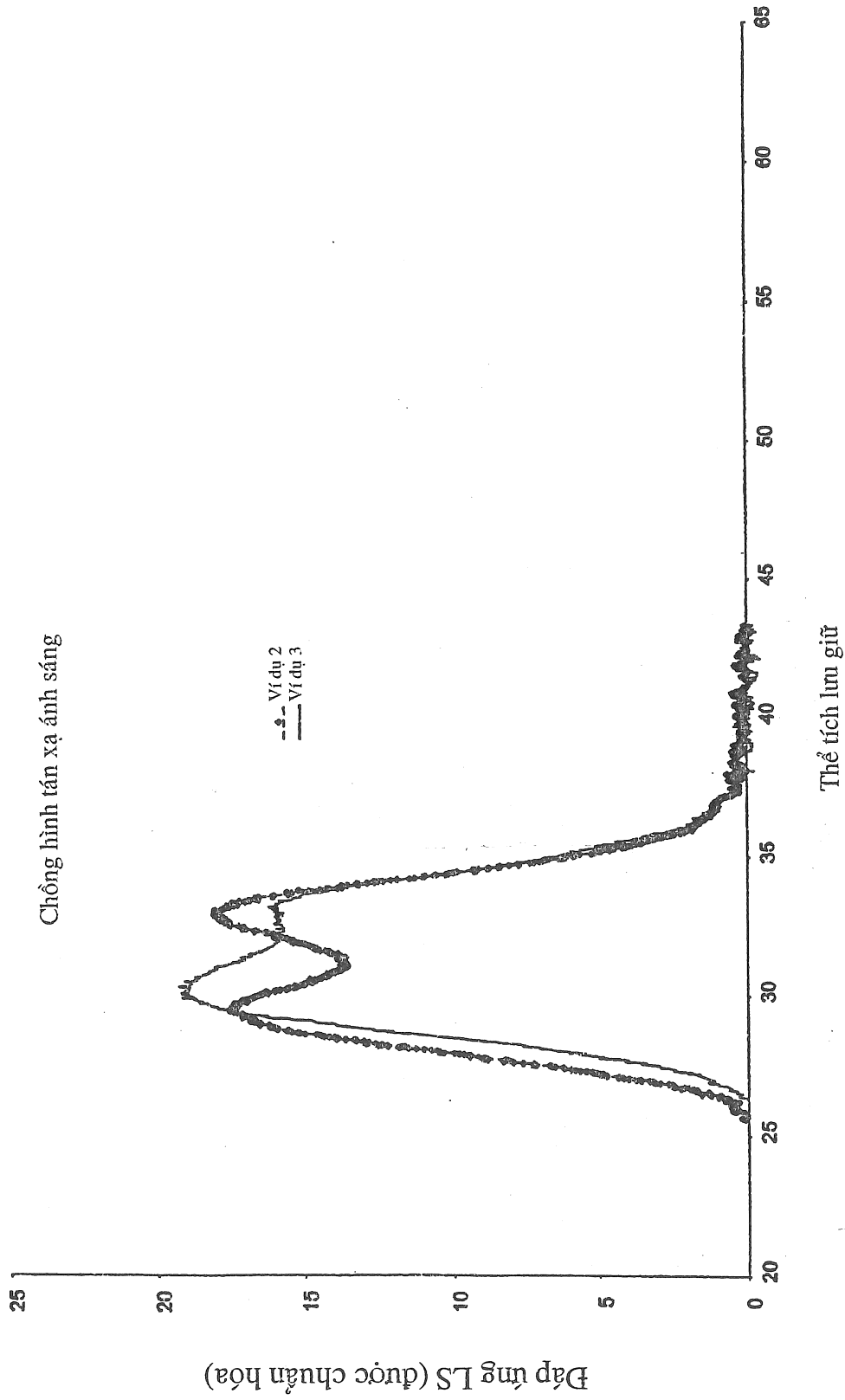


FIG. 4

Phân đoạn dò tích tụ khúc xạ kế

