



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0035907

(51)⁷ C08F 2/00; C08F 2/01; C08L 23/06; (13) B
C08F 2/18; C08J 5/18; C08L 23/04;
B01J 19/00; C08F 2/12

(21) 1-2019-01525

(22) 11/09/2017

(86) PCT/EP2017/072685 11/09/2017

(87) WO2018/046712 15/03/2018

(30) 16188347.5 12/09/2016 EP

(45) 26/06/2023 423

(43) 25/07/2019 376A

(73) 1. THAI POLYETHYLENE CO., LTD. (TH)

1 Siam Cement Rd., Bangsue Sub-District, Bangsue District, Bangkok, 10800, Thailand

2. SCG CHEMICALS CO., LTD. (TH)

1 Siam Cement Road, Bangsue Sub-district, Bangsue District, Bangkok, 10800, Thailand

(72) JARUMANEEROJ, Chatchai (TH); TRAISILANUN, Saranya (TH);

CHEEVASRIRUNGRUANG, Watcharee (TH); TIYAPIBOONCHAIYA, Piyawan (TH).

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

(54) HỖN HỢP POLYETYLEN ĐA HÌNH THÁI VÀ TẤM LÀM BẰNG HỖN HỢP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen đa hình thái được sản xuất bằng quy trình sản xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái trong hệ thống thiết bị phản ứng dùng cho quy trình polyme hoá polyetylen đa hình thái, hệ thống thiết bị phản ứng này bao gồm: (a) thiết bị phản ứng thứ nhất; (b) thiết bị loại bỏ hydro được bố trí giữa thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai có ít nhất một thùng nối với thiết bị giảm áp, tốt hơn là được chọn từ bơm chân không, máy nén, quạt gió, máy phun hoặc tổ hợp của chúng, thiết bị giảm áp này cho phép để điều chỉnh áp suất vận hành đến áp suất nằm trong khoảng từ 100 - 200 kPa (áp suất tương đối - abs); (c) thiết bị phản ứng thứ hai; và (d) thiết bị phản ứng thứ ba.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hệ thống thiết bị phản ứng dùng cho quy trình polyme hoá polyetylen đa hình thái, quy trình sản xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái bằng cách sử dụng hệ thống thiết bị phản ứng này, hỗn hợp polyetylen đa hình thái thu được bằng quy trình này, và tấm làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu về nhựa polyetylen đang ngày càng gia tăng trong nhiều ứng dụng. Vì tính năng cao cần thiết của polyetylen đối với một chất dẻo tương đối mới, công nghệ polyme hoá đã và đang được phát triển để hỗ trợ việc tạo ra vật liệu polyme mới. Nhằm cân bằng khả năng xử lý và các đặc tính vật lý của copolyme etylen, việc phát triển quy trình polyme hoá đa hình thái đã và đang được nghiên cứu.

Trong lĩnh vực kỹ thuật này, quy trình polyme hoá polyetylen đa hình thái được dùng để tạo ra các polyme có trọng lượng phân tử khác nhau bằng cách tạo ra mỗi phân đoạn nhựa trong các thiết bị phản ứng riêng rẽ. Phân đoạn có trọng lượng phân tử thấp được tạo ra trong thiết bị phản ứng bằng cách sử dụng hydro với lượng dư để kiểm soát trọng lượng phân tử của polyme thích hợp nhằm tạo ra khả năng xử lý tốt của polyme thành phẩm.

Phân đoạn có trọng lượng phân tử cao mà tác động đến các đặc tính vật lý và được tạo ra trong các điều kiện polyme hoá với nồng độ hydro thấp. Trong lĩnh vực kỹ thuật này, đã biết rằng tốt hơn là polyme có trọng lượng phân tử thấp được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Để thu được polyme đa hình thái có các đặc tính vật lý tốt, toàn bộ hydro từ thiết bị phản ứng thứ nhất cần được loại bỏ trước khi polyme đã được polyme hóa ở dạng huyền phù đặc được đưa đến thiết bị phản ứng thứ hai, nơi xảy ra quá trình tạo ra polyme có trọng lượng phân tử cao.

US2010/0092709 A1 mô tả quy trình sản xuất copolyme polyetylen hai hình thái. Quy trình polyme hoá trong thiết bị phản ứng thứ hai được vận hành ở nhiệt độ cao với tỷ lệ giữa comonome và etylen thấp và tỷ lệ giữa hydro và etylen thấp để thu được nhựa có độ bền chống rạn nứt do ứng suất và độ bền nóng chảy được cải thiện.

US 6,716,936 B1 mô tả quy trình sản xuất copolyme polyetylen hai hình thái. Thiết bị phản ứng thứ hai được vận hành trong điều kiện polyme hoá polyetylen nghèo hydro bằng cách đưa trực tiếp dòng huyền phù đặc polyetylen từ thiết bị phản ứng thứ nhất đến hệ thống loại bỏ hydro. Quy trình polyme hoá trong cả thiết bị phản ứng thứ nhất

lần thứ hai được vận hành ở điểm bọt bằng cách sử dụng propan hoặc isobutan làm dung môi nhẹ. Quy trình này là thích hợp để tạo polyetylen hai hình thái đối với nhựa có trọng lượng phân tử cao có độ đồng nhất cao.

US 6,291,601 B1 mô tả quy trình sản xuất copolyme hai hình thái với polyetylen có trọng lượng phân tử tương đối cao. Chất xúc tác hydro hoá được đưa vào thiết bị phản ứng thứ hai để tiêu thụ khí hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất bằng cách chuyển hóa hydro thành etan dẫn đến nồng độ hydro trong thiết bị phản ứng thứ hai thấp. Với việc sử dụng quy trình này, chi phí cho việc tiêu thụ nguyên liệu thô của cả hydro lẫn etylen đều tăng do sự chuyển hóa của các chất khí không phản ứng.

US 2003/0191251 A1 đề cập đến quy trình loại bỏ hydro còn sót lại ra khỏi huyền phù đặc polyme bằng cách sử dụng hai thùng làm bay hơi nhanh đặt giữa các thiết bị phản ứng ghép tầng mà sử dụng dung môi nhẹ làm chất pha loãng. Cần phải bổ sung dung môi vào cửa ra của thùng làm bay hơi nhanh thứ nhất để ngăn ngừa sự tắc bom vận chuyển huyền phù đặc. Hơn thế nữa, cần phải làm ấm dung môi bổ sung trước khi chuyển huyền phù đặc này vào thùng làm bay hơi nhanh tiếp theo.

EP 1 655 334 A1 đề cập đến quy trình tạo ra polyme etylen đa hình thái mà được tạo ra trong quy trình nhiều giai đoạn với chất xúc tác Ziegler-Natta trên cơ sở $MgCl_2$. Các giai đoạn polyme hoá được thực hiện theo trình tự sau để trước tiên thu được polyme có trọng lượng phân tử siêu cao, tiếp đó thu được polyme có trọng lượng phân tử thấp, và cuối cùng thu được polyme có trọng lượng phân tử cao ở bước cuối. Chất xúc tác polyme hoá được nạp vào bước tiền polyme hóa để tạo ra phân đoạn có trọng lượng phân tử siêu cao.

WO 2013/144328 mô tả hỗn hợp gồm polyetylen đa hình thái có tỷ trọng cao mà được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác Ziegler-Natta dùng trong các ứng dụng đúc. Phân đoạn nhỏ chứa polyetylen siêu cao với lượng nhỏ hơn 15% khối lượng được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ ba.

US 2009/0105422 A1 mô tả quy trình sản xuất polyetylen đa hình thái. Quy trình polyme hoá này được thực hiện trong ba thiết bị phản ứng ghép tầng, trong đó trọng lượng phân tử của polyme trong mỗi thiết bị phản ứng này được kiểm soát bởi sự có mặt của hydro. Sau đó, nồng độ của hydro trong mỗi thiết bị phản ứng được giảm bằng cách tạo ra nồng độ hydro cao nhất trong thiết bị phản ứng thứ nhất và nồng độ hydro thấp nhất trong thiết bị phản ứng thứ ba.

WO 2013/113797 mô tả quy trình sản xuất polyetylen bao gồm ba bước chính liên tiếp để polyme hóa etylen và ít nhất một α -olefin khác để lần lượt thu được polyetylen với

polyme etylen có trọng lượng phân tử thấp hơn, polyme etylen có trọng lượng phân tử cao hơn thứ nhất, và polyme etylen có trọng lượng phân tử cao hơn thứ hai theo trình tự từ thiết bị phản ứng thứ nhất, thiết bị phản ứng thứ hai và thiết bị phản ứng thứ ba.

Mặc dù nhiều quy trình sản xuất polyetylen đa hình thái là đã biết và đã được mô tả, nhưng vẫn cần phát triển các quy trình polyme hoá đa hình thái mới, đặc biệt là nhằm cải thiện thêm các tính chất cơ học của hỗn hợp polyetylen.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất hệ thống thiết bị phản ứng và quy trình sản xuất polyetylen đa hình thái khắc phục các nhược điểm của giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể để tăng cường tính năng của thiết bị loại bỏ hydro có trong thiết bị phản ứng như vậy.

Mục đích tiếp theo của sáng chế là đề xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái khắc phục các nhược điểm của giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể hỗn hợp polyetylen đa hình thái có các tính năng cơ học được cải thiện, như chỉ số Charpy.

Polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao (UHMWPE) là polyetylen có số lượng phân tử vài triệu, thường nằm trong khoảng từ 3,5 đến 7,5 triệu. Trọng lượng phân tử cao mang lại các tính chất cơ học mỹ mãn, về độ bền mài mòn, độ bền chịu va đập, độ bền mỏi, và độ bền hoá học so với các loại nhựa kỹ thuật thông thường. Tuy nhiên, do trọng lượng phân tử cao, dẫn đến việc đóng gói các mạch vào cấu trúc tinh thể kém hiệu quả hơn khi được quan sát bởi tỷ trọng mà nhỏ hơn so với polyetylen có tỷ trọng cao (ví dụ, 0,930–0,935 g/cm³). Ngoài ra, nhược điểm lớn của UHMWPE là việc xử lý. UHMWPE không chảy ngay cả khi cao hơn nhiệt độ nóng chảy của nó, dẫn đến việc khó xử lý bằng cách ép đùn thông thường, ngoại trừ việc ép đùn bằng pittông (ram extrusion).

Đã biết polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao (UHMWPE) dùng để sản xuất tấm chất dẻo trong các ứng dụng khác nhau do các tính chất cơ học mỹ mãn như độ bền mài mòn và độ bền chịu va đập cao. Thông thường, UHMWPE là không dễ xử lý thông qua việc ép đùn thông thường. Các máy móc và quy trình sản xuất cụ thể, ví dụ, đúc ép và việc ép đùn bằng pittông nói chung là cần thiết.

Một số báo cáo đã cho rằng UHMWPE có thể cải thiện độ dai và các tính chất cơ học

của các polyme (độ bền mài mòn, độ bền chịu va đập, độ bền kéo, độ ma sát thấp và các tính chất khác) bằng cách trộn với các polyme khác như polypropylen, polycacbonat, và thường là polyetylen. Cũng đã biết rõ rằng UHMWPE tạo ra các đảo riêng biệt trong nền HDPE và do đó dẫn đến tính không đồng nhất trong hỗn hợp cuối. Khi các điều kiện hóa hợp hoặc tái ép đùn khắc nghiệt được áp dụng để cải thiện tính đồng nhất, thì mức độ thoái biến của mạch polyme xảy ra, dẫn đến việc giảm phần trọng lượng phân tử siêu cao.

Trong tài liệu WO2014/091501 A1, việc trộn HDPE và UHMWPE có thể cải thiện độ bền chịu va đập hoặc biến dạng kéo trong HDPE. Tuy nhiên, hình thái học sau khi trộn là một trong số các yếu tố chính.

Việc trộn HDPE hai hình thái và UHMWPE đã được thực hiện thành công trong WO 2015121161 A1 và EP2907843 A1. Các tài liệu này đã cho rằng các tính chất cơ học của HDPE hai hình thái được tăng lên do phân đoạn UHMWPE. Ngoài ra, việc trộn có thể được tạo ra bằng thiết bị ép đùn.

Trong EP2743305 A1, việc trộn giữa HDPE đa hình thái và UHMWPE đã được thực hiện. UHMWPE được bổ sung vào nhựa làm ống HDPE đa hình thái để cải thiện các tính chất cơ học bao gồm các đặc tính sụt lún, tuy nhiên cần phải áp đùn nhiều lần để cải thiện tính đồng nhất của hỗn hợp này.

US 2009/0163679 A1 đã mô tả quy trình sản xuất polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử siêu cao. Quá trình polyme hoá được thực hiện bằng CSTR (thiết bị phản ứng dạng thùng dạng thùng khuấy liên tục), trong đó trọng lượng phân tử của mỗi thiết bị phản ứng này được kiểm soát bởi áp suất, nhiệt độ, và hydro. Polyme etylen có trọng lượng phân tử thấp có thể thu được trong thiết bị phản ứng thứ nhất hoặc thiết bị phản ứng thứ hai. Sau đó, polyme etylen đã được tạo ra đầu tiên được chuyển trực tiếp vào thiết bị phản ứng thứ hai.

Tuy nhiên, cũng với những gì đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, vẫn cần có hỗn hợp polyetylen đa hình thái để tạo ra UHMWPE và các tấm được tạo ra bằng cách sử dụng hỗn hợp polyetylen đa hình thái để khắc phục các nhược điểm của giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể là sáng chế đề xuất hỗn hợp polyetylen có tỷ trọng cao dùng để sản xuất

tấm có các tính năng được cải thiện về độ bền chịu va đập Charpy và độ bền mài mòn với tính đồng nhất và khả năng xử lý được cải thiện.

Do đó, mục đích tiếp theo của sáng chế là đề xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái để tạo ra tấm và tấm được tạo ra bằng cách này khắc phục các nhược điểm của giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể khắc phục các nhược điểm như được nêu trên đây.

Theo sáng chế, mục đích này đạt được bởi các đối tượng như được nêu trong các điểm yêu cầu bảo hộ độc lập. Sáng chế theo các phương án được ưu tiên là như được nêu trong các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc.

Trước hết, mục đích của sáng chế đạt được bằng hệ thống thiết bị phản ứng dùng cho quy trình polyme hoá polyetylen đa hình thái bao gồm:

- (a) thiết bị phản ứng thứ nhất;
- (b) thiết bị loại bỏ hydro được bố trí giữa thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai có ít nhất một thùng nối với thiết bị giảm áp, tốt hơn là được chọn từ bơm chân không, máy nén, quạt gió, máy phun hoặc tổ hợp của chúng, thiết bị giảm áp này cho phép điều chỉnh áp suất vận hành đến áp suất nằm trong khoảng 100 – 200 kPa (áp suất tương đối - abs);
- (c) thiết bị phản ứng thứ hai; và
- (d) thiết bị phản ứng thứ ba.

Tốt hơn là, thiết bị giảm áp này cho phép điều chỉnh áp suất vận hành trong thiết bị loại bỏ hydro đến suất nằm trong khoảng 103 – 145 kPa (áp suất tương đối - abs), tốt hơn là nằm trong khoảng 104 -130 kPa (áp suất tương đối - abs), tốt nhất là nằm trong khoảng 105-115 kPa (áp suất tương đối - abs).

Tốt hơn là, thiết bị loại bỏ hydro còn có cột cất để tách hydro và dung dịch pha loãng.

Mục đích của sáng chế còn đạt được bằng quy trình sản xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái trong hệ thống thiết bị phản ứng theo sáng chế bao gồm các bước (theo trình tự này):

- (a) polyme hóa etylen trong môi trường hydrocacbon trơ trong thiết bị phản ứng thứ nhất với sự có mặt của hệ chất xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và hydro với lượng nằm trong khoảng 0,1-95% mol tính theo tổng lượng khí có mặt trong pha hơi trong thiết bị phản ứng thứ nhất để lần lượt thu được

polyetylen có trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 20.000 đến 90.000 g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 90.000 đến 150.000 g/mol trong đó polyetylen có trọng lượng phân tử thấp, polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình, có tỷ trọng ít nhất là 0,965 g/cm³, và polyetylen có trọng lượng phân tử thấp có MI2 nằm trong khoảng từ 10 đến 1.000 g/10 phút và polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình có MI2 nằm trong khoảng từ 0,1 tới 10 g/10 phút;

(b) loại bỏ hydro trong thiết bị loại bỏ hydro với lượng nằm trong khoảng từ 98,0 đến 99,8% khối lượng có trong hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất ở áp suất nằm trong khoảng 103-145 kPa (áp suất tương đối - abs) và chuyển hỗn hợp còn lại thu được vào thiết bị phản ứng thứ hai;

(c) polyme hóa etylen và tùy ý comonome α -olefin trong thiết bị phản ứng thứ hai với sự có mặt của hệ chất xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và với sự có mặt của hydro với lượng thu được ở bước (b) để thu được polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000 g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất dưới dạng polyme đồng nhất hoặc copolyme có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000 g/mol và chuyển hỗn hợp thu được vào thiết bị phản ứng thứ ba; và

(d) polyme hóa etylen, và tùy ý comonome α -olefin trong thiết bị phản ứng thứ ba với sự có mặt của hệ chất xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và hydro, trong đó lượng hydro trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng 0,1-70% mol, tốt hơn là 0,1-60% mol tính theo tổng lượng khí có mặt trong pha hơi trong thiết bị phản ứng thứ ba hoặc tùy ý hầu như không có hydro để thu được polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000 g/mol hoặc copolyme polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000 g/mol.

Thuật ngữ “hầu như không có mặt” có nghĩa là hydro chỉ có trong thiết bị phản ứng

thứ ba với lượng mà không thể tránh được bởi phương tiện kỹ thuật.

Hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và thực hiện bước loại bỏ hydro trong thiết bị loại bỏ hydro chứa tất cả các thành phần rắn và lỏng thu được trong thiết bị phản ứng thứ nhất, cụ thể là polyetylen có trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình. Hơn thế nữa, hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất được làm bão hòa bằng hydro bất kể lượng hydro dùng trong thiết bị phản ứng thứ nhất.

Tốt hơn là, thực hiện việc loại bỏ hydro với lượng nằm trong khoảng từ 98,0 đến 99,8% khối lượng, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 98,0 đến 99,5 % khối lượng, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 98,0 đến 99,1% khối lượng.

Tốt hơn là, α -comonome có mặt trong thiết bị phản ứng thứ hai và/hoặc trong thiết bị phản ứng thứ ba được chọn từ 1-buten và/hoặc 1-hexen.

Tốt hơn là, áp suất vận hành trong thiết bị loại bỏ hydro nằm trong khoảng 103-145kPa (áp suất tương đối - abs), tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 104-130 kPa (áp suất tương đối - abs), tốt nhất là nằm trong khoảng 105-115 kPa (áp suất tương đối - abs).

Trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) của polyetylen có trọng lượng phân tử thấp, hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình, polyetylen có trọng lượng phân tử cao và polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao được mô tả trong bản mô tả này lần lượt nằm trong khoảng 20.000-90.000 g/mol (thấp), lớn hơn 90.000-150.000 g/mol (trung bình), hơn 150.000-1.000.000 g/mol (cao) và lớn hơn 1.000.000-5.000.000 g/mol (siêu cao).

Sau cùng, mục đích của sáng chế đạt được bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái thu được bằng quy trình theo sáng chế, gồm:

(A) 30-65 phần khối lượng, tốt hơn là 30-50 phần khối lượng, tốt nhất là 30-40 phần khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 20.000 đến 90.000 g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 90.000 đến 150.000 g/mol;

(B) 5-40 phần khối lượng, tốt hơn là 10-35 phần khối lượng, tốt nhất là 15-35 phần khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất có trọng lượng phân

tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000g/mol; và

(C) 10-60 phần khối lượng, tốt hơn là 15-60 phần khối lượng, tốt nhất là 20-60 phần khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000 g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000 g/mol

Tốt hơn là, độ bền chịu va đập Charpy ở nhiệt độ 23°C của hỗn hợp polyetylen đa hình thái ít nhất là 70 kJ/m², tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70 đến 120 kJ/m², tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 78 đến 90 kJ/m² đo được theo ISO179.

Tốt hơn là, MI_{21} của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nhỏ hơn 3,0 g/10 phút, tốt hơn là nhỏ hơn 2,0 g/10 phút

Tốt hơn nữa là, polyetylen đa hình thái có MI_{21} nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,5 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 g/ 10 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 g/10 phút.

Tốt hơn là, polyetylen đa hình thái có độ bền mài mòn nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,6% và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,3%, đo được theo ASTM D 4060.

Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có thể có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 80.000 đến 5.000.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 300.000 đến 5.000.000 g/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 500.000 đến 3.000.000 g/mol, đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Hơn thế nữa, tốt hơn là hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 5.000 đến 100.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 8.000 đến 100.000 g/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10.000 đến 80.000 g/mol đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình Z nằm

trong khoảng từ 700.000 đến 10.000.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2.000.000 đến 10.000.000 g/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3.000.000 đến 8.000.000 g/mol, đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,930 đến 0,965 g/cm³ đo được theo ASTM D 1505 và/hoặc độ nhớt thực nằm trong khoảng từ 1 đến 30 dl/g và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 25 dl/g được đo theo ASTM D 2515.

Sau cùng, mục đích của sáng chế đạt được bằng tấm làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, trong đó tấm này có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng, ví dụ, làm lớp lót, hồ sơ, máy móc hoặc bộ phận công nghiệp.

Tốt nhất là, tấm này thu được bằng cách đúc ép và/hoặc ép đùn và/hoặc đúc áp lực.

Trong hệ thống thiết bị phản ứng theo các phương án được ưu tiên của sáng chế, quy trình theo sáng chế và hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, thuật ngữ “bao gồm” cũng có nghĩa là “chứa”.

Về tấm theo sáng chế, sẽ tốt hơn nếu tấm này về cơ bản được làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, tức là tấm này chứa các thành phần tiếp theo chỉ với lượng mà không ảnh hưởng đến các tính năng của tấm bao gồm độ bền chịu va đập, độ bền mài mòn, và khả năng xử lý. Tốt nhất là, tấm này làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế.

Theo các phương án được ưu tiên, thuật ngữ “phần khối lượng” cũng có nghĩa là “phần trăm trọng lượng”.

Các phương án nêu trên là các phương án được ưu tiên để thu được các tính chất cơ học được cải thiện hơn nữa của hỗn hợp polyetylen đa hình thái thu được và tấm được tạo ra từ nó. Các kết quả tốt nhất đạt được bằng cách kết hợp hai hoặc nhiều phương án được ưu tiên nêu trên. Tương tự, các phương án nêu trên là các phương án được ưu tiên hoặc được ưu tiên nhất để thu được sự cải thiện tốt nhất về các tính chất cơ học.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng hệ thống thiết bị phản ứng theo sáng chế để tạo ra hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế bằng quy trình theo sáng chế cho phép tạo ra tấm theo sáng chế nhờ sử dụng hỗn hợp theo

sáng chế là có ưu điểm vượt trội so với các tấm trong các giải pháp kỹ thuật đã biết. Cụ thể, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, tấm có thể được tạo ra có độ bền chịu va đập cao và độ bền mài mòn cao, tính đồng nhất cao và khả năng xử lý cao.

Sáng chế đề cập đến hệ thống thiết bị phản ứng dùng cho quy trình polyme hoá polyetylen đa hình thái. Hệ thống này bao gồm thiết bị phản ứng thứ nhất, thiết bị phản ứng thứ hai, thiết bị phản ứng thứ ba và thiết bị loại bỏ hydro đặt giữa thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai.

Polyetylen nghèo hydro từ thiết bị phản ứng thứ nhất tác động đến quá trình polyme hoá polyetylen có trọng lượng phân tử cao trong các thiết bị phản ứng tiếp theo. Cụ thể, trọng lượng phân tử cao dẫn đến các tính chất cơ học được cải thiện của polyetylen có lợi đối với việc ứng dụng sản phẩm khác nhau bao gồm đúc phun, đúc thổi và ép đùn. Chất xúc tác dùng để sản xuất nhựa polyetylen đa hình thái theo sáng chế được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta, chất xúc tác một vị trí bao gồm chất xúc tác metanloxe-bazơ và chất xúc tác không metanloxe-bazơ hoặc chất xúc tác trên cơ sở crom được sử dụng, tốt hơn là chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc chất xúc tác một vị trí. Thông thường, chất xúc tác này được sử dụng cùng với các chất đồng xúc tác mà đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Tốt hơn, nếu hydrocacbon trơ là hydrocacbon béo bao gồm hexan, isohexan, heptan, isobutan. Tốt hơn là, hexan (được ưu tiên nhất là n-hexan) được sử dụng. Chất xúc tác phối hợp, etylen, hydro và tùy ý α -olefin comonome được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Sau đó, toàn bộ sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất được chuyển đến thiết bị loại bỏ hydro để loại bỏ 98,0-99,8% khối lượng hydro, khí không phản ứng và một số chất dễ bay hơi trước khi được nạp vào thiết bị phản ứng thứ hai để tiếp tục quá trình polyme hoá. Polyetylen thu được từ thiết bị phản ứng thứ hai là polyetylen hai hình thái mà là hỗn hợp của sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai. Sau đó, polyetylen hai hình thái này được nạp vào thiết bị phản ứng thứ ba để tiếp tục quá trình polyme hoá. Polyetylen đa hình thái (ba hình thái) cuối thu được từ thiết bị phản ứng thứ ba là hỗn hợp của các polyme thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất, thứ hai và thứ ba.

Quá trình polyme hoá trong thiết bị phản ứng thứ nhất, thứ hai và thứ ba được thực hiện trong các điều kiện xử lý khác nhau. Các điều kiện này có thể là sự thay đổi về nồng độ của etylen và hydro trong pha hơi, nhiệt độ hoặc lượng comonome nạp vào mỗi thiết bị phản ứng. Các điều kiện thích hợp để thu được polyme đồng nhất hoặc

copolymer tương ứng có các tính chất mong muốn, cụ thể là có trọng lượng phân tử mong muốn, đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể dựa vào sự hiểu biết chung của mình để lựa chọn các điều kiện tương ứng trên cơ sở đó. Kết quả là, polyetylen thu được trong mỗi thiết bị phản ứng có trọng lượng phân tử khác nhau.

Tốt hơn là, polyetylen có trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen trọng lượng phân tử trung bình được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất, trong khi polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao lần lượt được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai và thứ ba.

Thuật ngữ thiết bị phản ứng thứ nhất được dùng để chỉ giai đoạn mà trong đó polyetylen có trọng lượng phân tử thấp (LMW) hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình (MMW) được tạo ra. Thuật ngữ thiết bị phản ứng thứ hai được dùng để chỉ giai đoạn mà trong đó polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao thứ nhất (HMW1) được tạo ra. Thuật ngữ thiết bị phản ứng thứ ba được dùng để chỉ giai đoạn mà trong đó polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao thứ hai (HMW2) được tạo ra.

Thuật ngữ LMW được dùng để chỉ polymer polyetylen có trọng lượng phân tử thấp đã được polymer hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng 20.000-90.000 g/mol.

Thuật ngữ MMW được dùng để chỉ polymer polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình đã được polymer hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 90.000 đến 150.000 g/mol.

Thuật ngữ HMW1 được dùng để chỉ polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao polymer đã được polymer hóa trong thiết bị phản ứng thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 150.000 đến 5.000.000 g/mol.

Thuật ngữ HMW2 được dùng để chỉ polymer polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao đã được polymer hóa trong thiết bị phản ứng thứ ba có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 150.000 đến 5.000.000 g/mol.

LMW hoặc MMW được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất không có comonomer để thu được polymer đồng nhất.

Để thu được polyetylen có các tính chất được cải thiện của sáng chế, etylen được polymer hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất không có comonomer để thu được polyetylen LMW hoặc polyetylen MMW có tỷ trọng cao với tỷ trọng $>0,965 \text{ g/cm}^3$ và

MI2 nằm trong khoảng 10-1000 g/10 phút đối với LMW và nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 g/10 phút đối với MMW. Để thu được tỷ trọng và MI đích trong thiết bị phản ứng thứ nhất, các điều kiện polyme hoá được kiểm soát và điều chỉnh. Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong khoảng 70-90°C, tốt hơn là nằm trong khoảng 80-85°C. Hydro được nạp vào thiết bị phản ứng thứ nhất để kiểm soát trọng lượng phân tử của polyetylen. Tỷ lệ mol giữa hydro và etylen trong pha hơi có thể được thay đổi tùy thuộc vào MI đích. Tuy nhiên, khoảng tỷ lệ mol được ưu tiên nằm trong khoảng 0,01-8,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 0,01-6,0. Thiết bị phản ứng thứ nhất được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 250 đến 900 kPa, tốt hơn là ở áp suất nằm trong khoảng 400-850 kPa. Lượng hydro có mặt trong pha hơi của thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong khoảng 0,01-95% mol, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,01-90% mol.

Trước khi được nạp vào thiết bị phản ứng thứ hai, huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất chứa polyetylen LMW hoặc MMW, tốt hơn là trong hexan được chuyển đến thiết bị loại bỏ hydro mà có thể có thùng làm bay hơi nhanh nối với thiết bị giảm áp, tốt hơn là bao gồm một hoặc tổ hợp của bơm chân không, máy nén, quạt gió và máy phun, nơi mà áp suất trong thùng làm bay hơi nhanh được giảm sao cho chất dễ bay hơi, khí không phản ứng, và hydro được loại bỏ khỏi dòng huyền phù đặc. Áp suất vận hành của thiết bị loại bỏ hydro thông thường nằm trong khoảng 103-145 kPa (áp suất tương đối - abs), tốt hơn là nằm trong khoảng 104-130 kPa (áp suất tương đối - abs), trong đó 98,0-99,8% khối lượng hydro có thể được loại bỏ, tốt hơn là 98,0-99,5% khối lượng, và tốt nhất là 98,0-99,1 % khối lượng hydro có thể được loại bỏ.

Theo sáng chế, khi 98,0-99,8% khối lượng hydro được loại bỏ và quá trình polyme hoá diễn ra trong điều kiện hàm lượng hydro như vậy, polyme có trọng lượng phân tử rất cao có thể thu được bằng phương pháp này và độ bền chịu va đập Charpy và Mô đun uốn được cải thiện. Điều bất ngờ là đã phát hiện ra rằng khi quá trình vận hành nằm ngoài khoảng 98,0-99,8% khối lượng hydro được loại bỏ, thì có thể không quan sát được hiệu quả của sáng chế trong việc thu được polyme có trọng lượng phân tử rất cao và cải thiện độ bền chịu va đập Charpy và Mô đun uốn như trong khoảng trị số nêu trên. Hiệu quả này là rõ rệt hơn trong khoảng trị số được ưu tiên nêu trên.

Các điều kiện polyme hoá của thiết bị phản ứng thứ hai khác đáng kể so với các điều kiện polyme hoá của thiết bị phản ứng thứ nhất. Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ hai nằm trong khoảng 65-90°C, tốt hơn là nằm trong khoảng 68-80°C. Tỷ lệ mol giữa hydro và etylen không được kiểm soát trong thiết bị phản ứng này do hydro không được nạp vào thiết bị phản ứng thứ hai. Hydro trong thiết bị phản ứng thứ hai là hydro

còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất mà vẫn có trong dòng huyền phù đặc sau khi được làm bay hơi nhanh trong thiết bị loại bỏ hydro. Áp suất polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ hai nằm trong khoảng 100-3000 kPa, tốt hơn là nằm trong khoảng 150-900 kPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 150-400 kPa.

Mức độ loại bỏ hydro là kết quả so sánh giữa lượng hydro có mặt trong hỗn hợp huyền phù đặc trước khi và sau khi đi qua thiết bị loại bỏ hydro. Việc tính toán mức độ loại bỏ hydro được thực hiện bằng cách đo thành phần khí trong the thiết bị phản ứng thứ nhất và thứ hai bằng sắc ký khí.

Sau khi lượng hydro đáng kể được loại bỏ để đạt được nồng độ theo sáng chế, huyền phù đặc từ thiết bị loại bỏ hydro được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ hai để tiếp tục quá trình polyme hoá. Trong thiết bị phản ứng này, etylen có thể được polyme hóa có hoặc không có comonome α -olefin để tạo ra polyetylen HMW1 với sự có mặt của polyetylen LMW hoặc polyetylen MMW thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất. Comome α -olefin là hữu ích đối với quá trình copolyme hoá bao gồm C4-12, tốt hơn là 1-buten và 1-hexen.

Sau khi polyme hoá trong thiết bị phản ứng thứ hai, huyền phù đặc thu được được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ ba để tiếp tục quá trình polyme hoá.

HMW2 được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ ba bằng cách copolyme hóa etylen tùy ý với comonome α -olefin với sự có mặt của LMW hoặc MMW và HWM1 thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và thứ hai. Comonome α -olefin là hữu ích cho quá trình copolyme hoá bao gồm C4-12, tốt hơn là 1-buten và 1-hexen.

Để thu được tỷ trọng đích và MI đích trong thiết bị phản ứng thứ ba, các điều kiện polyme hoá được kiểm soát và điều chỉnh. Tuy nhiên, các điều kiện polyme hoá của thiết bị phản ứng thứ ba khác đáng kể so với thiết bị phản ứng thứ nhất và thứ hai. Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng 68-90°C tốt hơn là nằm trong khoảng 68-80°C. Hydro được nạp vào thiết bị phản ứng thứ ba để kiểm soát trọng lượng phân tử của polyetylen. Áp suất polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng 150-900 kPa, tốt hơn là nằm trong khoảng 150-600 kPa, và được kiểm soát bằng cách bổ sung khí trơ như nitơ.

Lượng LMW hoặc MMW có mặt trong hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế nằm trong khoảng 30-65 phần khối lượng. HMW1 có mặt trong polyetylen theo sáng chế nằm trong khoảng 5-40 phần khối lượng và HMW2 có mặt trong polyetylen theo sáng chế nằm trong khoảng 10-60 phần khối lượng. Có thể $HMW1 > HMW2$ hoặc $HMW1 < HMW2$ tùy thuộc vào các điều kiện polyme hoá được sử dụng.

Hỗn hợp polyetylen đa hình thái (chảy tự do) thành phẩm thu được bằng cách tách hexan ra khỏi huyền phù đặc xả ra từ thiết bị phản ứng thứ ba.

Bột polyetylen thu được có thể được sử dụng trực tiếp hoặc sau đó có thể được trộn với các chất chống oxy hoá và tùy ý các chất phụ gia trước khi được ép đùn và được tạo hạt thành các viên.

Định nghĩa và các phương pháp đo

MI₂, MI₅, MI₂₁: Chỉ số dòng nóng chảy (MI) của polyetylen đo được theo ASTM D 1238 và được biểu thị bằng g/10 phút mà xác định khả năng chảy của polyme trong điều kiện thử nghiệm ở nhiệt độ 190°C lần lượt với tải trọng 2,16 kg (MI₂), 5 kg (MFR₅) và 21,6 kg (MFR₂₁).

Tỷ trọng: Tỷ trọng polyetylen được xác định bằng cách quan sát mức độ mà viên tròn chìm trong ống gradien dưới dạng cột chất lỏng, so với các chuẩn tỷ trọng đã biết. Phương pháp này xác định chất dẻo ở dạng rắn sau khi ủ ở nhiệt độ 120°C theo tiêu chuẩn ASTM D 1505.

Trọng lượng phân tử và chỉ số đa phân tán (PDI): Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w), trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) và trọng lượng phân tử trung bình Z (M_z) tính theo g/mol được phân tích bằng sắc ký thẩm gel (GPC). Chỉ số đa phân tán được tính bằng M_w/M_n. Khoảng 8 mg mẫu được hòa tan trong 8ml 1,2,4-triclobenzen ở nhiệt độ 160°C trong thời gian 90 phút. Sau đó dung dịch mẫu, 200 µl, được phun vào GPC nhiệt độ cao với IR5, bộ dò hồng ngoại (Polymer Char, Spain) với tốc độ chảy 0,5 mL/phút ở nhiệt độ 145°C trong cột và 160°C trong bộ dò. Dữ liệu này được xử lý bằng phần mềm GPC One®, Polymer Char, Spain.

Độ nhớt thực (IV): Phương pháp thử nghiệm bao gồm việc xác định độ nhớt của dung dịch loãng của polyetylen ở nhiệt độ 135°C hoặc của polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao (UHMWPE) ở nhiệt độ 150°C. Dung dịch polyme này được tạo ra bằng cách hoà tan polyme trong Decalin với chất làm ổn định (Irganox 1010 hoặc tương đương) với lượng 0,2% khối lượng/thể tích. Các chi tiết được đưa ra để xác định IV là theo tiêu chuẩn ASTM D2515. Trọng lượng phân tử đo được bằng nhớt kế (MV) có thể được tính toán trên cơ sở độ nhớt thực như được thể hiện trong phương trình sau:

$$M_v = 5,37 \times 1,04(IV)^{1,37}$$

trong đó M_v là trọng lượng phân tử đo được bằng nhớt kế, η là độ nhớt thực (dl/g).

Hàm lượng comonome: Hàm lượng comonome được xác định bằng ^{13}C -NMR có độ phân giải cao. Phổ ^{13}C -NMR được ghi lại trên thiết bị Bruker 500 MHz ASCENDTM với đầu dò lạnh sâu dài 10mm. TCB được sử dụng làm dung môi chính với tác nhân khóa là TCE- d_2 với tỷ lệ thể tích 4:1. Thử nghiệm NMR được tiến hành ở nhiệt độ 120°C , và cổng nghịch đảo ^{13}C (zgig) của chương trình xung với góc xung 90° được sử dụng. Thời gian trễ (D1) được thiết lập ở 10 giây để phục hồi toàn bộ vòng quay.

Độ kết tinh: Độ kết tinh thường được sử dụng để xác định đặc điểm bằng phương pháp đo nhiệt lượng quét vi sai (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) theo tiêu chuẩn ASTM D 3418. Các mẫu được xác định bằng nhiệt độ pic và entalpy, cũng như mức độ kết tinh (%) được tính toán từ vùng pic.

Chỉ số giảm nhớt do trượt (SHI): Chỉ số này được thể hiện dưới dạng mức độ phân bố trọng lượng phân tử của chất liệu. Phương pháp đo phổ biến là đo độ nhớt ở nhiệt độ 190°C bằng lưu biến kế động bằng cách sử dụng đĩa có đường kính 25mm và khoảng cách hình học của tấm là 1 mm. SHI(5/100) được tính bằng độ nhớt ở tốc độ dịch chuyển không đổi ở 5 1/giây và 100 1/giây. Nói chung, các chất liệu có SHI(5/100) cao có nghĩa là khả năng chảy của chất liệu là tốt hơn.

Độ nhớt ở tần số góc 5 [1/giây] và 100 [1/giây] (η_5 và η_{100}): Các thông số lưu biến được xác định bằng cách sử dụng lưu biến kế ứng suất có kiểm soát model MCR-301 từ Anton-Paar. Hình dạng này là dạng Đĩa-Đĩa có đường kính 25mm khi khoảng cách đo là 1mm. Việc dịch chuyển dao động được thực hiện ở tần số góc (ω) 0,01-100 rad/giây ở nhiệt độ 190°C trong môi trường nitơ. Việc chuẩn bị mẫu được thực hiện để luân chuyển đĩa 25 mm bằng cách đúc ép ở nhiệt độ 190°C . Độ nhớt ở nhiệt độ 0,01 [1/giây] (η_5 và η_{100}) thu được từ độ nhớt phức ở tốc độ dịch chuyển cụ thể là 0,01 [1/giây].

Độ bền chịu va đập Charpy: Mẫu thử nghiệm được ép theo tiêu chuẩn ISO 293 được tạo ra. độ bền chịu va đập Charpy được xác định theo tiêu chuẩn ISO179 ở nhiệt độ 23°C và được biểu thị bằng đơn vị kJ/m^2 .

Mô đun uốn: Mẫu thử nghiệm được ép theo tiêu chuẩn ISO 1872-2 được tạo ra và được thực hiện thử nghiệm theo tiêu chuẩn ISO 178. Các thử nghiệm uốn được thực hiện bằng cách sử dụng máy thử nghiệm vạn năng được trang bị bộ kẹp uốn ba điểm.

Độ bền mài mòn: Việc chuẩn bị mẫu thử nghiệm được thực hiện trên cơ sở ISO 293 với kích thước mẫu 100 mm x 100 mm x 7 mm. Thử nghiệm mài mòn được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D4060. Đầu bóng được chọn là CS17 và tần số chu kỳ là 1000 vòng. Phần trăm tổn hao khối lượng (%L) của mẫu được xác định theo phương trình dưới đây:

$$\%L = (A - B)/A * 100$$

trong đó A là khối lượng của mẫu thử nghiệm trước khi mài mòn, g, và B là khối lượng của mẫu thử nghiệm sau khi mài mòn, g.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ về hỗn hợp

Việc sản xuất polyetylen có tỷ trọng trung bình hoặc cao được thực hiện trong ba thiết bị phản ứng được bố trí nối tiếp nhau. Etylen, hydro, hexan, chất xúc tác và TEA (trietyl nhôm) chất đồng xúc tác được cấp vào thiết bị phản ứng thứ nhất với lượng được thể hiện trong Bảng 1. Chất xúc tác Ziegler-Natta có bán trên thị trường được sử dụng. Ví dụ, việc sản xuất chất xúc tác thích hợp được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Hungari số 0800771r. Quá trình polyme hoá trong thiết bị phản ứng thứ nhất được thực hiện để tạo ra polyetylen có trọng lượng phân tử thấp hoặc trung bình. Sau đó, tất cả polyme đã được polyme hóa ở dạng huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất được chuyển đến thiết bị loại bỏ hydro để loại bỏ khí không phản ứng và một số hexan ra khỏi polyme. Áp suất vận hành trong thiết bị loại bỏ hydro được thay đổi nằm trong khoảng từ 100 đến 115 kPa (áp suất tương đối - abs), nơi mà hydro còn sót lại được loại bỏ hơn 98 % khối lượng nhưng không hơn 99,8 % khối lượng từ hexan trước khi chuyển đến thiết bị phản ứng polyme hoá thứ hai. Một số hexan, etylen và/hoặc comonome mới được cấp vào thiết bị phản ứng thứ hai để tạo ra polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất (HMW1). Tất cả polyme đã được hóa polyme từ thiết bị phản ứng thứ hai được cấp vào thiết bị phản ứng thứ ba mà tạo ra polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai (HMW2). Etylen, comonome, hexan và/hoặc hydro được cấp vào thiết bị phản ứng thứ ba.

Ví dụ so sánh 1 (CE1)

Polyme đồng nhất được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất để thu được phần có trọng lượng phân tử thấp trước khi chuyển polyme này đến thiết bị loại bỏ hydro. Hỗn hợp chất phản ứng được đưa vào thiết bị loại bỏ hydro để tách hỗn hợp không phản

ứng ra khỏi polyme này. Hydro còn sót lại được loại bỏ 97,6% khối lượng khi thiết bị loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất 150 kPa. Sau đó, polyme có trọng lượng phân tử thấp này được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ hai để tạo ra polyme thứ nhất có trọng lượng phân tử cao. Cuối cùng, polyme được tạo ra từ thiết bị phản ứng thứ hai được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ ba để tạo ra polyme có trọng lượng phân tử cao thứ hai. Trong thiết bị phản ứng thứ ba, quá trình copolyme hoá được thực hiện bằng cách cấp 1-buten làm comonome.

Ví dụ 1 (E1)

Ví dụ 1 được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ so sánh 1, chỉ khác là thiết bị loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất 115 kPa. Phần hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ 98,0% khối lượng. Các tính chất đặc trưng của các polyme đa hình thái này được thể hiện trong Bảng 2. Có thể thấy rằng sự cải thiện cân bằng độ cứng-tác động được quan sát khi giá trị phần trăm của phần hydro còn sót lại được loại bỏ được tăng lên so với trong Ví dụ so sánh 1.

Ví dụ 2 (E2)

Ví dụ 2 được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ so sánh 1 chỉ khác là thiết bị loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất 105 kPa. Phần hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ đến mức 99,1% khối lượng. Việc vận hành của thiết bị loại bỏ hydro dưới áp suất này dẫn đến sự mở rộng khoảng tính chất của polyme. Như thấy được trong bảng 2, tốc độ chảy của hỗn hợp nóng chảy cuối của E2 là thấp hơn tốc độ chảy của hỗn hợp nóng chảy cuối của CE1, dẫn đến sự cải thiện độ bền chịu va đập Charpy trong khi vẫn duy trì được mô đun uốn.

Ví dụ so sánh 2 (CE2)

Ví dụ so sánh 2 được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ so sánh 1 chỉ khác là thiết bị loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất 102 kPa. Phần hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ đến mức 99,9% khối lượng. Việc vận hành của thiết bị loại bỏ hydro dưới áp suất này dẫn đến sự mở rộng khoảng tính chất của polyme. Như thấy được trong bảng 2, tốc độ chảy của hỗn hợp nóng chảy cuối và tỷ trọng của CE2 là khá giống với tốc độ chảy của hỗn hợp nóng chảy và tỷ trọng cuối của E2. Sự suy giảm độ bền chịu va đập Charpy được thể hiện trong CE2 so với E2.

Ví dụ so sánh 3 (CE3)

Polyme đồng nhất được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất để thu được phân có trọng lượng phân tử thấp trước khi chuyển polyme vào thiết bị loại bỏ hydro. Hỗn hợp

chất phản ứng được đưa vào thiết bị loại bỏ hydro để tách hỗn hợp không phản ứng ra khỏi polyme này. Phần hydro còn sót lại được loại bỏ đến mức 97,9% khối lượng khi thiết bị loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất 150 kPa. Sau đó, polyme có trọng lượng phân tử thấp được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ hai để tạo ra polyme có trọng lượng phân tử cao thứ nhất. Trong thiết bị phản ứng thứ hai, quá trình copolyme hoá được thực hiện bằng cách cấp 1-buten làm comonome. Sau cùng, copolyme hai hình thái tại chỗ từ thiết bị phản ứng thứ hai được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ ba để tạo ra phần copolyme có trọng lượng phân tử cao thứ hai. Các tính chất đặc trưng của các polyme đa hình thái này được thể hiện trên Bảng 2. Sự cải thiện đáng kể về độ bền chịu va đập Charpy ở nhiệt độ trong phòng có thể thu được bằng cách làm giảm tỷ trọng của polyme thành phẩm khi co-polyme được tạo ra trong cả thiết bị phản ứng thứ hai lẫn thứ ba.

Ví dụ 3 (E3)

Ví dụ 3 được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ so sánh 3 chỉ khác là thiết bị loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất 105 kPa. Phần hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ đến mức 98,8% khối lượng. Polyme thu được bởi quy trình vận hành này có tốc độ chảy của hỗn hợp nóng chảy là 0,195 g/10 phút (mức nạp 5kg) thấp hơn giá trị thu được từ CE3. Như thấy được trong bảng 2, có sự cải thiện về cân bằng độ cứng-tác động khi giá trị phần trăm của phần hydro còn sót lại được loại bỏ tăng so với trong Ví dụ so sánh 3.

Ví dụ 4 (E4)

Polyme đồng nhất được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất để thu được phần có trọng lượng phân tử trung bình trước khi chuyển polyme này vào thiết bị loại bỏ hydro. Thiết bị loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất 105 kPa (áp suất tương đối - abs) để tách hỗn hợp không phản ứng ra khỏi polyme này. Phần hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ đến mức 98,9% khối lượng. Sau đó, trọng lượng phân tử trung bình polyme được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ hai để tạo ra polyme có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất. Sau cùng, được tạo ra polyme từ thiết bị phản ứng thứ hai được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ ba để tạo ra polyme có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai. Thiết bị phản ứng thứ hai và thứ ba được vận hành trong điều kiện quy trình polyme hoá polyetylen nghèo hydro.

Ví dụ so sánh 4 (CE4)

Polyme đồng nhất được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất để thu được phần có trọng lượng phân tử thấp trước khi chuyển polyme này vào thiết bị loại bỏ hydro. Hỗn

hợp chất phản ứng được đưa vào thiết bị loại bỏ hydro để tách hỗn hợp không phản ứng ra khỏi polyme này. Hydro còn sót lại được loại bỏ 97,6% khối lượng khi thiết bị loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất 150 kPa (áp suất tương đối - abs). Sau đó, polyme có trọng lượng phân tử thấp được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ hai để tạo ra polyme có trọng lượng phân tử cao thứ nhất. Cuối cùng, polyme được tạo ra từ thiết bị phản ứng thứ hai được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ ba để tạo ra polyme có trọng lượng phân tử cao thứ hai. Trong thiết bị phản ứng thứ ba, quá trình copolyme hoá được thực hiện bằng cách cấp 1-buten làm comonome. Như thấy được trong bảng 2 và 3, tốc độ chảy của hỗn hợp nóng chảy cuối của CE4 là khá giống với tốc độ chảy của hỗn hợp nóng chảy cuối của E5. Sự suy giảm độ bền chịu va đập Charpy và mô đun uốn được thể hiện trong CE4 so với E5, thậm chí nó đã cho thấy tỷ trọng E5 thấp hơn.

Ví dụ 5 (E5)

Ví dụ 5 được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ so sánh 4 chỉ khác là thiết bị loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất 115 kPa (áp suất tương đối - abs). Phần hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ đến mức 98,5% khối lượng. Polyme thu được bằng quy trình vận hành này có tốc độ chảy của hỗn hợp nóng chảy là 48 g/10 phút (mức nạp 5kg) thấp hơn giá trị thu được từ CE3. Như thấy được trong bảng 2, có sự cải thiện về cân bằng độ cứng-tác động khi giá trị phần trăm của phần hydro còn sót lại được loại bỏ tăng so với trong Ví dụ so sánh 4.

Ví dụ 6 (E6)

Ví dụ 6 được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 4 chỉ khác là việc cấp comonome trong polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ ba. Polyme được sản xuất bằng quy trình này dẫn đến sự cải thiện mỹ mãn về độ bền chịu va đập Charpy trong khi vẫn duy trì được mô đun uốn. Như được thể hiện trong bảng 2, Ví dụ theo sáng chế 6 với IV là 23 dl/g đã cho thấy độ bền chịu va đập cao (một va đập có khía nhưng không đứt) và mô đun uốn so với các mẫu so sánh, tuy nhiên, chỉ số dòng nóng chảy là không thể đo được do độ nhớt cao và Mw cao.

Bảng 1

	CE1	E1	E2	CE2	CE3	E3	E4	CE4	E5	E6
W _A , %	55	55	55	55	45	45	30	50	50	30
W _B , %	20	20	20	20	25	25	30	10	10	30
W _C , %	25	25	25	25	30	30	40	40	40	40
Thiết bị phản ứng thứ nhất										
Loại polyme hóa	Homo	Homo	Homo	Homo	Homo	Homo	Homo	Homo	Homo	Homo
Nhiệt độ, °C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Áp suất tổng, kPa	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Etylen, g	1100,72	1100,70	1,100,86	1100,74	900,30	900,30	540,50	725,21	725,57	485,70
Hydro, g	1,62	1,62	1,55	1,55	2,97	2,99	1,34	1,13	1,13	1,23
Thiết bị loại bỏ hydro										
Áp suất, kPa (áp suất tương đối - abs)	150	115	105	102	150	105	105	150	115	105
Mức độ loại bỏ hydro, %	97,6	98,0	99,1	99,9	97,9	98,8	98,9	97,7	98,5	98,3
Thiết bị phản ứng thứ hai										
Loại polyme hóa	Homo	Homo	Homo	Homo	Copo	Copo	Homo	Copo	Copo	Homo
Nhiệt độ, °C	70	70	70	70	70	70	70	80	80	70
Áp suất tổng, kPa	250	250	250	250	250	250	400	300	300	400
Etylen, g	400,52	400,81	400,35	400,06	500,17	500,31	540,36	145,35	145,21	485,78
Hydro, g	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-buten, g	0	0	0	0	18,84	18,91	0	8	8	0
Thiết bị phản ứng thứ ba										
Loại polyme hóa	Copo	Copo	Copo	Copo	Copo	Copo	Homo	Copo	Copo	Copo
Nhiệt độ, °C	70	70	70	70	70	70	80	80	80	70
Áp suất tổng, kPa	400	400	400	400	400	400	600	600	600	600
Etylen, g	500,74	500,11	500,30	500,63	600,02	601,19	720,60	580,53	580,46	647,54
Hydro, g	0	0,001	0,001	0,001	0	0,001	0	0,59	1,37	0
1-buten, g	35,05	30,01	30,03	30,04	60,01	60,04	0	27	27	20,60

W_A là giá trị phần trăm trọng lượng của polyme trong thiết bị phản ứng thứ nhất

W_B là giá trị phần trăm trọng lượng của polyme trong thiết bị phản ứng thứ hai

W_C là giá trị phần trăm trọng lượng của polyme trong thiết bị phản ứng thứ ba

Bảng 2

	CE1	E1	E2	CE2	CE3	E3	E4	CE4	E5	E6
Bột										
MI ₅ , g/10 phút	0,474	0,372	0,240	0,242	0,275	0,200	-	54,80	48,07	NA
MI ₂₁ , g/10 phút	13,83	10,80	7,38	7,23	6,40	4,81	0,145	641	653	NA
Tỷ trọng, g/cm ³	0,9565	0,9578	0,9555	0,9567	0,9441	0,9438	0,9534	0,9606	0,9590	0,9409
IV, dl/g	-	-	-	-	-	-	9,00	1,07	1,06	23
Mw	276413	244279	291295	319487	252160	306468	868813	77334	91752	1269336
Mn	8877	8724	8843	8472	8016	7637	24107	5400	6035	23450
Mz	2788607	2370678	3401041	4135007	1638224	2643953	5112060	667276	1027956	5262195
PDI	31	28	33	38	31	40	36	14	15	54,13
Viên tròn										
MI ₅ , g/10 phút	0,436	0,410	0,232	0,199	0,298	0,195	-	60,62	55,47	-
MI ₂₁ , g/10 phút	14,46	11,68	7,876	6,696	7,485	4,604	-	713,1	752,2	-
Tỷ trọng, g/cm ³	0,9577	0,9574	0,9568	0,9566	0,9442	0,9440	-	0,9608	0,9594	-
IV, dl/g	2,97	3,03	3,52	3,64	3,12	3,37	9,00	1,0	1,1	23
Mức độ kết tinh, %	64,70	67,24	64,78	66,16	57,49	54,05	68,23	69,52	65,64	58,20
Charpy, 23°C, kJ/m ²	23,5	29,9	35,3	30,5	47,9	50,9	84,4	1,5	1,8	85,41
mô đun uốn, MPa	1130	1210	1123	1123	727	785	1109	1147	1196	890

Ví dụ về tấm

Để tạo ra tấm theo sáng chế từ các hỗn hợp nêu trên, đã phát hiện ra rằng một khoảng nhỏ của hỗn hợp polyetylen đa hình thái có thể thu được bằng cách sử dụng hệ thống thiết bị phản ứng theo sáng chế là đặc biệt được ưu tiên. Chi tiết, các hỗn hợp thích hợp để tạo ra tấm theo sáng chế là như được mô tả dưới đây và có các đặc tính sau. Các ví dụ so sánh sau được dùng để chỉ các hỗn hợp liên quan đến tấm.

Các ví dụ theo sáng chế và các ví dụ so sánh được tạo ra theo các điều kiện xử lý được giải thích trong bảng 3. Hầu hết các mẫu UHMWPE được tạo ra theo cách để cho phép cải thiện quá trình xử lý hỗn hợp nóng chảy mà có thể so sánh với polyetylen thông thường. Ban đầu, nó được thể hiện qua khả năng đo chỉ số dòng nóng chảy, MI₂₁. Sau đó, các hỗn hợp này được tạo thành tấm và các đặc tính của chúng được xác định trong bảng 4.

Ví dụ theo sáng chế 4 (E4)

Ví dụ theo sáng chế 4 (E4) được tạo ra theo quy trình theo sáng chế để tạo ra hỗn hợp polyetylen đa hình thái như được thể hiện trong bảng 3. Bột UHMWPE với IV là 9,0 dl/g thu được mà không có comonome được sử dụng trong hỗn hợp này.

Ví dụ theo sáng chế 6 (E6)

Ví dụ theo sáng chế 6 (E6) được tạo ra theo quy trình theo sáng chế để tạo ra hỗn hợp polyetylen đa hình thái như được thể hiện trong bảng 3. Bột UHMWPE với IV là 23 dl/g thu được với comonome 1-buten được sử dụng trong polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ ba.

Ví dụ theo sáng chế 7 (E7)

Ví dụ theo sáng chế 7 (E7) được tạo ra theo quy trình theo sáng chế để tạo ra hỗn hợp polyetylen đa hình thái như được thể hiện trong bảng 3. Bột UHMWPE với IV là 8,4 dl/g thu được với comonome 1-buten được sử dụng trong polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ ba.

Ví dụ so sánh 5 (CE5)

Polyme đồng nhất đơn hình thái được tạo ra trong thiết bị phản ứng để thu được polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao như được thể hiện trong bảng 3. Bột UHMWPE với IV là 5,2 dl/g thu được từ quá trình polyme hoá.

Ví dụ so sánh 6 (CE6)

Ví dụ so sánh 6 (CE6) là hỗn hợp của homo-polyetylen với UHMWPE thương phẩm loại SLL 6 series. Bột homo-polyetylen với MI_2 là 26,2 g/10 phút và IV là 1,5 dl/g được trộn với bột UHMWPE với MI_{21} không thể đo được và IV là 20,3 bằng thiết bị ép đùn một trục vít với hỗn hợp 70 phần khối lượng homo-polyetylen và 30 phần khối lượng UHMWPE. Biên dạng nhiệt độ của thiết bị ép đùn một trục vít được bố trí nằm trong khoảng từ 210°C đến 240°C từ thùng đến khuôn. Hỗn hợp này được ép đùn và được tạo thành các viên với IV có thể thu được là 5,65 dl/g.

Bảng 3: Các điều kiện polyme hóa đối với các ví dụ theo sáng chế E4, E6, E7 và ví dụ so sánh CE5

	E4	E6	E7	CE5
W _A , %	30	30	30	100
MI ₂ (W _A)	4	0,8	2,6	-
W _B , %	30	30	30	-
W _C , %	40	40	40	-
Thiết bị phản ứng thứ nhất				
Loại polyme hóa	Homo	Homo	Homo	Homo
Nhiệt độ, °C	80	80	80	80
Áp suất tổng, kPa	800	800	800	800
Áp suất, kPa (áp suất tương đối - abs)	105	105	105	-
Mức độ loại bỏ hydro, %	98,9	98,3	99	-
Thiết bị phản ứng thứ hai				
Loại polyme hóa	Homo	Homo	Homo	-
Nhiệt độ, °C	70	70	70	-
Áp suất tổng, kPa	400	400	400	-
Thiết bị phản ứng thứ ba				
Loại polyme hóa	Homo	Copo	Copo	-
Nhiệt độ, °C	80	70	80	-
Áp suất tổng, kPa	600	600	600	-

Bảng 4: Các đặc tính của hỗn hợp polyetylen

	E4	E6	E7	CE5	CE6
IV, dl/g	9,0	23	8,43	5,2	5,65
Hàm lượng buten, %mol	-	0,17	0,44	-	-
M _v	1089648,75	3940410,08	996226,44	513923,96	575811,93
M _w	868813,00	1269336,00	614568,00	651275,00	592864,00
M _n	24107,00	23450,00	25544,00	72637,00	10990,00
PDI	36,04	54,13	24,06	8,97	53,95
M _z	5112060,00	5262195,00	3466884,00	3145020,00	5579410,00
MI ₂₁ , g/10 phút	0,145	n/a	0,30	0,14	1,134
Tỷ trọng, g/cm ³	0,9534	n/a	0,9472	0,9482	0,9631
T _m , °C	134	131,02	132	134	132
T _c , °C	120	117,76	119	121	120
%X	68,23	58,2	59,39	65,38	82,3
Độ bền chịu va	84,4	85,41	83,59	75,42	5,65

đập Charpy 23C, kJ/m ²					
Độ bền mài mòn (%khối lượng loss)	0,1883	0,0100	0,1109	0,4058	0,0347
Eta (5) Pa.s	96725,76	98108,45	68870,71	98086,31	14758,06
Eta (100) Pa.s	9037,70	7630,77	7239,28	10239,12	2063,89
SHI (5/100)	10,70	12,86	9,51	9,58	7,15

Các ví dụ theo sáng chế E4 và E7 đã tạo ra cải thiện đáng kể về các tính chất cơ học, bao gồm độ bền chịu va đập Charpy và độ bền mài mòn so với các ví dụ so sánh CE5 và CE6. Cả hai đặc tính này đều được tăng cường nhờ phần trọng lượng phân tử siêu cao trong hỗn hợp polyetylen đa hình thái khi được quan sát dưới dạng hàm Mw, và Mz phụ thuộc vào E4 và E7, thậm chí với MI₂₁ cao hơn khi so với của CE5. Độ bền mài mòn thậm chí tốt hơn khi comonome 1-buten được áp dụng cho các hỗn hợp này. Ví dụ so sánh CE6 có độ bền chịu va đập rất thấp. Điều này có thể bị ảnh hưởng bởi tính không đồng nhất của hỗn hợp này.

Các mẫu có thể được đo bằng thiết bị MI để xác định MI₂₁. Cần lưu ý rằng các ví dụ theo sáng chế E4 và E7 có mức IV cao hơn nhiều. Khả năng xử lý nóng chảy còn được xác định bởi độ nhớt phức, η_5 và η_{100} và chỉ số giảm nhớt do trượt, SHI (5/100). Độ nhớt nóng chảy thấp hơn được thấy trong Ví dụ theo sáng chế E4 và E7 so với CE5. Trị số SHI cao hơn cũng được quan sát thấy trong các ví dụ theo sáng chế E4 đã cho biết việc xử lý nóng chảy dễ hơn.

Khi so với mẫu theo sáng chế CE5, cần lưu ý rằng mẫu theo sáng chế E6 có IV, Mw, và Mz cao hơn, mà phản ánh về độ bền mài mòn và độ bền chịu va đập Charpy tốt hơn. Điều quan trọng là cần phải lưu ý rằng MI₂₁ là không thể đo được trong trường hợp E6, tuy nhiên, độ nhớt nóng chảy của E6 có thể so sánh được với CE5 thậm chí khi nó có trọng lượng phân tử cao hơn. Ngoài ra, SHI cao hơn có thể được quan sát trong E6 mà cho biết tính năng xử lý nóng chảy cao hơn.

Các hỗn hợp polyetylen đa hình thái cụ thể đã mang lại các đặc tính ưu việt của tấm, cụ thể là các tính chất cơ học và khả năng xử lý.

Các dấu hiệu đã được bộc lộ trong phần mô tả trên đây và trong các điểm yêu cầu bảo hộ có thể, cả dưới dạng riêng rẽ lẫn dưới dạng kết hợp bất kỳ, là phần nội dung giúp hiểu rõ sáng chế ở các dạng khác nhau của nó.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái thu được bởi quy trình sản xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái trong hệ thống thiết bị phản ứng dùng cho quy trình polyme hoá polyetylen đa hình thái bao gồm, trong đó hệ thống thiết bị phản ứng này bao gồm:

(a) thiết bị phản ứng thứ nhất;

(b) thiết bị loại bỏ hydro được bố trí giữa thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai có ít nhất một thùng nối với thiết bị giảm áp, tốt hơn là được chọn từ bơm chân không, máy nén, quạt gió, máy phun hoặc tổ hợp của chúng, thiết bị giảm áp này cho phép điều chỉnh áp suất, vận hành đến áp suất nằm trong khoảng 100 – 200 kPa (áp suất tương đối - abs);

(c) thiết bị phản ứng thứ hai; và

(d) thiết bị phản ứng thứ ba;

quy trình này bao gồm các bước:

(i) polyme hóa etylen trong môi trường hydrocacbon trơ trong thiết bị phản ứng thứ nhất với sự có mặt của hệ chất xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và hydro với lượng nằm trong khoảng 0,1-95% mol tính theo tổng lượng khí có mặt trong pha hơi trong thiết bị phản ứng thứ nhất để thu được polyetylen có trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 20.000 đến 90.000 g/mol, có tỷ trọng $> 0,965 \text{ g/cm}^3$ và MI_2 nằm trong khoảng từ 1 đến 1.000 g/10 phút hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 90.000 đến 150.000 g/mol, có tỷ trọng $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ và MI_2 nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 g/10 phút;

(ii) loại bỏ hydro trong thiết bị loại bỏ hydro với lượng nằm trong khoảng từ 98,0 đến 99,8% khối lượng có trong hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất ở áp suất nằm trong khoảng 103-145 kPa (áp suất tương đối - abs) và chuyển hỗn hợp còn lại thu được vào thiết bị phản ứng thứ hai;

(iii) polyme hóa etylen và tùy ý comonome α -olefin trong thiết bị phản ứng thứ hai với sự có mặt của hệ chất xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và với sự có mặt của hydro với lượng thu được ở bước (b) để thu được polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối

nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất dưới dạng polyme đồng nhất hoặc copolyme có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000g/mol dưới dạng homopolyme hoặc copolyme và chuyển hỗn hợp thu được vào thiết bị phản ứng thứ ba; và

(iv) polyme hóa etylen, và tùy ý comonome α -olefin trong thiết bị phản ứng thứ ba với sự có mặt của hệ chất xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và hydro, trong đó lượng hydro trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng 0,1-70% mol, tốt hơn là 0,1-60% mol tính theo tổng lượng khí có mặt trong pha hơi trong thiết bị phản ứng thứ ba hoặc tùy ý hầu như không có hydro để thu được polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai copolyme có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000g/mol;

hỗn hợp polyetylen đa hình thái này bao gồm:

(A) 30-65 phần trăm trọng lượng, tốt hơn là 30-50 phần trăm trọng lượng, tốt nhất là 30-40 phần trăm trọng lượng của polyetylen có trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình;

(B) 5-40 phần trăm trọng lượng, tốt hơn là 10-35 phần trăm trọng lượng, tốt nhất là 15-35 phần trăm trọng lượng của polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất; và

(C) 10-60 phần trăm trọng lượng, tốt hơn là 15-60 phần trăm trọng lượng, tốt nhất là 20-60 phần trăm trọng lượng của polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai

trong đó MI_{21} của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5,00, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2,00, được xác định bằng ASTM D1238C, và độ bền chịu va đập Charpy ở nhiệt độ 23°C của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 70 đến 120 kJ/m², được đo bằng ISO179.

2. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó thiết bị giảm áp cho phép để điều chỉnh áp suất vận hành trong thiết bị loại bỏ hydro đến áp suất nằm trong khoảng 103-145 kPa (abs), tốt hơn là nằm trong khoảng 104-130 kPa (abs), tốt nhất là nằm trong khoảng 105-115 kPa (abs).
3. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thiết bị loại bỏ hydro còn có cột cắt để tách hydro và dung dịch pha loãng.
4. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó việc loại bỏ là loại bỏ 98,0-99,8% trọng lượng hydro, tốt hơn là 98,0-99,5% trọng lượng hydro, và tốt nhất là 98,0-99,1 % trọng lượng hydro.
5. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó áp suất vận hành trong thiết bị loại bỏ hydro nằm trong khoảng 103-145kPa(abs), tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 104-130kPa (abs), và tốt nhất là nằm trong khoảng 105-115 kPa (abs).
6. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyetylen đa hình thái có độ bền mài mòn nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,6%, được đo theo tiêu chuẩn ASTM D 4060.
7. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 300.000 đến 5.000.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 500.000 đến 3.000.000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.
8. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 8.000 đến 100.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10.000 đến 80.000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.
9. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình Z nằm trong khoảng từ 2.000.000 đến 10.000.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3.000.000 đến 8.000.000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

10. Hỗn hợp polyetylen theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,930 đến 0,965 g/cm³ đo được theo ASTM D 1505 và/hoặc độ nhớt thực nằm trong khoảng từ 4 đến 30 dl/g được đo theo ASTM D 2515.

11. Tấm làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.