



(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)



1-0038146

(51)¹⁹ C08F 2/00; C08F 2/01; C08L 23/06;
C08F 2/18; C08L 23/04; B01J 19/00;
C08F 2/12

(13) B

(21) 1-2019-04466

(22) 07/09/2017

(62) 1-2019-00825

(86) PCT/EP2017/072477 07/09/2017

(87) WO2018/046604 15/03/2018

(30) 16188318.6 12/09/2016 EP

(45) 25/01/2024 430

(43) 25/10/2019 379A

(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) TIYAPIBOONCHAIYA, Piyawan (TH); SAMPHAWAMONTRI, Patcharin (TH); KLOMKAMOL, Warachad (TH).

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

(54) HỖN HỢP POLYETYLEN ĐA HÌNH THÁI

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp polyetylen đa hình thái thu được từ quy trình sản xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái trong hệ thống thiết bị phản ứng theo sáng chế 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 xúc tác;

(ii) loại bỏ hydro trong thiết bị loại bỏ;

(iii) polyme hóa etylen và tùy ý comonome α -olefin có 4 đến 12 nguyên tử C trong thiết bị phản ứng thứ hai với sự có mặt của hệ xúc tác, để thu được polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất dưới dạng polyme đồng nhất 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 xúc tác, để thu được polyme đồng nhất hoặc copolyme của polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai; Ngoài ra, sáng chế còn mô tả hệ thống thiết bị phản ứng dùng cho quy trình polyme hóa polyetylen đa hình thái này.

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 và hỗn hợp polyetylen đa hình thái thu được từ quy trình 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 tính chất 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 tính chất 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 tính chất 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, trong đó 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 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 lẫn thứ hai được vận hành ở điểm bọt bằng cách sử dụng propan hoặc isobutan làm dung môi nhẹ. Quy trình này 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 được 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 bơm 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 chứa 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 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.

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

Theo sáng chế, mục đích này đạt được bởi các đối tượng như được nêu 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 thiết bị phản ứng thứ nhất và 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 cho phép điều chỉnh áp suất vận hành đến áp suất nằm trong khoảng 100 – 200 kPa (abs);
- (d) thiết bị phản ứng thứ hai; và
- (e) thiết bị phản ứng thứ ba.

Tốt hơn là, thiết bị giảm áp cho phép điều chỉnh áp suất vận hành trong thiết bị loại bỏ hydro đến 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).

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 (theo trình tự này) các bước:

- (a) polyme hóa etylen trong môi trường hydrocacbon trơ trong thiết bị phản ứng thứ nhất với sự có mặt của hệ 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 hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình;
- (b) loại bỏ trong thiết bị loại bỏ hydro từ 98,0 đến 99,8% khối lượng hydro 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 (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 có 4 đến 12 nguyên tử C trong thiết bị phản ứng thứ hai với sự có mặt của hệ 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 hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất dưới dạng polyme đồng nhất hoặc copolyme 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 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 nằm trong khoảng 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 polyme đồng nhất hoặc copolyme của polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai.

Mô tả chi tiết sáng chế

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 các phương tiện kỹ thuật.

Hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và được 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 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 được sử dụng trong thiết bị phản ứng thứ nhất.

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

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

Tốt hơn là, bước (a) tạo ra polyetylen có trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình, bước (c) tạo ra polyetylen có trọng lượng phân tử polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao, và bước (d) tạo ra polyetylen có trọng lượng phân tử polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao, với điều kiện chỉ một trong số các bước (c) và (d) tạo ra polyetylen có trọng lượng phân tử cao và các bước còn lại trong số các bước (c) và (d) tạo ra siêu-polyetylen có trọng lượng phân tử cao.

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) 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), hơn 90.000-150.000 g/mol (trung bình), hơn 150.000-1.000.000 g/mol (cao) và 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, chứa:

(A) 30-65 phần khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử thấp hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình;

(B) 5-40 phần khối lượng 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 khối lượng copolyme của polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai.

Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có trọng lượng phân tử trung bình khối từ 80.000 to 5.000.000 g/mol, tốt hơn là 150.000 to 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 5.000 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 700.000 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 theo ASTM D 1505 và/hoặc chỉ số nóng chảy MI₅ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 60 g/10 phút, và/hoặc MI₂₁ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 800 g/10 phút và/hoặc độ nhớt thực nằm trong khoảng 1,0 đến 30, tốt hơn là nằm trong khoảng 1,5 đến 30 đo được theo ISO1628-3.

Theo các phương án được ưu tiên của hệ thống thiết bị phản ứng theo 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”.

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 cải thiện hơn nữa của hỗn hợp polyetylen đa hình thái thu được. Các kết quả tốt nhất đạt được bằng cách kết hợp hai hoặc nhiều các 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.

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 được đặt giữa thiết bị phản ứng thiết bị phản ứng thứ nhất và 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 cải thiện của polyetylen có lợi cho 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. Chất xúc tác thường được sử dụng cùng với các chất đồng xúc tác mà đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Tốt hơn là 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 hóa. Polyetylen thu được từ thiết bị phản ứng thứ hai là polyetylen hai hình thái mà là sự kết hợp của sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và của 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 hóa. 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 hóa 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 được nạp vào mỗi thiết bị phản ứng. Các điều kiện thích hợp để thu được polyme đồng nhất hoặc copolyme 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 này. 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 được tạo ra lần lượt 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 ở 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 ở 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 ở đó polyetylen có trọng lượng phân tử cao hoặc siêu cao thứ hai (HMW2) được tạo ra.

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

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

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

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

LMW hoặc MMW được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất với sự không có mặt của comonome để thu được polyme đồng nhất.

Để thu được polyetylen có các tính chất cải thiện theo sáng chế, etylen được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất với sự không có mặt của comonome để thu được polyetylen LMW hoặc MMW có tỷ trọng cao với tỷ trọng $\geq 0,965$ g/cm³ 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. 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 được 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 (abs), tốt hơn là nằm trong khoảng 104-130 kPa (abs), trong đó 98,0-99,8% khối lượng hydro có thể được loại bỏ, tốt hơn là 98,0-99,5% khối lượng.

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 va đập Charpy và Mô đun uốn được cải thiện. Bất ngờ 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 va đập Charpy và Mô đun uốn như trong khoảng giá trị nêu trên. Hiệu quả này là rõ rệt hơn trong khoảng giá trị 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 cấp 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 trong dòng huyền phù đặc sau khi được làm bay hơi nhanh ở 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 từ 150-400 kPa và được kiểm soát bằng cách bổ sung khí trơ như nitơ.

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 MMW thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất. Comonome α -olefin hữu ích cho 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 với tùy ý 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 C_{4-12} , 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 là 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.

MI₅ và MI₂₁: chỉ số 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 5 kg và 21,6 kg.

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 toán 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 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 HDPE ở nhiệt độ 135°C hoặc của 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.

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.

Độ bền va đập Charpy: Độ bền va đập Charpy được xác định theo ISO179 ở nhiệt độ 23°C được biểu thị bằng đơn vị kJ/m².

Mô đun uốn: Mẫu vật được chuẩn bị và được thực hiện thử nghiệm theo ISO178. Các thử nghiệm uốn được thực hiện bằng cách sử dụng máy thử nghiệm vạn năng được trang bị bộ kẹp uốn cong ba điểm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

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 (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 phân 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 (abs). 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 (abs). 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 (abs). 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 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 (abs). 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 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 phần 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 (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. 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 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 (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. Polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao có thể xử lý tại chỗ được tạo ra bởi quy trình vận hành này dẫn đến sự cải thiện mỹ mãn về độ bền và đập Charpy trong khi vẫn duy trì được mô đun uốn. Đã biết rằng UHMWPE thông thường với IV rất cao là không thể đo được MI_{21} . Ví dụ E4 với IV là 9 dl/g cho thấy khả năng chảy của hỗn hợp nóng chảy tốt hơn so với trong các giải pháp kỹ thuật đã biết.

Ví dụ so sánh 4 (CE4)

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 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 (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 và 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 (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 mẫn về độ bền 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 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 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	1,100,7 2	1,100, 70	1,100, 86	1,100, 74	900,30	900,30	540,50	725,2 1	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 (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	145,3 5	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	70	70	80	80	70
Áp suất tổng, kPa	400	400	400	400	400	400	400	400	600	600	600
Etylen, g	500,74	500,11	500,30	500,63	600,02	601,19	720,60	580,5 3	580,46	647,54	
Hyđro, 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	276,413	244,279	291,295	319,487	252,160	306,468	868,813	77,334	91,752	1,269,336
Mn	8,877	8,724	8,843	8,472	8,016	7,637	24,107	5,400	6,035	23,450
Mz	2,788,607	2,370,678	3,401,041	4,135,007	1,638,224	2,643,953	5,112,060	667,276	1,027,956	5,262,195
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	,		1,123	1,123	727	785	1,109	1,147	1,196	890

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 từ 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, 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 cho phép điều chỉnh áp suất vận hành đến áp suất nằm trong khoảng 100 - 200 kPa (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 xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và hydro với lượng nằm trong khoảng 0,1-95% mol đối với 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 (M_w) 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 (M_w) nằm trong khoảng từ lớn hơn 90.000 đến 150.000 g/mol; trong đó polyetylen có trọng lượng phân tử thấp, và polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình, có tỷ trọng $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$, và polyetylen có trọng lượng phân tử thấp có trị số MI2 nằm trong khoảng từ 10 đến 1.000 g/10 phút và polyetylen có trọng lượng phân tử trung bình có trị số MI2 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 hydro 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 (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 có 4 đến 12 nguyên tử C trong thiết bị phản ứng thứ hai với sự có mặt của hệ 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 lớn hơn 150.000 đến 1.000.000 g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 1.000.000 đến 5.000.000 g/mol dưới dạng polyme đồng nhất 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 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 1-70% mol, tốt hơn là 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 mặt của 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 lớn hơn 150.000 đến 1.000.000 g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai dưới dạng polyme đồng nhất hoặc copolyme có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 1.000.000 đến 5.000.000 g/mol;

hỗn hợp polyetylen đa hình thái này bao gồm;

(A) 30 đến 65% 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 lớn hơn 90.000 đến 150.000 g/mol;

(B) 5 đến 40% khối lượng polyetylen có trọng lượng phân tử cao thứ nhất có trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ lớn hơn 150.000 đến 1.000.000 g/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 lớn hơn 1.000.000 đến 5.000.000 g/mol; và

(C) 10 đến 60% 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 lớn hơn 150.000 đến 1.000.000 g/mol hoặc polyetylen có trọng lượng phân tử siêu cao thứ hai ở dạng copolyme có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ lớn hơn 1.000.000 đến 5.000.000 g/mol.

2. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó thiết bị giảm áp cho phép 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 đến 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 cất 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 98,0-99,7% hydro, tốt hơn là loại bỏ khoảng 98,0-99,5%, và tốt nhất là loại bỏ khoảng 98,0 đến 99,1%.

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 hỗn hợp polyetylen đa hình thái này có trọng lượng phân tử trung bình khối từ 80.000 đến 5.000.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150.000 đến 3.000.000 g/mol, đo được bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

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 này 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 5.000 đến 80.000 g/mol, đo được 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 này có trọng lượng phân tử trung bình Z nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 10.000.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 8.000.000 g/mol, đo được 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 này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,930 đến 0,965 g/cm³ theo ASTM D 1505 và/hoặc chỉ số nóng chảy MI_5 nằm trong khoảng từ 0,01 đến 50 g/10 phút, và/hoặc MI_{21} nằm trong khoảng từ 0,05 đến 800 g/10 phút và/hoặc độ nhớt thực nằm trong khoảng từ 1,5 đến 30, được đo theo ISO1628-3.